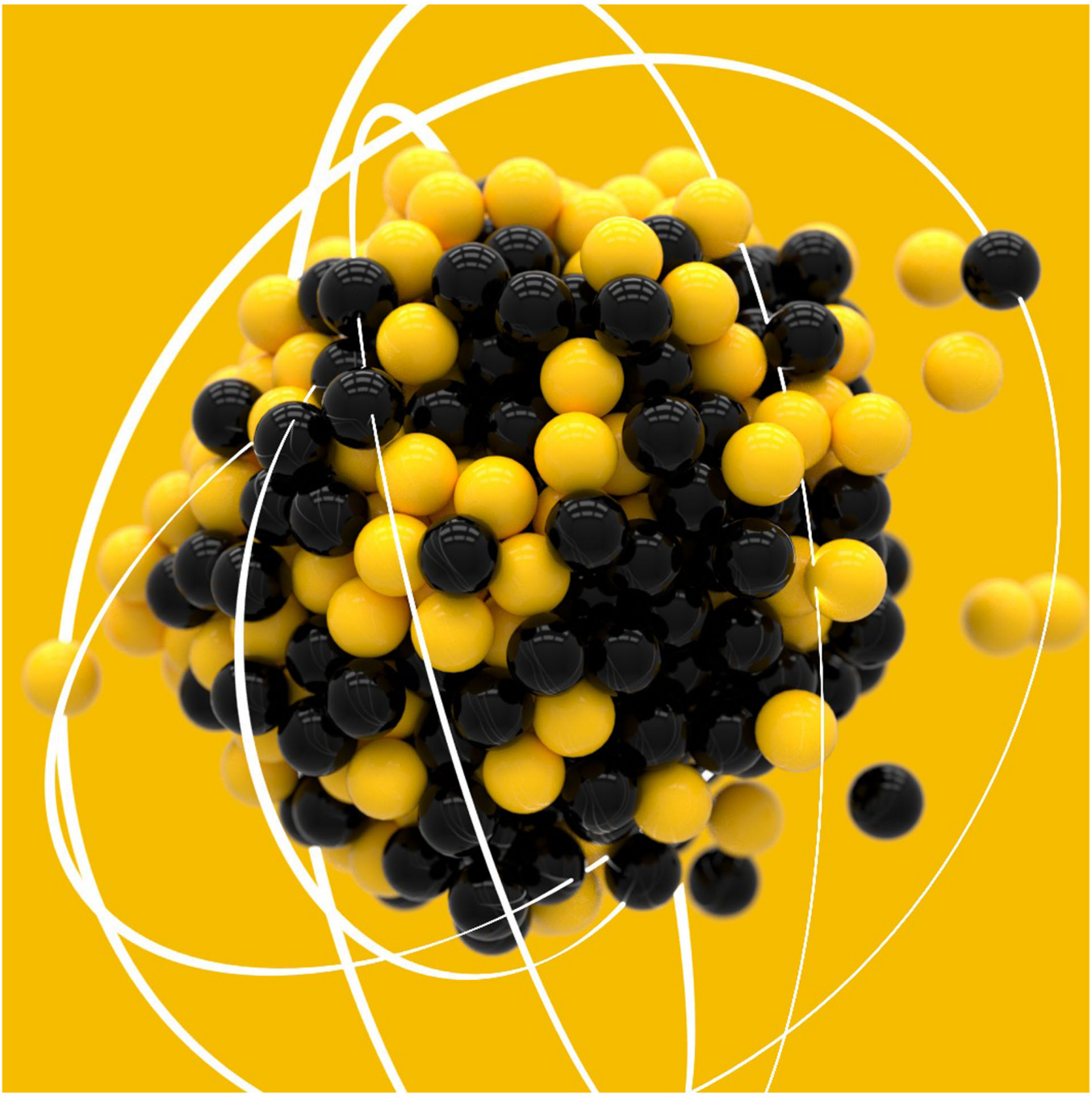
ISSN (print) 2226-4442
ISSN (online) 2658-4360



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Выпуск 16, 2024

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF THE STUDY OF
CLUSTERS, NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS

Issue 16, 2024

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF THE STUDY OF CLUSTERS, NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS

FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY IZUČENIÂ KLASTEROV, NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV

выпуск 16

ТВЕРЬ 2024

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
https://www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2024. – Вып. 16. – 1088 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442
Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2024
© Тверской государственный университет, 2024

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Самсонов Владимир Михайлович – профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», профессор, д.ф.-м.н. (главный редактор), Тверь, Россия

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», д.ф.-м.н., доцент (заместитель главного редактора, ответственный секретарь), Тверь, Россия

Алымов Михаил Иванович – директор ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова Российской академии наук», член-корреспондент Российской академии наук, профессор, д.т.н., Москва, Россия

Базулев Анатолий Николаевич – доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», к.ф.-м.н., доцент, Тверь, Россия

Байдаков Владимир Георгиевич – научный руководитель ФГБУН «Институт теплофизики УрО РАН», профессор, д.ф.-м.н., Екатеринбург, Россия

Белов Алексей Николаевич – профессор Института интегральной электроники ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», д.т.н. , Москва, Россия

Борознина Наталья Павловна – доцент, профессор кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», д.ф.-м.н., Волгоград, Россия

Бродская Елена Николаевна – ведущий научный сотрудник отдела коллоидной химии, руководитель группы «Компьютерное моделирование: структура и термодинамические свойства» Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», член-корреспондент РАН, профессор, д.ф.-м.н., Санкт-Петербург, Россия

Володин Владимир Алексеевич – ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной диагностики низкоразмерных структур для наноэлектроники ФГБУН «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН», доцент, профессор, д.ф.-м.н., Новосибирск, Россия

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», профессор, д.ф.-м.н., Абакан, Россия

Гельчинский Борис Рафаилович – руководитель отдела материаловедения ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», д.ф.-м.н., Екатеринбург, Россия

Дулесов Александр Сергеевич – профессор кафедры цифровых технологий и дизайна Инженерно-технологический института ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова», доцент, д.т.н., Абакан, Россия

Kaptay George – Doctor of Science, Vice-director of the University of Miskolc, Miskolc, Hungary

Карамурзов Барасби Сулейманович – советник Президента Российского союза ректоров, академик Российской академии образования, д.т.н., профессор, Нальчик, Россия

Коваль Николай Николаевич – главный научный сотрудик лаборатории плазменной эмиссионной электроники ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН», д.т.н., профессор, Томск, Россия

Комаров Павел Вячеславович – ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» , д.ф.-м.н., доцент, Москва, Россия

Ларин Сергей Владимирович – заместитель директора по научной работе ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», к.ф.-м.н., Санкт-Петербург, Россия

Ложкомоев Александр Сергеевич – ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией нанобиоинженерии ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», д.т.н., Томск, Россия

Мирзоев Александр Аминулаевич – главный научный сотрудник, профессор кафедры физики наноразмерных систем ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», д.ф.-м.н., Челябинск, Россия

Носков Борис Анатольевич – профессор кафедры коллоидной химии, Институт химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», д.х.н., Санкт-Петербург, Россия

Полоцкий Алексей Александрович – ведущий научный сотрудник лаборатории № 7 – теории и моделирования полимерных систем ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН», д.ф.-м.н., профессор РАН, Санкт-Петербург, Россия

Попель Петр Станиславович – профессор кафедры физики, технологии и методики обучения физике и технологии ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет», профессор, д.ф.-м.н., Екатеринбург, Россия

Ребров Евгений Викторович – Professor of Chemical Engineering, School of Engineering, University of Warwick, д.т.н., профессор, Coventry, United Kingdom

Русанов Анатолий Иванович – Академик Российской академии наук, заведующий кафедрой коллоидной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», д.х.н., Санкт-Петербург, Россия

Саравана Кумар – научный сотрудник института производственных технологий национального Тайбэйского технологического университета, Ph. D., Тайбей, Тайвань

Сехат Али Акбари – научный сотрудник кафедры материаловедения и инженерии Университета Вирджинии, Ph. D., Шарлотсвилл, США

Скворцова Зоя Николаевна – заведующая лабораторией физико-химической механики твердых тел кафедры коллоидной химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор, д.х.н., Москва, Россия

Sobczak Natalia – Doctor of Science, professor, Head of the Department of Metallurgical Processes at the Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

Старов Виктор Михайлович – Visiting professor of the department of chemical engineering Loughborough University, Professor, Dr. Sci., Loughborough, Great Britain

Страумал Борис Борисович – заведующий лабораторией поверхностей раздела в металлах ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН», д.ф.-м.н. профессор, Черноголовка, Россия

Сульман Михаил Геннадьевич – заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», профессор, д.х.н., Тверь, Россия

Тарасевич Юрий Юрьевич – заведующий лабораторией «Математическое моделирование и информационные технологии в науке и образовании» ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», профессор, д.ф.-м.н., Астрахань, Россия

Терещенко Олег Евгеньевич – заведующий лабораторией физики и технологии гетероструктур ФГБУН «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН», профессор РАН, д.ф.-м.н., Новосибирск, Россия

Углов Владимир Васильевич – заведующий кафедрой физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета Белорусского государственного университета, д.ф.-м.н., профессор, Минск, Беларусь

Хохлов Алексей Ремович – Академик Российской академии наук, профессор, заведующий Лабораторией физической химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук»; заведующий кафедрой физики полимеров и кристаллов ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», д.ф.-м.н., Москва, Россия

Цыбуля Сергей Васильевич – заведующий кафедрой физических методов исследования твердого тела ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», д.ф.-м.н., профессор, Новосибирск, Россия

Соколов Денис Николаевич – технический редактор, научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», к.ф.-м.н., Тверь, Россия

EDITORIAL BOARD

Vladimir M. Samsonov – Chief editor, Full Professor at the General Physics Department, Tver State University, Dr. Sci., Tver, Russia

Nikolay Yu. Sdobnyakov – Deputy editor, executive secretary of the Editorial Board, Associate Professor at the General Physics Department, Tver State University, Docent, Dr. Sci., Tver, Russia

Mikhail I. Alymov – Director of the Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Corresponding Member of RAS, Professor, Dr. Sci., Moscow, Russia

Anatoly N. Bazulev – Associate Professor at the General Physics Department, Tver State University, Docent, Ph. D., Tver, Russia

Vladimir G. Baidakov – Scientific advisor of the Institute of thermal physics Ural Branch of RAS, Dr. Sci., Professor, Ekaterinburg, Russia

Alexey N. Belov – Professor of the Institute of Integrated Electronics, National Research University of Electronic Technology, Dr. Sci., Professor, Moscow, Russia

Natalya P. Boroznina – Professor of the Department of Forensic Examination and Physical Materials Science of the Volgograd State University, Dr. Sci., Associate Professor, Volgograd, Russia

Elena N. Brodskaya – Principal researcher of the Department of Colloid Chemistry, Head of the Computer Modeling: structure and thermodynamic properties group of the Institute of Chemistry of the St. Petersburg State University, Dr. Sci., Professor, St. Petersburg, Russia

Vladimir A. Volodin – Leading Researcher of the Laboratory of Functional Diagnostics of Low-Dimensional Structures for Nanoelectronics, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of RAS, docent, professor, Dr. Sci., Novosibirsk, Russia

Yuri Ya. Gafner – Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University, Professor, Dr. Sci., Abakan, Russia

Boris R. Gelchinski – Head of Material Science Department, Institute of Metallurgy, Ural Division of the RAS, Dr. Sci., Ekaterinburg, Russia

Alexander S. Dulesov – Full Professor at the Department of Digital Technologies and Design of the Institute of Engineering and Technology, N.F. Katanov Khakas State University, Professor, Dr. Sci., Abakan, Russia

George Kaptay – Doctor of Science, Vice-director of the University of Miskolc, Miskolc, Hungary

Barasbi S. Karamurzov – Advisor to the President of the Russian Union of Rectors, academician of RAE, Dr. Sci., Professor, Nalchik, Russia

Nickolay N. Koval' – Chief Scientist of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics Siberian Branch of RAS, Dr. Sci., Professor, Tomsk, Russia

Pavel V. Komarov – Principal Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, Institute of Organoelement Compounds of RAS, Associate Professor, Dr. Sci., Moscow, Russia

Sergey V. Larin – Vice Director of the Institute of Macromolecular Compounds of RAS, Ph. D., St. Petersburg, Russia

Alexander S. Lozhkomoev – Leading Researcher, Head of the Laboratory of Nanobioengineering, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Dr. Sci., Tomsk, Russia

Alexander A. Mirzoev – Chief Researcher, Professor of the Department of Physics of Nanoscale Systems, South Ural State University (National Research University), Dr. Sci., Chelyabinsk, Russia

Boris A. Noskov – Professor of the Department of Colloidal Chemistry, Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Dr. Sci., St. Petersburg, Russia

Alexey A. Polotsky – Principal researcher of Laboratory No. 7 of Theory and Modeling of Polymer Systems, Institute of macromolecular compounds of RAS, Dr. Sci., St. Petersburg, Russia

Petr S. Popel – Full Professor at the Physics, Technology and Methods of Teaching Physics and Technology Department, Ural State Pedagogical University, Professor, Dr. Sci., Ekaterinburg, Russia

Evgenii V. Rebrov – Professor of Chemical Engineering, School of Engineering, University of Warwick, Dr. Sci., Professor, Coventry, U.K.

Anatoly I. Rusanov – Head of the Colloid Chemistry Department, St. Petersburg University, Academician of RAS, Professor, Dr. Sci., St. Petersburg, Russia

M. Saravana Kumar – Post Doctoral Research Associate, Graduate Institute of Manufacturing Technology, National Taipei University of Technology, Ph. D., Taipei, Taiwan

Ali Akbari Sehat – Research Associate, Materials Science and Engineering Department, University of Virginia, Ph. D., Charlottesville, USA

Zoya N. Skvortsova – Full Professor at the Colloid Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Professor, Dr. Sci., Moscow, Russia

Natalia Sobczak – Doctor of Science, professor, Head of the Department of Metallurgical Processes at the Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

Victor M. Starov – Visiting professor of the department of chemical engineering Loughborough University, Professor, Dr. Sci., Loughborough, Great Britain

Boris B. Straumal – Head of the Laboratory of Internal Boundaries in Metals, Institute of Solid State Physics of RAS, Dr. Sci., Professor, Chernogolovka, Russia

Mikhail G. Sulman – Head of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, Dr. Sci., Professor, Tver, Russia

Yuri Yu. Tarasevich – Head of the Laboratory of Mathematical Modeling and Information Technologies in Science and Education, Astrakhan State University, Professor, Dr. Sci., Astrakhan, Russia

Oleg E. Tereshchenko – Head of the Laboratory of Physics and Technology of Heterostructures, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of RAS, Professor of RAS, Dr. Sci., Novosibirsk, Russia

Vladimir V. Uglov – Chief of the Department of Solid State Physics and Nanotechnologies, Belarusian State University, Dr. Sci., Professor, Minsk, Belarus

Alexei R. Khokhlov – Head of the Laboratory for Physical Chemistry of Polymers, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Head of the polymer and crystal department of Moscow State University, Member of RAS, Dr. Sci., Professor, Moscow, Russia

Sergey V. Tsybulya – Head of the Department of Physical Methods of Solid State Research, Novosibirsk National Research State University, Dr. Sci., Professor, Novosibirsk, Russia

Denis N. Sokolov – Technical editor, Researcher, General Physics Department, Tver State University, Ph. D., Tver, Russia

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.216.2 : 537.533.35+539.26 *Оригинальная статья*

Комплексный подход к изучению фрактальных структур на поверхности железа

А.С. Антонов[1], Н.Ю. Сдобняков[1], В.А. Анофриев[1], М.С. Афанасьев[2,3], Е.М. Семенова[1], В.В. Макаев[1]

[1]*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
[2]*ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»*
119454, Россия, Москва, пр. Вернадского, 78
[3]*Фрязинский филиал ФГБУН «Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук»*
141190, Россия, Московская область, Фрязино, пл. Введенского, 1

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.007

Аннотация: Наноразмерные пленки железа различной толщины и на разных пространственных масштабах изучены с помощью двух альтернативных методов: атомно-силовой микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Выявлено, что морфология поверхности и фрактальная размерность зависят не только от толщины пленки, но и от условий осаждения, и последующей цифровой обработки. Сделан вывод о том, что поверхность имеет сильно развитый рельеф, что отвечает наличию высоких значений фрактальной размерности. Выдвинута гипотеза о том, что присутствие оксидов железа на поверхности исследуемых образцов существенно влияет на их морфологию, способствуя формированию сложного и высокоразвитого рельефа. Эти оксиды приводят к образованию структурных неоднородностей, что приводит к наблюдению на поверхности пленки агломератов с достаточно широким диапазоном значений фрактальной размерности (от 2,49 до 2,94), т.е. оксиды способствуют агрегации частиц, создавая более сложную структуру поверхности. Кроме того, метод выделения агломератов позволил фиксировать увеличение величины фрактальной размерности, что говорит об эффективности выделения и изучения отдельных сложных по структуре объектов поверхности. Таким образом, для наноразмерных пленок железа становится важным учет эффектов окисления и агломерации элементов поверхности при их анализе и выборе способа получения для выявления структур с определенным значением фрактальной размерности.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, магнетронное напыление, фрактальная размерность, пленки железа.

1. Введение

Большинство природных поверхностей, а также поверхностей, представляющих интерес для технологических применений, таких как полированные или после пескоструйной обработки характеризуются фрактальной структурой в широком диапазоне масштабов. Принято считать, что их фрактальная размерность (ФР) лежит в диапазоне значений от 2 до 3 [1], что свидетельствует о развитости объёмных структур на исследуемой области поверхности. Однако в настоящее время для

© А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, М.С. Афанасьев, Е.М. Семенова, В.В. Макаев, 2024

практического применения в устройствах микро- и наноэлектроники интерес представляют наноразмерные плёнки металлов, которые обладают уникальными свойствами, отличающимися от характеристик их макроскопических аналогов. Эти свойства открывают возможности для создания электронных устройств и приборов с требуемыми параметрами. В числе важных характеристик – морфология поверхности плёнок, включая фрактальный рельеф [2]. Морфология поверхности играет ключевую роль в анализе тонких плёнок и оценке их качества. Хотя качество рельефа поверхности обычно определяется параметрами шероховатости, сами значения этих параметров, безусловно, зависят от масштаба образца.

Интерес исследователей к оценке ФР металлических пленок может быть оценен, например, из обзора [3], в котором собраны данные за период с 1990 по 2021 годы о значениях ФР, методах получения пленок, в том числе металлических. Результатом развития технологий и методов получения тонкоплёночных структур является возможность исследовать тонкие плёнки практически любых материалов, включая металлы, сплавы, оксиды, керамику, полимеры и т.д. Несмотря на такой значительный интерес к исследованию поверхностей металлических плёнок и развитию методик для анализа их структуры, включая фрактальные [4], внимание к этим вопросам до настоящего времени было недостаточным. Наноразмерные тонкие плёнки железа с фрактальным рельефом вызывают особый научный интерес [5] и представляют собой перспективный материал для применения в микроэлектронике [6].

Проблема получения чистых металлических плёнок на диэлектрических подложках, в том числе наноразмерных железных плёнок, может быть осложнена быстрыми процессами окисления, которые могут усиливаться за счёт высокоразвитого рельефа поверхности. Морфология оксидных плёнок железа была исследована в том числе и авторами работы [7]. Было показано, что атомно-силовая микроскопия и рентгеновское рассеяние являются мощными и взаимодополняющими методами для точного изучения фрактальных параметров поверхности. Для гладких поверхностей экспериментальные значения, полученные обоими методами, вполне сопоставимы. В [8] авторами было исследовано формирование фрактальных окисных кластеров на поверхности аморфного железа. Для анализа кристаллической структуры образцы подвергались кристаллизации посредством отжига. Было выявлено, что фрактальные структуры появляются исключительно на аморфных пленках и отсутствуют на поликристаллических образцах. Предполагается [8], что на фронте кристаллизации существует жидкая переохлажденная зона между аморфной и кристаллической фазой, где кристаллическая структура

формируется в неравновесном режиме. Определена ФР окисных кластеров на аморфных пленках железа. Отмечено, что такие фрактальные кластеры случайным образом возникали на только что осажденных образцах после их извлечения из напылительной камеры, преимущественно на краю пленки, реже в ее центре. Размеры кластеров варьировались от 5 до 20 мм, а толщина их ветвей составляла от 15 до 40 мкм.

2. Постановка задачи с оценкой верификации результатов

С целью исключения возможных артефактов мы применяем альтернативные методы исследования поверхности: сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) и атомно-силовую микроскопию (АСМ). Они представляют собой два ключевых метода исследования наноразмерных поверхностей, которые имеют свои уникальные преимущества. Наиболее значительным преимуществом СТМ является его высокое разрешение, позволяющее визуализировать поверхность с атомарной точностью. Это свойство делает СТМ незаменимым инструментом для анализа тонких пленок и наноструктур. Кроме того, СТМ предоставляет возможность проведения туннельного спектроскопического анализа, что позволяет детально изучать локальную плотность электронных состояний, открывая новые горизонты в понимании электронных свойств материалов. Однако СТМ предъявляет строгие требования к подготовке поверхности образца, которая должна быть чистой и хорошо проводящей, что ограничивает применение этого метода для ряда материалов. АСМ в свою очередь может работать как с проводящими, так и с непроводящими материалами, что значительно расширяет диапазон его возможных применений. Разнообразие режимов работы АСМ позволяет адаптироваться под специфические задачи исследования. Тем не менее, АСМ обладает более низким разрешением по сравнению с СТМ. Контактная работа зонда с поверхностью может вызывать артефакты изображения, связанные с деформацией поверхности или самим зондом, что требует тщательной интерпретации данных. Использование СТМ и АСМ в комплексе позволяет нивелировать недостатки каждого метода, обеспечивая более полное и точное исследование поверхности. Совместное применение этих методов для анализа одного и того же образца позволяет подтвердить результаты и исключить артефакты, специфичные для каждого метода, предоставляя тем самым богатую и взаимодополняющую информацию о морфологии, электронной структуре и механических свойствах поверхности. Кроме того, из анализа авторов [3] можно сделать вывод о наибольшей популярности этих методов, и, в частности АСМ, для исследования тонких плёнок и, в частности, на предмет ФР. Результаты расчета ФР зависят от характеристики поверхности пленки, то есть от получения данных о

поверхности. Популярность АСМ связана прежде всего с тем, что она основана на замкнутой системе обратной связи слабых сигналов взаимодействия для получения топографии поверхности, поэтому она напрямую выводит высотные данные изображения. Помимо топографических изображений с матрицами высот, полученных с помощью АСМ или СТМ, для проведения фрактального анализа также сообщалось об использовании градационных изображений, полученных с помощью других инструментов, таких как сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Однако значение ФР таких градационных изображений может отличаться от значений, полученных с помощью АСМ или СТМ, поскольку градация серого не напрямую связана с высотой измеренной точки. В некоторых исследованиях градационные изображения, полученные с помощью СЭМ, необходимо преобразовать в топографические данные, а затем использовать для последующих расчетов. Прямо полученные топографические данные АСМ и СТМ более подходят для фрактального анализа, чем преобразованные данные. Результаты расчета ФР в таком случае могут значительно отличаться. Поэтому необходимо уделять внимание источнику топографических данных перед проведением фрактального анализа.

3. Методика подготовки образов. Описание СТМ и АСМ эксперимента

Осаждение тонких пленок железа выполнялось методом магнетронного напыления, основанного на физическом распылении материала мишени (железа) за счет бомбардировки её поверхности ионами рабочего газа (аргона), образующимися в плазме тлеющего разряда, локализованной вблизи мишени. Напыление осуществлялось на установке Cressington 208HR. Равномерность формируемых пленок обеспечивалась вращательно-планетарно-наклонной (R-P-T) платформой, позволяющей выполнять многоугольное перемещение образца. Контроллер толщины высокого разрешения Cressington MTM-20 обеспечил заданную толщину осаждаемых пленок. Процесс напыления выполнялся после откачки и продувки системы аргоном (высокочистый, марка 6.0) при давлении 0,1 мбар и токе 80 мА. Этим методом было получено несколько плёнок железа разной толщины, а именно 65, 80 и 90 нм. Каждая из этих пленок была детально исследована с использованием АСМ и СТМ, что позволило получить высококачественные изображения поверхности, необходимые для глубокого анализа морфологических особенностей образцов.

Анализ морфологии поверхности пленок железа проводился с использованием как встроенного программного обеспечения микроскопов, так и с использованием специализированного [9, 10]. К тому же определение фрактальной структуры на изображениях поверхности образцов зачастую связано с трудностями, возникающими при цифровой

обработке таких изображений. Существующие программные инструменты имеют ряд ограничений, которые вынуждают исследователей создавать и тестировать собственные решения [11, 12].

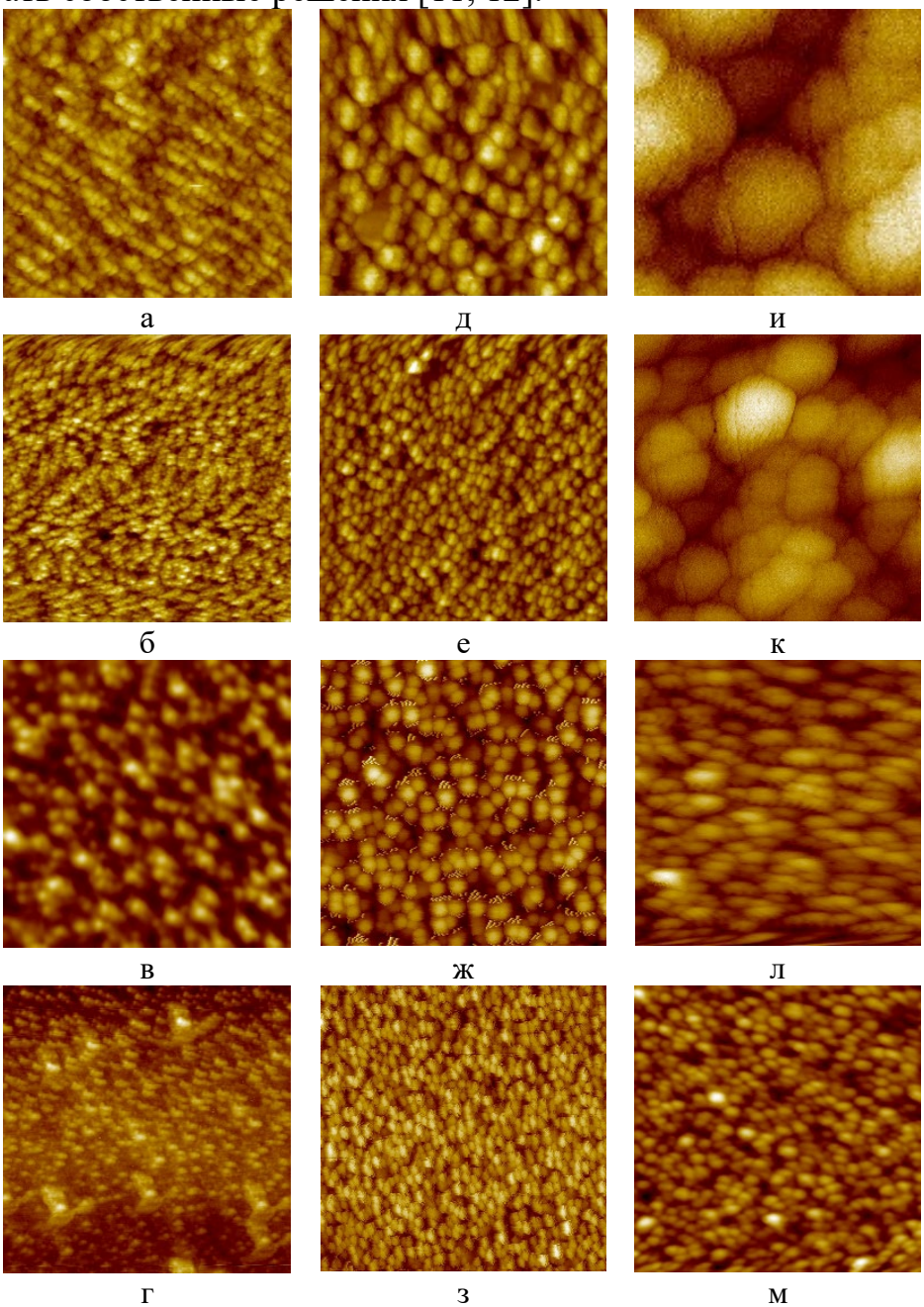


Рис. 1. Изображения пленок железа на слюде. Для вкладок а, б, в, г толщина плёнок составляет 65 нм, для вкладок д, е, ж, з – 80 нм, для вкладок и, к, л, м – 90 нм. Вкладки а, д, и, в, ж, л соответствуют масштабу поверхности 500 нм; б, е, к, г, з, м – 1000 нм. Данные, полученные с помощью СТМ – вкладки а, д, и, б, е, к; АСМ – вкладки в, ж, л, г, з, м.

На рис. 1 представлены изображения поверхности железных плёнок различной толщины (65, 80 и 90 нм), полученные с использованием методик СТМ и АСМ. В процессе исследования были отобраны изображения с наилучшей исходной контрастностью и визуально сложным рельефом поверхности.

4. Фильтрация изображений

Фильтрация играет очень важную роль, поскольку анализ ФР изображений проводился методами АСМ и СТМ, однако при регистрации изображений возможно появление шумов, обусловленных паразитными эффектами (внешними воздействиями) или самим качеством исследуемого профиля поверхности. В таких случаях анализ изображения без применения пост-обработки корректно провести невозможно, т.к. дефекты изображения, например в виде линейных сдвигов или пиксельных шумов будут влиять на получаемое значение ФР. Изначальный набор изображений, даже при наличии шумов, может содержать критически важную информацию о высотном и пространственном расположении элементов поверхности, в том числе об их агломерациях. Исходные данные, будь то ячейки карты высот или пиксели изображения, играют ключевую роль в точном расчёте ФР. При обработке изображений, направленной на удаление шумов и улучшение качества, возможно непреднамеренное изменение реальных характеристик рельефа, что ведёт к получению невалидных значений ФР.

Также один из видов фильтрации – выделение агломератов самой плёнки исследуемого вещества на изображениях, таким образом «отфильтровывая» подложку и лишние частицы, которые могут вносить свой вклад в итоговую величину ФР. Существует несколько возможных методов выделения границ исследуемых агломератов в зависимости покрываемой ими площади от высоты: метод пороговой фильтрации (threshold detection), метод водораздела (watershed detection), определение границ (edge detection), поиск кругов (circle detection) [9]. В данной работе, как и ранее [13], рассмотрим только метод пороговой фильтрации (threshold detection). С помощью данного метода выделяем агломераты на пленке, что в последующем поможет увидеть различия во вкладах в итоговые значения ФР отфильтрованных и не отфильтрованных изображений. В Таблицах 1 и 3 приведены значения ФР для изображений, полученных с использованием СТМ и АСМ соответственно. В Таблицах 2 и 4, в свою очередь, приведены значения ФР для изображений с выделенными и отфильтрованными участками агломератов. Представленные значения ФР отражают влияние фильтрации на исследуемые изображения. Из Таблиц 2 и 4 видно, что значения ФР для изображений с выделенными агломератами выше, чем для исходных изображений, т.е. выделение и фильтрация агломератов приводят к увеличению ФР за счёт повышения детализации рельефа поверхности.

Величины ФР, полученные с использованием двух программных инструментов [9, 12], хорошо коррелируют друг с другом, что позволяет дополнительно верифицировать методики определения ФР и обеспечить

получение адекватного значение ФР для исследуемого рельефа.

Таблица 1. Расчётные значения ФР для исходных изображений (см. рис. 1), полученных с помощью СТМ.

Изображение	Используемое ПО	
	FractalSurface 2.0 [12]*	Mountains 10 [9]**
Рис. 1 а	2,45	2,56
Рис. 1 д	2,38	2,49
Рис. 1 и	2,50	2,44
Рис. 1 б	2,48	2,61
Рис. 1 е	2,46	2,65
Рис. 1 к	2,45	2,54

Таблица 2. Расчётные значения ФР для изображений (см. рис. 2), полученных с помощью СТМ с выделенными и отфильтрованными участками агломератов.

Изображение	Используемое ПО	
	FractalSurface 2.0 [12]*	Mountains 10 [9]**
Рис. 2 в	2,89	2,91
Рис. 2 ж	2,86	2,73
Рис. 2 л	2,58	2,66
Рис. 2 г	2,93	2,93
Рис. 2 з	2,82	2,89
Рис. 2 м	2,63	2,60

Таблица 3. Расчётные значения ФР для исходных изображений (см. рис. 1), полученных с помощью АСМ.

Изображение	Используемое ПО	
	FractalSurface 2.0 [12]*	Mountains 10 [9]**
Рис. 1 в	2,32	2,44
Рис. 1 ж	2,47	2,61
Рис. 1 л	2,28	2,45
Рис. 1 г	2,43	2,63
Рис. 1 з	2,51	2,59
Рис. 1 м	2,46	2,63

Таблица 4. Расчётные значения ФР для изображений (см. рис. 3) полученных с помощью АСМ с выделенными и отфильтрованными участками агломератов.

Изображение	Используемое ПО	
	FractalSurface 2.0 [12]*	Mountains 10 [9]**
Рис. 3 в	2,45	2,57
Рис. 3 ж	2,89	2,88
Рис. 3 л	2,50	2,49
Рис. 3 г	2,69	2,66
Рис. 3 з	2,94	2,94
Рис. 3 м	2,77	2,78

* – погрешность измерений лежит в диапазоне от 0,01 до 0,07.

** – погрешность измерений лежит в диапазоне от 0,02 до 0,04.

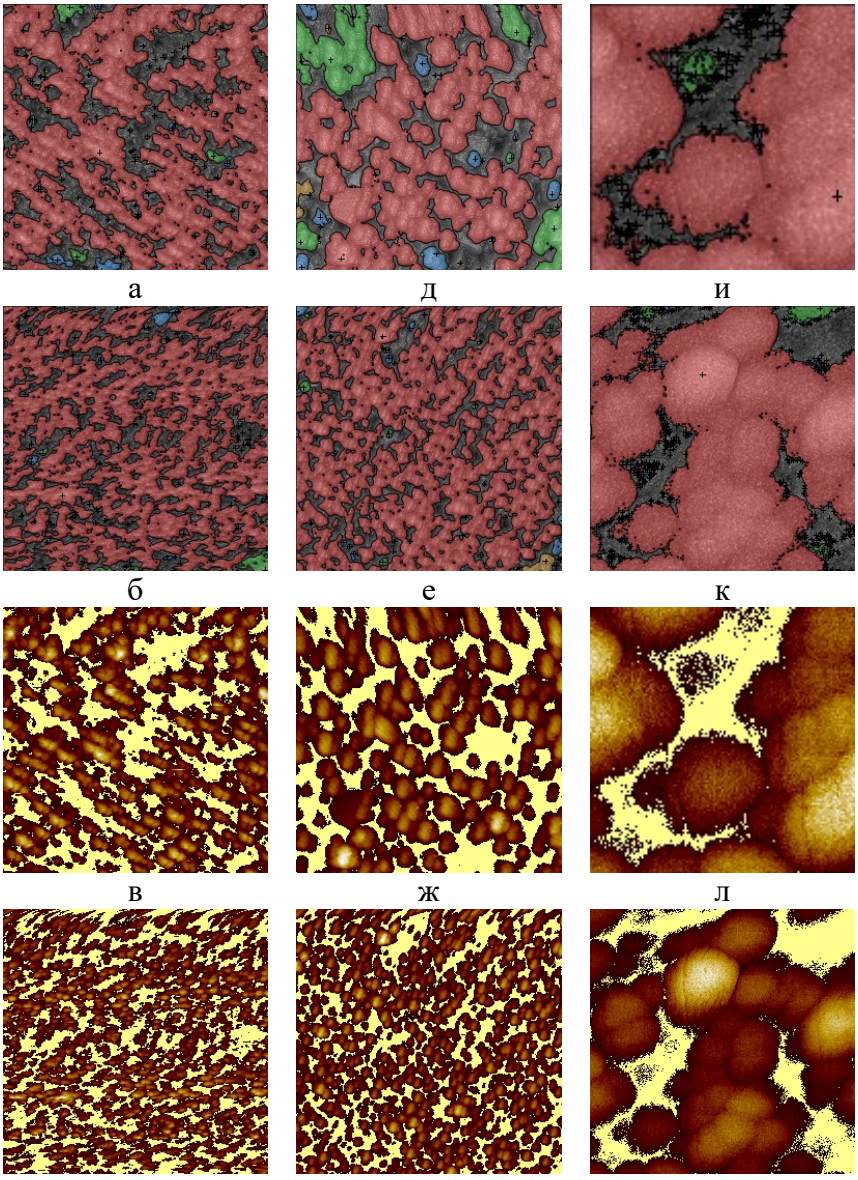


Рис. 2. Изображения пленок железа, полученные с помощью СТМ (данные соответствуют рис. 1), с выделенными (а, б, д, е, и, к) и отфильтрованными (в, г, ж, з, л, м) агломератами на разных масштабах: для вкладок а, б, в, г толщина плёнок составляет 65 нм, для вкладок д, е, ж, з – 80 нм и соответственно для вкладок и, к, л, м – 90 нм. Вкладки а, д, и, в, ж, л получены на масштабе поверхности 500 нм; вкладки б, е, к, г, з, м на 1000 нм.

Сравнительно небольшие различия в значениях для одних и тех же изображений, обработанных разными программными продуктами, могут быть связаны с различиями в алгоритмах обработки и фильтрации изображений, используемых в них. Для отображения разницы диапазонов высот расположения агломератов на изображениях с помощью цветового выделения окрашены области с различающимися пороговыми высотами. Благодаря этому можно идентифицировать и исследовать «высотные» неоднородности поверхности плёнок.

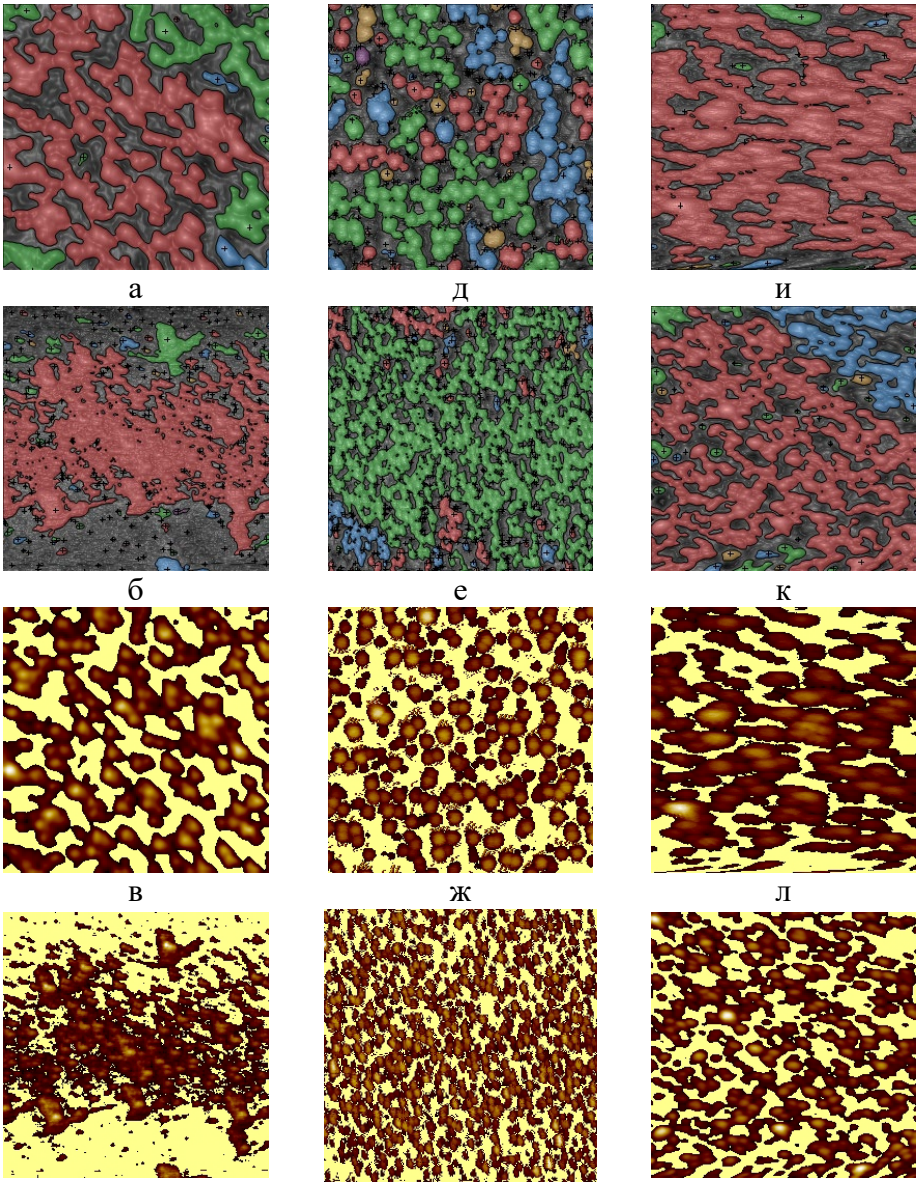


Рис. 3. Изображения пленок железа, полученные с помощью АСМ (данные соответствуют рис. 1) с выделенными (а, б, д, е, и, к) и отфильтрованными (в, г, ж, з, л, м) агломератами на разных масштабах: для вкладок а, б, в, г толщина плёнок составляет 65 нм, для вкладок д, е, ж, з – 80 нм и соответственно для вкладок и, к, л, м – 90 нм. Вкладки а, д, и, в, ж, л получены на масштабе поверхности 500 нм; б, е, к, г, з, м – на 1000 нм.

Анализируя изображения, представленные на рис. 1, нами были получены значения ФР (использовались данные, полученные в ПО [9] и [12], базовый метод – метод подсчёта кубов). Результаты измерений для исходных изображений, полученных методами СТМ и АСМ, приведены в Таблицах 1 и 3 соответственно. В Таблицах 2 и 4 представлены результаты расчётов ФР для изображений, на которых выделены участки с агломератами. Значения ФР, представленные в Таблицах 1-2 и 3-4, указывают на различия в морфологии поверхностей в зависимости от

толщины пленок и наличия агломератов. Анализ показал, что агломераты существенно влияют на ФР, увеличивая её значения. Это связано с тем, что агломераты создают более сложную топографию поверхности, что отражается на значениях ФР. Одной из вероятных причин значительного увеличения рельефности, может быть, присутствие окислов на поверхности изучаемых образцов. Более того, согласно данным из работ [8, 14, 15], пленки на основе железа, часто демонстрируют высокие значения ФР, что подтверждает наше наблюдение. Наблюдаемые в отдельных случаях расхождения значений ФР между ПО FractalSurface 2.0 [12] и ПО Mountains 10 [9] лежит в пределах $\Delta D = 0{,}2$ и обусловлено ограниченными возможностями управления параметрами в ПО Mountains 10 [9].

5. Распределение зёрен и однородность плёнок

При магнетронном напылении поверхностное распределение агломератов на подложке зачастую очень неоднородно по высоте залегания и общей площади покрытия для конкретной высоты. Такое неоднородное распределение может приводить к значительным вариациям в свойствах плёнки, включая её механические, электрические и оптические характеристики. Для достижения однородности плёнок, необходимо контролировать параметры процесса напыления, такие как давление газа, мощность разряда, расстояние до подложки и температура подложки. Изменение этих параметров может повлиять на кинетику роста зёрен и формирование агломератов, что, в свою очередь, влияет на однородность плёнки. Одним из ключевых факторов, влияющих на распределение зёрен, является режим разряда. В режимах с низким давлением и высокой мощностью обычно наблюдается рост крупных зёрен и образование агломератов, что приводит к более неоднородной плёнке. Напротив, при более высоком давлении и низкой мощности происходит формирование более мелких зёрен, что способствует созданию более однородной плёнки.

Также важным аспектом является подготовка подложки перед напылением. Чистота подложки, её предварительная обработка и наличие барьерных слоёв могут значительно повлиять на распределение зёрен и общую однородность плёнки. Поверхностные дефекты подложки могут служить центрами зарождения агломератов, что ухудшает однородность плёнки.

Предполагается, что для плёнок с неоднородным рельефом, обладающим фрактальной геометрией, характерно влияние деградации поверхности вследствие окисления на изменение ФР. Это связано с тем, что неоднородные структуры будут препятствовать распространению окислов, тем самым образуя защитный поверхностный слой. Это

предположение требует дополнительной проверки, которая может стать предметом следующего исследования. С другой стороны, неоднородный рельеф может стать причиной ускоренного распространения окислов вглубь материала.

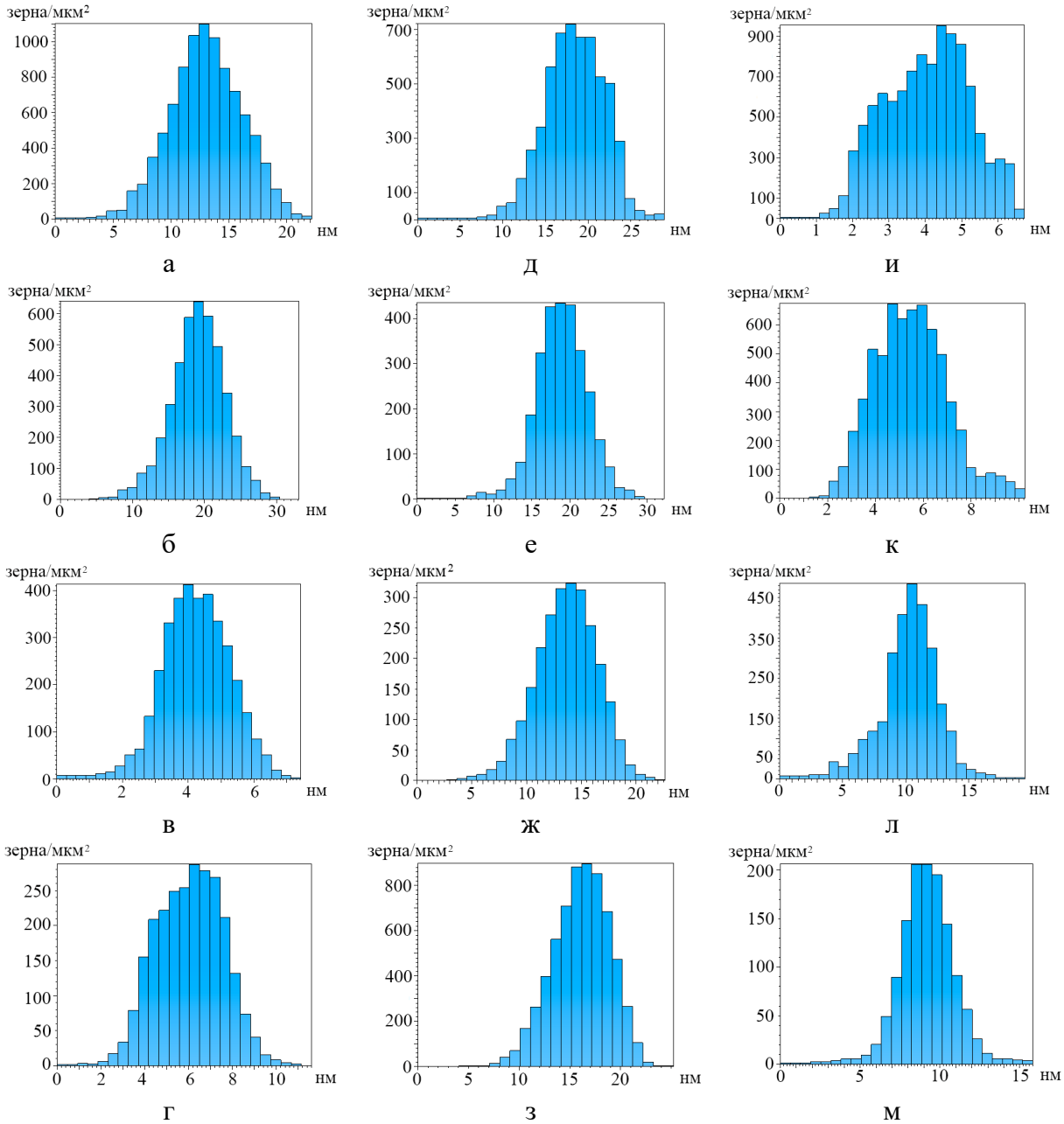


Рис. 4. Распределение агломератов на поверхности пленок железа на слюде на разных масштабах: для вкладок а, б, в, г толщина плёнок составляет 65 нм, для вкладок д, е, ж, з – 80 нм и соответственно для вкладок и, к, л, м – 90 нм. Вкладки а, д, и, в, ж, л получены на масштабе 500 нм, вкладки б, е, к, г, з, м – на 1000 нм. Данные, полученные с помощью СТМ вкладки – а, д, и, б, е, к; АСМ вкладки – в, ж, л, г, з, м.

Исследование влияния процессов окисления неоднородных плёнок потребует дополнительной проверки для пленок железа и пленок других

металлов, подверженных окислению. Изображения, представленные на рис. 4 иллюстрируют распределение агломератов на поверхности пленок железа на слюде при различных масштабах.

Анализируя рис. 4 можно сделать следующие выводы:

– оба метода (АСМ и СТМ) предсказывают, что с увеличением масштаба исследуемых изображений диапазон изменения размеров агломератов увеличивается, что также подтверждает гипотезу, что для прецизионного определения ФР необходимо исследовать поверхность на малых масштабах (~ 500 нм);

– изменение толщины пленки при использовании СТМ методики позволяет выявлять агломераты меньшего размера, чем может распознать АСМ. В настоящее время причины такого эффекта остаются неясными;

– вид распределений агломератов на поверхности пленок железа в достаточной степени симметричен, что говорит о наличии некоторого характерного размера образованных в процессе магнетронного напыления агломератов, а в дальнейшем на поверхности в зависимости от внешних условий может происходить коалесценция или спекание с получением более крупных агломератов «кратных» размеров.

Отличительной особенность пленок железа, полученных в результате магнетронного напыления (в [16] отмечены особенности напыления ферромагнитных пленок) в данной работе, является определенная периодичность в их структуре (см. рис. 5). С целью проверки данной гипотезы нами были рассчитаны геометрические параметры: коэффициент эксцесса – параметр учитывающий форму функции распределения амплитуды (определяет степень изрезанности поверхности) $S_{ku} = \frac{1}{MNS_q^4}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left[z(x_k, y_l)\right]^4$ и коэффициент асимметрии – параметр, который описывает форму функции распределения амплитуды (показывает симметрию изменения поверхности относительно ее средней линии) $S_{sk} = \frac{1}{MNS_q^3}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left[z(x_k, y_l)\right]^3$ (см. Таблицу 5). Близость величины S_{ku} к 3 говорит о ярко выраженных пиках, т.е. можно говорить о том, что в процессе на пленках железа формируется структуры по типу «вискеров» (это элементы с большим характеристическим отношением высоты к диаметру основания). Для толщин пленки железа 80 и 90 нм удалось получить практически идеальную симметрию поверхности (значение S_{sk} достаточно близко к нулю).

Таким образом, даже не имея в качестве подложки периодическую структуру для пленок железа, оказалось возможным путем подбора толщины пленки получить поверхность, обладающую периодической структурой. Такой эффект, например, не характерен для пленок золота [2,

17]. Возможно, в данном случае такую особенность удалось идентифицировать за счет использования альтернативного метода напыления – магнетронного напыления, а не вакуумного как в [2, 17-19]. С другой стороны пленки железа обладают рядом специфических, в том числе магнитных свойств.

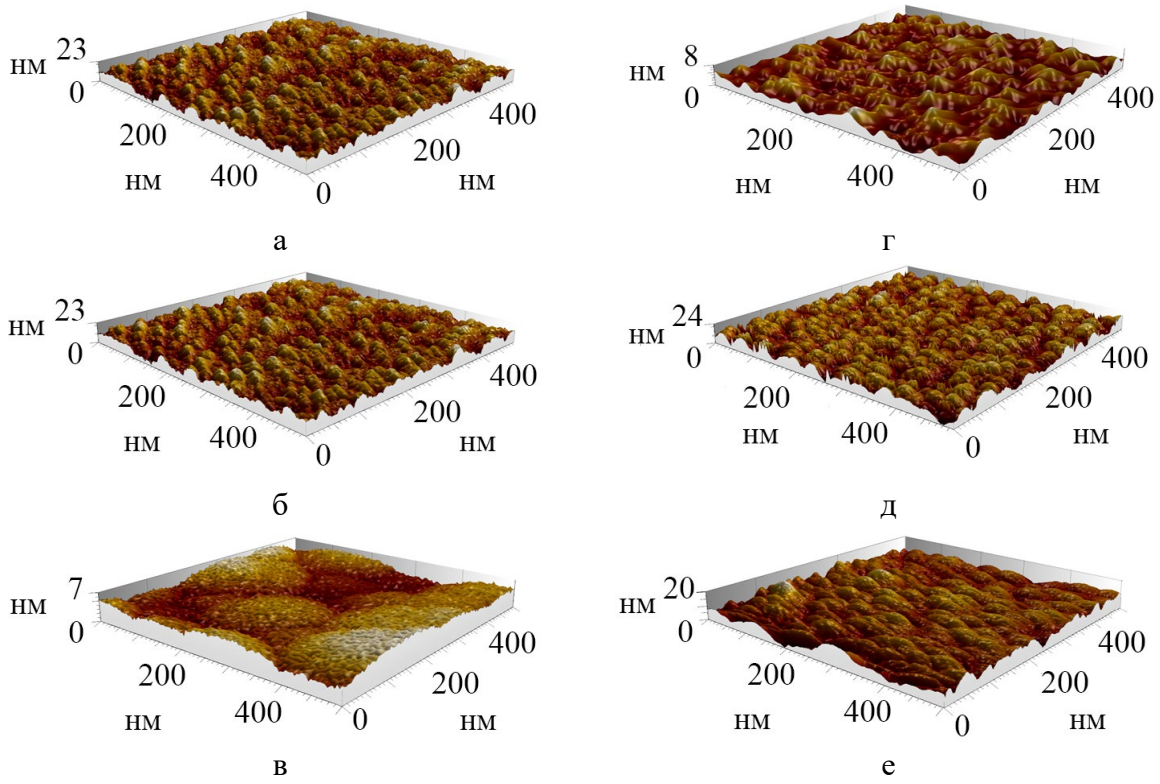


Рис. 5. 3D изображения пленок железа. Вкладки а, г соответствуют толщине 65 нм, вкладки б, д – 80 нм и соответственно вкладки в, е – 90 нм. Данные, полученные с помощью СТМ вкладки – а, б, в; АСМ вкладки – г, д, е. Масштаб изображения 500 нм.

Таблица 5. Геометрические параметры пленок железа на основе анализа рис. 5.

Величина	СТМ			АСМ		
	65 нм	80 нм	90 нм	65 нм	80 нм	90 нм
S_{ku}	2,80	2,84	2,96	2,77	2,63	2,75
S_{sk}	0,221	-0,032	0,071	0,423	-0,031	0,082

6. Заключение

В данной работе с использованием АСМ и СТМ методики были исследованы пленки железа, полученные в процессе магнетронного напыления. Анализ изображений показал, что морфология поверхности и ФР зависят не только от толщины пленки, но и от условий осаждения и последующей обработки. При сравнении изображений, полученных разными методами, было выявлено, что СТМ позволяет более детально изучать микроструктуру поверхностей, в то время как АСМ обеспечивает более полное представление о макроструктуре. Изучение наноразмерных пленок железа также показало, что наличие оксидов на поверхности

существенно влияет на их морфологию, способствуя формированию более сложного и высокоразвитого рельефа [8, 14, 15]. Анализ данных выявил, что оксиды играют ключевую роль в образовании структурных неоднородностей, что отражается в высоких значениях ФР. Оксиды способствуют агрегации частиц, создавая более сложную структуру поверхности.

Значения ФР для исходных изображений и изображений с выделенными агломератами существенно различаются, что свидетельствует о важности выделения агломератов для более точного описания морфологии поверхности. Значения ФР показывают, что фильтрация изображений и выделение агломератов приводят к увеличению значений этой величины, что свидетельствует о более высокой сложности и неоднородности поверхности после учета крупных структурных элементов. Это подтверждает важность корректной обработки изображений для получения достоверных данных о фрактальной структуре поверхностей. Кроме того, учет эффектов окисления и агломерации является важным аспектом при анализе и разработке наноразмерных пленок железа, поскольку эти процессы оказывают значительное влияние на морфологию и свойства пленок, в частности увеличивая ФР. В [5] была определена ФР полученных агломератов на различных масштабах методом АСМ: на масштабе 5 мкм D_c = 2,462±0,113; на масштабе 3 мкм D_c = 2,373±0,122; на масштабе 1 мкм D_c = 2,298±0,139, т.е. можно говорить о том, что с уменьшением масштаба ФР уменьшалась, а рельеф при переходе на наноуровень становился менее развитым. Это может быть связано, в том числе, с чувствительностью методики к наличию оксидов железа. С уменьшением масштаба изображения соотношение между поверхностью чистого железа и поверхностью, содержащей оксиды может существенно меняться. В данной работе ФР для исходных изображений, определенная с использованием СТМ – D_c = 2,38-2,65, АСМ – D_c = 2,28-2,63 (оценка погрешности приведена выше). При выделении агломератов значения ФР с использованием СТМ – D_c = 2,58-2,93, АСМ – D_c = 2,45-2,94. Таким образом, впервые показано, что для наноразмерных пленок железа эффекты окисления поверхности и агломерации элементов на поверхности оказывают влияние на значение ФР и должны учитываться при их анализе и выборе способа их получения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2023-0006), а также в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Библиографический список:

1. **Persson, B.N.J.** On the fractal dimension of rough surfaces / B.N.J. Persson // Tribology Letters. – 2014. – V. 54. – I. 1. – P. 99-106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В, Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.
3. **Zhou, W.** Fractal analysis on surface topography of thin films: a review / W. Zhou, Y. Cao, H. Zhao et al. // Fractal and fractional. – 2022. – V.6. – I. 3. – Art. № 135. – 30 p. DOI: 10.3390/ fractalfract6030135.
4. **Анофриев, В.А**. К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности / В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264.
5. **Иванов, Д.В.** О формировании фрактальных пленок железа / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Е.М. Семенова, А.И. Иванова, Н.Б. Кузьмин, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 108-119. DOI:10.26456/pcascnn/2022.14.108.
6. **Фильнов, С.О.** Совместная интеркаляция ультратонких пленок Fe и Co под буферный слой графена на монокристалле SiC(0001) / С.О. Фильнов, Д.А. Естюнин, И.И. Климовских и др. // Письма в журнал экспериментальной и технической физики. – 2023. – Т. 117. – Вып. 5-6. – С. 369-376. DOI: 10.31857/S1234567823050087.
7. **Arnault, J.C.** Roughness fractal approach of oxidised surfaces by AFM and diffuse X-ray reflectometry measurements / J.C. Arnault, A. Knoll, E. Smigiel, A. Cornet // Applied Surface Science. – 2001. – V. 171. – I. 3-4. – P. 189-196. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00550-X.
8. **Мягков, В.Г.** Фрактальное окисление аморфных плёнок железа / В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, С.М. Жарков // Доклады академии наук. – 1996. – Т. 346. – № 5. – С. 612-615.
9. DigitalSurf. – Режим доступа: www.url: https://www.digitalsurf.com. – 1.04.2024.
10. Image Analysis P9. Руководство пользователя. – М.: НТ-МДТ СИ, 2019. – 582 с.
11. **Свидетельство № 2021618928 Российская Федерация**. FractalSurface: программа для анализа поверхности на наноуровне / Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, В.А. Кошелев, А.С. Антонов, Д.В. Иванов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 20216180353; заявл. 27.05.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 02.06.2021. – 1 с.
12. **Свидетельство № 2023614856 Российская Федерация**. FractalSurface 2.0: программа для анализа поверхности на наноуровне / Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, А.В. Низенко, А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Б. Кузьмин; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2023613525; заявл. 28.02.2023; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 06.03.2023. – 1 с.
13. **Анофриев, В.А.** Паттерн формирования фрактального рельефа для наноразмерных плёнок молибдена / В.А. Анофриев, А.С. Антонов, Д.В. Иванов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 17-31. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.017.
14. **Krim, J.** Scanning tunneling microscopy observation of self-affine fractal roughness in ion-bombarded film surfaces / J. Krim, I. Heyvaert, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede // Physical Review Letters. – 1993. – V. 70. – I. 1. – P. 57-60. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.57.
15. **Иванова, Н.А.** Образование в газовой фазе агрегатов железа и углеродных наноструктур с включениями железа / Н.А. Иванова, А.М. Бакланов, А.А. Онищук // Химическая физика. – 2005. – Т. 24. – № 4. – С.84-94.
16. **Юрков, А.Н.** Использование планарного магнетрона для напыления ферромагнитных пленок микронной и нанометровой толщины / А.Н. Юрков, Т.В. Власова, Г.А. Крикунов, М.А. Кононов // Прикладная физика. – 2010. – № 3. – С. 103-108.
17. **Сдобняков, Н.Ю.** Измерение вольт–амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. − 2011. − Вып. 3. − С. 206-216.
18. **Антонов, А.С.** Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
19. **Ivanov, D.V.** Determination of the fractal size of titanium films at different scales / D.V. Ivanov, A.S. Antonov, E.M. Semenova et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1758. – Art. № 012013. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1758/1/012013.

References:

1. Persson B.N.J. On the fractal dimension of rough surfaces, *Tribology Letters*, 2014, vol. 54, issue 1, pp. 99-106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4.
2. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskikh plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State Unibersity Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
3. Zhou W., Cao Y., Zhao H. et al. Fractal analysis on surface topography of thin films: a review, *Fractal and fractional*, 2022, vol. 6, issue 3, art. no. 135, 30 p. DOI: 10.3390/ fractalfract6030135.
4. Anofriev V.A., Nizenko A.V., Ivanov D.V., Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu. K probleme avtomatizatsii protsessa opredeleniya fraktal'noj razmernosti [To the problem of automation of the process of determination of the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264. (In Russian).
5. Ivanov D.V., Antonov A.S., Semenova E.M., Ivanova A.I., Kuz'min N.B., Sdobnyakov N.Yu. O formirovanii fraktal'nykh plenok zheleza [On the formation of fractal iron films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 108-119. DOI:10.26456/pcascnn/2022.14.108. (In Russian).
6. Filnov S.O., Estyunin D.A., Klimovskikh I.I. et al. Joint intercalation of ultrathin Fe and Co films under a graphene buffer layer on a SiC(0001) single crystal, *Letters to Journal of Experimental and Theoretical Physics,* 2023, vol. 117, issue 5, pp. 363-369. DOI: 10.1134/S0021364022603025.
7. Arnault J.C., Knoll A., Smigiel E., Cornet A. Roughness fractal approach of oxidised surfaces by AFM and diffuse X-ray reflectometry measurements, *Applied Surface Science*, 2001, vol. 171, issues 3-4, pp. 189-196. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00550-X.
8. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Zharkov S.M. Fractal oxidation of amorphous iron films, *Doklady Physics,* 1996, vol. 41, no. 2, pp. 55-58.
9. DigitalSurf. Available at: www.url: https://www.digitalsurf.com (accessed 01.04.2024).
10. *Image Analysis P9. Rukovodstvo pol'zovatelya* [Image Analysis P9. User guide]. Moscow, NT-MDT SI Publ., 2019, 582 p. (In Russian).
11. Sdobnyakov N.Yu., Anofriev V.A., Koshelev V.A., Antonov A.S., Ivanov D.V. *FractalSurface: programma dlya analiza poverkhnosti na nanourovne* [FractalSurface: software for surface analysis at nanoscale]. Certificate RF, no. 2021618928, 2021. (In Russian).
12. Sdobnyakov N.Yu., Anofriev V.A., Nizenko A.V., Antonov A.S., Ivanov D.V., Kuz'min N.B. *FractalSurface 2.0: programma dlya analiza poverkhnosti na nanourovne* [FractalSurface 2.0: software for surface analysis at nanoscale]. Certificate RF, no. 2023614856, 2023. (In Russian).
13. Anofriev V.A., Antonov A.S., Ivanov D.V. et al. Pattern formirovaniya fraktal'nogo rel'efa dlya nanorazmernykh plyonok molibdena [Formation pattern of fractal relief for nanosized molybdenum films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 17-31. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.017. (In Russian).
14. Krim J., Heyvaert I., Van Haesendonck C., Bruynseraede Y. Scanning tunneling microscopy observation of self-affine fractal roughness in ion-bombarded film surfaces, *Physical Review Letters*, 1993, vol.70, issue 1, pp. 57-60. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.57.
15. Ivanova N.A., Baklanov A.M., Onishchuk A.A. Obrazovaniye v gazovoy faze agregatov zheleza i uglerodnykh nanostruktur s vklyucheniyami zheleza [Formation in the gas phase of iron aggregates and carbon nanostructures with iron inclusions], *Khimicheskaya fizika* [*Chemical Physics*], 2005, vol.24, no. 4, pp. 84-94. (In Russian).
16. Yurkov A.N., Vlasova T.V., Krikunov G.A., Kononov M.A. Ispol'zovanie planarnogo magnetrona dlya napyleniya ferromagnitnykh plenok mikronnoj i nanometrovoj tolshchiny [Planar magnetron use for micron and nanometer thickness ferromagnetic film deposition], *Prikladnaya fizika [Applied Physics]*, 2010, no. 3, pp. 103-108. (In Russian).
17. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Zykov T. Yu. et al. Izmerenie vol't–ampernykh kharakteristik tunnel'nogo kontakta vol'fram–zoloto [The measurement of the current-voltage characteristics of a tunnel junction of the tungsten-gold] Измерение вольт–амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–золото / *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2011, issue 3, pp. 206-216. (In Russian).
18. Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu., Ivanov D.V. et al. Issledovanie fraktal'nykh svojstv nanorazmernykh

plenok zolota, serebra i medi: atomno-silovaya i tunnel'naya mikroskopiya [Investigation of fractal properties of nanosized gold, silver and copper films: atomic force and tunnelling microscopy], *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical Physics and Mesoscopy]*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 473-486. (In Russian).
19. Ivanov D.V., Antonov A.S., Semenova E.M. et al. Determination of the fractal size of titanium films at different scales, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1758, art. no. 012013, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1758/1/012013.

Original paper

Comprehensive approach to studying fractal structures on iron surfaces

A.S. Antonov[1], N.Yu. Sdobnyakov[1], V.A. Anofriev[1], M.S. Afanasiev[2,3], E.M. Semenova[1], V.V. Makaev[1]

[1]*Tver State University, Tver, Russia*
[2]*MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia*
[3]*Fryazino Branch of V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Fryazino, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.007

Abstract: Nanoscale iron films of different thicknesses and at different spatial scales were studied using two alternative methods: atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy. It was revealed that the surface morphology and fractal dimension depend not only on the film thickness but also on the deposition conditions and subsequent digital processing. It was concluded that the surface has a highly developed relief, which corresponds to high values of the fractal dimension. A hypothesis was put forward that the presence of iron oxides on the surface of the studied samples significantly affects their morphology, contributing to the formation of a complex and highly developed relief. These oxides lead to the formation of some structural inhomogeneities, which lead to the observation of agglomerates in a fairly wide range of fractal dimension values (from 2,49 to 2,94) on the film surface, i.e. oxides contribute to the aggregation of particles, creating a more complex surface structure. In addition, a method of separating agglomerates allowed us to record an increase in the value of the fractal dimension, which indicates the efficiency of separating and studying individual complex surface objects. Thus, for nanosized iron films, it becomes important to take into account the effects of oxidation and agglomeration of surface elements when analyzing them and choosing a method for obtaining them to identify structures with a certain value of the fractal dimension.

Keywords: atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, magnetron sputtering, fractal dimension, iron films.

Антонов Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Анофриев Виталий Александрович – аспирант 2-го года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Афанасьев Михаил Сергеевич – д.т.н., доцент, профессор ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», ведущий научный сотрудник Фрязинского филиала ФГБУН «Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН»
Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Макаев Владислав Викторович – студент 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Alexander S. Antonov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University
Vitaly A. Anofriev – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Mikhail S. Afanasiev – Dr. Sc., Docent, Professor, MIREA – Russian Technological University, Leading Researcher, Fryazino Branch of V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS
Elena M. Semenova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Vladislav V. Makaev – 4th year student, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 29.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.

УДК 538.913; 538.915; 538.975 *Оригинальная статья*

Исследование интеркалированного калием графита методом спектроскопии комбинационного рассеяния

З.А. Ахматов[1,2,3], А.Х. Хоконов[2,3], И.Н. Сергеев[2], М.Г. Амбарцумов[4]

[1]ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
[2]ФГБУН «Институт ядерных исследований РАН»
117312, Россия, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а
[3]ФГБУН «ФНЦ «Кабардино-Балкарский научный центр РАН»
360000, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. И. Арманд, 37
[4]ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355017, Россия, Ставропольский край, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
ahmatov.z@bk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.024

Аннотация: В настоящей работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проведено исследование интеркалированного соединения графита с калием. Целью исследования являлось определение ступени интеркаляции и изучение влияния интеркалированных атомов на колебательные свойства решетки высокоориентированного пиролитического графита. Интеркалирование высокоориентированного пиролитического графита калием производилось с использованием двухзонного метода. Рамановские спектры были получены как для чистого, так и для интеркалированного высокоориентированного пиролитического графита. Проведенные эксперименты по идентификации синтезированных структур показали образование интеркалированного соединения графита шестой ступени. Знание ступени интеркалированного соединения графита является важным при его использовании в качестве сверхпроводящего материала, а также в суперконденсаторах. Кроме того, ступень интеркаляции является ключевым фактором при получении графена путем химического отшелушивания интеркалированного соединения графита, так как количество графеновых слоев будет напрямую зависеть от ступени интеркаляции. В полученных рамановских спектрах наблюдается эффект расщепления *G*-пика, показывающий изменение колебательных свойств решетки графита при его интеркаляции за счет переноса заряда (charge transfer) от интеркалята к углеродным слоям. Величина переносимого заряда определена с применением расчетов из первых принципов.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, высокоориентированный пиролитический графит, щелочные металлы, интеркаляция, двухзонный метод, расчеты из первых принципов.

1. Введение

Графит является аллотропом углерода с уникальной анизотропией. В плоскости атомы углерода в графите взаимодействуют друг с другом посредством ковалентной связи, тогда как связь атомов углерода вне плоскости обусловлена слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Графит легко расслаивается, что дало возможность получить графен – слой атомов углерода толщиной в один атом [1]. Высокое значение

© З.А. Ахматов, А.Х. Хоконов, И.Н. Сергеев, М.Г. Амбарцумов, 2024

электропроводности графита (порядка 10^4 См/см) при комнатной температуре [2] позволило предложить его в качестве проводящего наполнителя в полимерных композитах, которые будут использоваться в батареях, светоизлучающих устройствах, электромагнитных экранах, антистатических покрытиях и электродных материалах [3]. Однако, слишком высокая концентрация графита в качестве проводящего наполнителя может привести к ухудшению механических свойств полимерного композита. Использование тонких графитовых листов, интеркалированных атомами донорного типа, позволило бы создать проводящую сеть внутри полимерной матрицы с как можно меньшим количеством наполнителя и высоким значением электропроводности.

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) образуются путем внедрения атомных или молекулярных слоев различных химических веществ, называемых промежуточным веществом, между слоями в графитовом материале-хозяине. Интеркалированные соединения встречаются в сильно анизотропных слоистых структурах, где внутриплоскостные силы связи велики по сравнению с межплоскостными силами связи. При этом, интеркалируя атомы металлов можно радикально изменить электронные свойства графита. Например, ИСГ с калием и кальцием проявляют при криогенных температурах свойства сверхпроводимости. Так, в случае структуры CaC_6 температура сверхпроводящего перехода составила 11,5 K при давлении 0 ГПа и 15,5 K при 7,5 ГПа, что привлекло большое внимание исследователей [4, 5]. Из различных типов интеркалированных соединений особый физический интерес представляют соединения графита из-за их относительно высокой степени структурной упорядоченности. Важнейшим и характерным свойством упорядочения интеркалированных соединений графита является стадийность, характеризующаяся периодическим расположением интеркалированных слоев в матрице графита. Интеркаляционные соединения графита, таким образом, классифицируются по индексу стадии (ступени) n, обозначающему количество слоев графита между соседними слоями интеркалята, как показано на рис. 1. Это стадийное явление присуще всем ИСГ, даже в образцах с очень разбавленными концентрациями интеркалятов ($n \sim 10$).

Знание ступени ИСГ является важным при их использовании в качестве сверхпроводящего материала, а также в суперконденсаторах. Кроме того, ступень интеркаляции является ключевым фактором при получении графена путем химического отшелушивания ИСГ, так как количество графеновых слоев будет напрямую зависеть от ступени интеркаляции. Величина n также влияет на электронную зонную структуру [6, 7] и фононный спектр слоистых углеродных материалов.

Таким образом, определение ступени в ИСГ является на сегодняшний день важной и актуальной задачей. Одним из методов идентификации ступени интеркалированного графита является анализ спектров комбинационного рассеяния. Рамановская спектроскопия также позволяет исследовать образец на наличие дефектов решетки и функциональных групп.

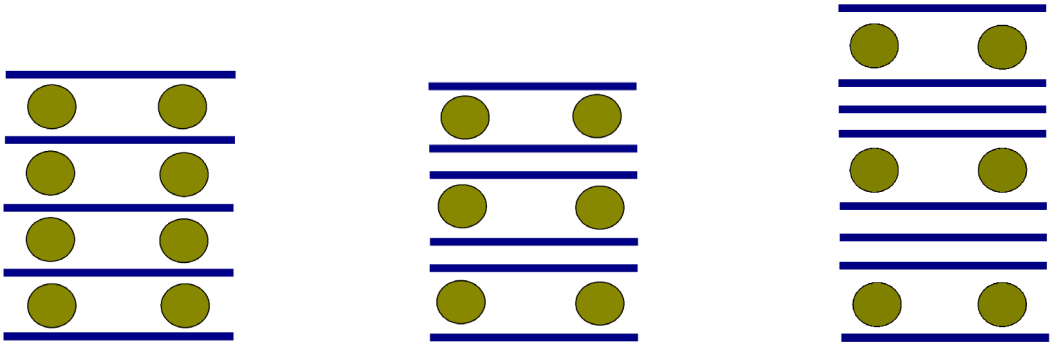


Рис. 1. Схематическое представление различных ступеней интеркаляции. Если атомы интеркалята (серые кружки) располагаются через каждый углеродный слой, то структура называется ИСГ первой ступени $n = 1$. Для случая, когда атомы интеркалята расположены через каждые два или три углеродных слоя, мы наблюдаем ИСГ второй ($n = 2$) и третьей ($n = 3$) ступени.

В настоящей работе нами предпринята попытка определения ступени интеркаляции синтезированного ИСГ с калием при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света.

2. Методика экспериментов и обсуждение результатов

Интеркаляция высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) калием была проведена с использованием двухзонного метода [8]. Данный метод предполагает, что калий и графит помещаются в реактор отдельно, затем реактор вакуумируют и герметизируют. После этого герметичный реактор помещают в двухзонную печь, где температура должна регулироваться с высокой точностью. Интеркалят обычно нагревают до некоторой температуры T_i, при которой начинается его испарение. Во второй зоне, где находится графит, температура T_g регулируется в зависимости от желаемой ступени соединения [9]. В нашем эксперименте разность температур между зонами составила $T_g - T_i = 230$°C. Схема описанного метода показана на рис. 2.

Процесс интеркаляции ВОПГ калием длился 24 часа. Фотография полученного ИСГ с калием показана на рис. 3.

Эксперименты по определению ступени интеркалированного образца производились с использованием Рамановского микроскопа InVia

Renishaw. Длина волны используемого в спектрометре лазера составляет $\lambda = 514$ нм.

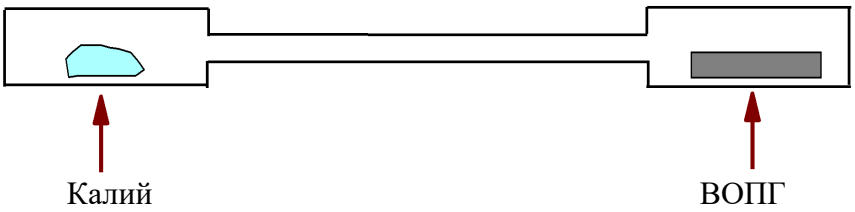


Рис. 2. Схема реализации двухзонного метода интеркаляции для получения ИСГ с калием.

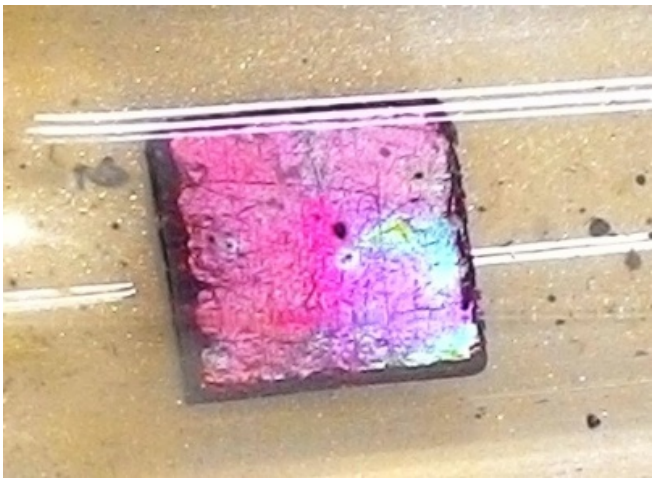


Рис. 3. Поверхность ВОПГ в вакуумированной ампуле после интеркаляции калием.

Рамановская спектроскопия является хорошо зарекомендовавшим себя методом исследования слоистых углеродных структур [10]. Этот метод позволяет отличить графен от графита и многослойного графена, также он чувствителен к избыточному заряду (легированию), деформации и типу структуры краев (кресло или зигзаг) графена [11-13]. Рамановская спектроскопия способна идентифицировать дефекты в графитовых материалах, поскольку наряду с пиками G и $2D$, которые всегда удовлетворяют правилу Рамановского отбора, в спектре появляются запрещенные полосы D и D'. Они активируются однофононным процессом междолинного и внутридолинного рассеяния, соответственно [14].

С целью получения эталонного спектра нами вначале был исследован чистый образец ВОПГ. Спектр комбинационного рассеяния чистого образца показан на рис. 4.

Для чистого образца ВОПГ в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются два основных пика $G \sim 1580$ см$^{-1}$ и $2D \sim 2720$ см$^{-1}$ [10, 15]. Линия G обусловлена колебаниями в плоскости sp^2- гибридизованных атомов углерода и является наиболее характерной особенностью большинства графитовых материалов. Пик $2D$ появляется в результате

двухфононного резонансного процесса с участием фононов вблизи точки высокой симметрии K. За наличие в решетке образца различных дефектов отвечает пик D~1350 см$^{-1}$, его отсутствие на спектре говорит о высоком качестве ВОПГ.

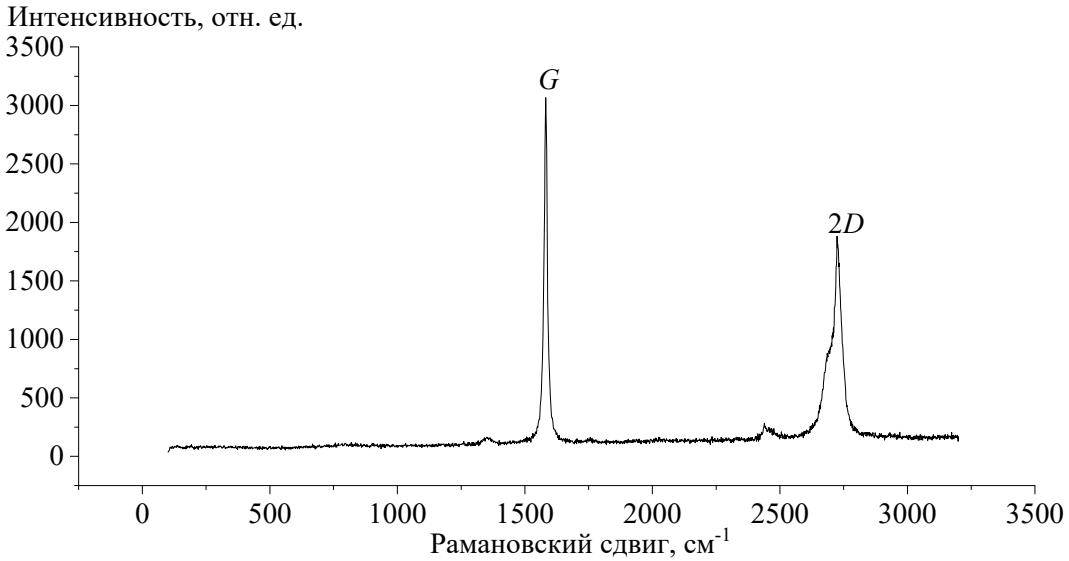


Рис. 4. Рамановский спектр чистого ВОПГ.

Рассмотрим теперь Рамановский спектр образца, интеркалированного калием (см. рис. 5).

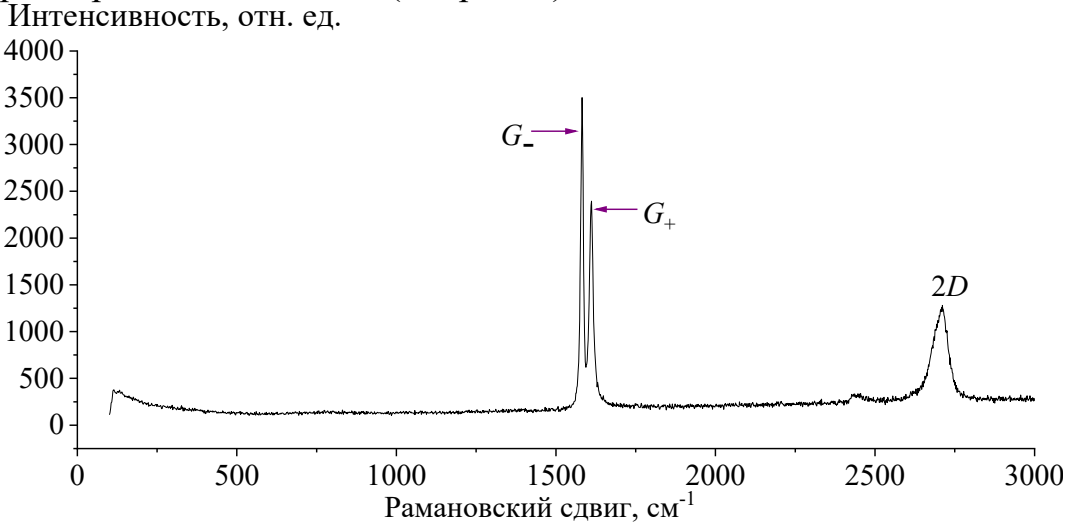


Рис. 5. Рамановский спектр ВОПГ, интеркалированного атомами калия.

Для интеркалированного образца в спектре комбинационного рассеяния наблюдается расщепление пика G на G_- и G_+ линии. Расщепление G-пика вызвано изменением электронных свойств ВОПГ, а именно, увеличением электронной плотности на поверхности графеновых слоев, обусловленное переходом заряда («charge transfer») от атомов калия к графеновым слоям. Для расчета величины заряда, передаваемого графеновым слоям, мы провели расчеты из первых принципов [16] для

двухслойного графена, интеркалированного атомами калия. Далее используя анализ заряда Бейдера [17] мы обработали выходные данные *scf*-расчетов. Проведенный анализ показал, что один атом калия передает углеродной плоскости заряд равный 0,43 *e*.

Заряженный графеновый слой дает высокочастотный колебательный отклик – линию G_+ (1610 см$^{-1}$), тогда как для незаряженного слоя имеет место низкочастотная мода G_- (1580 см$^{-1}$). Наблюдаемый эффект указывает на возможность управления частотами колебательных мод в слоистых углеродных структурах, что является актуальным при конструировании источников терагерцового излучения на основе графеноподобных материалов.

Определение ступени ИСГ проводится путем анализа положений G_+ и G_- пиков и отношения их интенсивностей [18]. Отношение интенсивности пика G_- к G_+ будем обозначать как I_G. Для случая, когда $I_G \leq 1$ наблюдается образование ИСГ пятой ступени и ниже. Если же $1 < I_G \leq 1{,}5$ мы заключаем, что образовалось ИСГ шестой ступени или структура KC_{72}. В данной структуре атомы калия занимают межплоскостное пространство в графите через каждые шесть слоев графена.

3. Заключение

Методом двухзонной интеркаляции получено ИСГ с калием. Идентификация интеркалированной структуры (определение ступени интеркаляции) проводилась с использованием Рамановской спектроскопии. Анализ спектров комбинационного рассеяния указал на образование ИСГ шестой ступени или структуры KC_{72}. Показано, что интеркаляция ВОПГ калием приводит к расщеплению G–пика на высокочастотную G_+ и низкочастотную G_- моды. Объясняется это переходом заряда от калия к графеновым слоям, т.е. частоты колебательных мод заряженной графеновой плоскости выше, чем у незаряженной плоскости. Величина переходящего от одного атома калия к графеновой плоскости заряда, рассчитанная с использованием пакета для квантово-химических вычислений Quantum Espresso, составила 0,43 *e*.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-22-20102).

Библиографический список:

1. **Novoselov, K.S.** Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. // Science. – 2004. – V. 306. – I. 5696. – P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. **Spain, I.L.** Electronic transport properties of graphite acceptor compounds / I.L. Spain, K.J. Volin // MRS

Proceedings. – 1982. – V. 20. – I. 1. – P. 173-178. DOI: 10.1557/proc-20-173.
3. **Afanasov, I.M.** Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites / I.M. Afanasov, V.A. Morozov, A.V. Kepman et al. // Carbon. – 2009. – V. 47. – I. 1. – P. 263-270. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.004.
4. **Nishiyama, S.** Preparation and characterization of a new graphite superconductor: $Ca_{0.5}Sr_{0.5}C_6$ / S. Nishiyama, H. Fujita, M. Hoshi et al. // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – Art. № 7436. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-017-07763-y.
5. **Yang, S.L.** Superconducting graphene sheets in CaC_6 enabled by phonon-mediated interband interactions / S.L. Yang, J.A. Sobota, C.A. Howard et al. // Nature Communications. – 2014. – V. 5. – Art. № 3493. – 5 p. DOI: 10.1038/ncomms4493.
6. **Ohta, T.** Controlling the electronic structure of bilayer graphene / T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg // Science. – 2006. – V. 313. – I. 5789. – P. 951-954. DOI: 10.1126/science.1130681.
7. **Csanyi, G.** The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds / G. Csanyi, P.B. Littlewood, A.H. Nevidomskyy, C.J. Pickard, B.D. Simons // Nature Physics. – 2005. – V. 1. – I. 1. – P. 42-45. DOI: 10.1038/nphys119.
8. **Stark, M.S.** Intercalation of layered materials from bulk to 2D / M.S. Stark, K.L. Kuntz, S.J. Martens, S.C. Warren // Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – I. 27. – Art. № 1808213. – 47 p. DOI: 10.1002/adma.201808213.
9. **Dresselhaus, M.S.** Intercalation compounds of graphite / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Advances in Physics. – 2002. – V. 51. – I. 1. – P. 1-186. DOI: 10.1080/00018730110113644.
10. **Ferrari, A.C.** Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A.C. Ferrari // Solid State Communications. – 2007. – V. 143. – I. 1-2. – P. 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
11. **Ferrari, A.C.** Raman spectrum of graphene and graphene layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci et al. // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – I. 8. – P. 187401-1-187401-4. DOI: 10.1103/physrevlett.97.187401.
12. **Casiraghi, C.** Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy / C. Casiraghi // Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2009. – V. 3. – I. 6. – P. 175-177. DOI: 10.1002/pssr.200903135.
13. **Zabel, J.** Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons / J. Zabel, R.R. Nair, A. Ott et al. // Nano Letters. –2012. – V. 12. – I. 2. – P. 617-621. DOI: 10.1021/nl203359n.
14. **Saito, R.** Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering / R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho et al. // Physical Review Letters. – 2001. – V.88. – I.2. – P. 027401-1-027401-4. DOI:10.1103/PhysRevLett.88.027401.
15. **Akhmatov, Z.A.** Vibrational dynamics of pristine and the hydrogenated graphene surface / Z.A. Akhmatov, A.Kh. Khokonov, V.A. Tarala // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – V. 80. – I. 11. – P. 1341-1343. DOI: 10.3103/S1062873816110058.
16. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – №. 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
17. **Tang, W.** A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – № 8. – Art. № 084204. – 7 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.
18. **Chacón-Torres,J.C.** Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds / J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – I. 10. – P. 9249-9259. DOI :10.1021/nn403885k.

References:

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, vol. 306, issue 5696, pp. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. Spain I.L., Volin K.J. Electronic transport properties of graphite acceptor compounds, *MRS Proceedings*, 1982, vol. 20, issue 1, pp. 173-178. DOI: 10.1557/proc-20-173.
3. Afanasov I.M., Morozov V.A., Kepman A.V. et al. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites, *Carbon*, 2009, vol. 47, issue 1, pp. 263-270. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.004.
4. Nishiyama S, Fujita H., Hoshi M. et al. Preparation and characterization of a new graphite superconductor: $Ca_{0.5}Sr_{0.5}C_6$, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. no. 7436, 10 p. DOI: 10.1038/s41598-017-07763-y.

5. Yang S.L., Sobota J.A., Howard C.A. et al. Superconducting graphene sheets in CaC_6 enabled by phonon-mediated interband interactions, *Nature Communications*, 2014, vol. 5, art. no. 3493, 5 p. DOI: 10.1038/ncomms4493.
6. Ohta T., Bostwick A., Seyller T., Horn K., Rotenberg E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene, *Science*, 2006, vol. 313, issue 5789, pp. 951-954. DOI: 10.1126/science.1130681.
7. Csanyi G., Littlewood P.B., Nevidomskyy A.H., Pickard C.J., Simons B.D. The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds, *Nature Physics*, 2005, vol. 1, issue 1, pp. 42-45. DOI: 10.1038/nphys119.
8. Stark M.S., Kuntz K.L., Martens S.J., Warren S.C. Intercalation of layered materials from bulk to 2D, *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, issue 27, art. no. 1808213, 47 p. DOI: 10.1002/adma.201808213.
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite, *Advances in Physics*, 2002, vol. 51, issue 1, pp. 1-186. DOI: 10.1080/00018730110113644.
10. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 2007, vol. 143, issue 1-2. pp. 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
11. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters*, 2006, vol. 97, issue 8, pp. 187401-1-187401-4. DOI: 10.1103/physrevlett.97.187401.
12. Casiraghi C. Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2009, vol. 3, issue 6, pp. 175-177. DOI: 10.1002/pssr.200903135.
13. Zabel J., Nair R. R., Ott A. et al. Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, issue 2, pp. 617-621. DOI: 10.1021/nl203359n.
14. Saito R., Jorio A., Souza Filho A.G. et al. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Physical Review Letters*, 2001, vol. 88, issue 2, pp. 027401-1-027401-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.027401.
15. Akhmatov Z.A., Khokonov A. Kh., Tarala V.A. Vibrational dynamics of pristine and the hydrogenated graphene surface, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2016, vol. 80, issue 11, pp. 1341-1343. DOI: 10.3103/S1062873816110058.
16. Giannozz, P., Baroni S., Bonini N. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, art. no. 395502, 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
17. Tang W., Sanville E., Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 8, art. no. 084204, 7 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.
18. Chacón-Torres J.C., Wirtz L., Pichler T. Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, issue 10, pp. 9249-9259. DOI:10.1021/nn403885k.

Original paper

Study of potassium intercalated graphite by Raman spectroscopy

Z.A. Akhmatov[1,2,3], A.Kh. Khokonov[2,3], I.N. Sergeev[2], M.G. Ambartsumov[4]
[1]*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*
[2]*Institute of Nuclear Research of RAS, Moscow, Russia*
[3]*Kabardino-Balkarian Scientific Center of RAS, Nalchik, Russia*
[4]*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.024

Abstract: In this paper, a study of a graphite intercalation compound by potassium was carried out using Raman spectroscopy. The purpose of the study was to determine the intercalation stage and study the influence of intercalated atoms on the vibrational properties of highly oriented pyrolytic graphite lattice. The intercalation of highly oriented pyrolytic graphite by potassium was performed using a two-zone method. Raman spectra were obtained for both pure and intercalated highly oriented pyrolytic graphite. The experiments carried out to identify the synthesized structures showed the formation of sixth stage graphite intercalation compound. Knowledge of the stage of the intercalated graphite compounds is important for its use as a superconducting material, as well as in supercapacitors. In addition, the intercalation stage is a key factor in obtaining graphene by chemical exfoliation of graphite intercalation compound, since the number of graphene layers will directly depend on the intercalation stage. In the obtained Raman spectra, the effect of *G*-peak splitting is

observed, indicating a change in the vibrational properties of the graphite lattice during its intercalation due to the charge transfer from the intercalate to the carbon layers. The value of the transferred charge is determined using first-principles calculations.
Keywords: Raman spectroscopy, highly oriented pyrolytic graphite, alkali metals, intercalation, two-zone method, first-principles calculations.

Ахматов Зейтун Ануарович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры теоретической и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»; старший научный сотрудник лаборатории «Астрофизика и физика космических лучей» ФГБУН «Институт ядерных исследований РАН», старший научный сотрудник Института информатики и проблем регионального управления ФГБУН «ФНЦ «Кабардино-Балкарский научный центр РАН»
Хоконов Азамат Хазрет-Алиевич – ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт ядерных исследований РАН»; старший научный сотрудник Института информатики и проблем регионального управления ФГБУН «ФНЦ «Кабардино-Балкарский научный центр РАН».
Сергеев Игорь Николаевич – старший научный сотрудник лаборатории «Астрофизика и физика космических лучей» ФГБУН «Институт ядерных исследований РАН»
Амбарцумов Михаил Георгиевич – ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории технологии тонких пленок и наногетероструктур научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Zeitun A. Akhmatov – Ph. D., Senior Researcher of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov; Senior Researcher of the Laboratory of Astrophysics and Cosmic Ray Physics, Institute of Nuclear Research of RAS, Senior Researcher of the Institute of Informatics and Regional Management Problems, Kabardino-Balkarian Scientific Center of RAS
Azamat Kh. Khokonov – Leading Researcher, Institute of Nuclear Research of RAS; Senior Researcher of the Institute of Informatics and Regional Management Problems, Kabardino-Balkarian Scientific Center of RAS
Igor N. Sergeev – Ph. D., Senior Researcher of the Laboratory of Astrophysics and Cosmic Ray Physics, Institute of Nuclear Research of RAS
Mikhail G. Ambartsumov – Ph. D., Leading Researcher of North-Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 06.09.2024; принята/accepted 07.09.2024.

УДК 538.956 *Оригинальная статья*

Влияние примеси Bi на электрофизические свойства твердых растворов ниобата натрия

Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
pechenkin_kat@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.033

Аннотация. Введение легирующих примесей является классическим способом модификации свойств материалов, в частности, сложных оксидов семейства перовскита с общей формулой ABO_3. Замещаются ионы, находящиеся в позициях *A* и/или *B*. При этом валентность их может совпадать с валентностью основного иона (изовалентное замещение) или отличаться (гетеровалентное замещение). Ниобат натрия ($NaNbO_3$) является удобной основой для создания сегнетоэлектрических твердых растворов. При легировании его свойства варьируются в широком диапазоне, позволяя создавать функциональные материалы для различных приложений. В работе проведено исследование влияния примеси висмута Bi^{3+} при замещении иона ниобия Nb^{5+} на структуру и электрофизические свойства ниобата натрия. Показано, что для таких составов характерно значительное увеличение электропроводности с ростом концентрации примеси, понижение температуры Кюри и изменение зеренной структуры. Концентрация примеси более 10 мол.% приводит к формированию вторичных фаз.

Ключевые слова: ионная проводимость, сегнетоэлектрические твердые растворы, ниобат натрия, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Среди сегнетоэлектрических материалов наиболее распространены материалы со структурой перовскита. Это сложные оксиды с общей формулой ABO_3, где позиции A и B занимают металлы. Путем замещения основных ионов примесными раздельно или сразу по обеим позициям можно менять свойства сегнетоэлектриков в широком диапазоне. Это реализовано при создании такого промышленно важного материала как $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ (ЦТС) и систем на его основе. Их недостатком является использование в производстве токсичных соединений, содержащих свинец [1]. Бессвинцовым аналогом ЦТС являются системы на основе ниобатов щелочных металлов, например на основе ниобата натрия ($NaNbO_3$). Данный материал проявляет как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические свойства в зависимости от внешних воздействий и условий получения [2, 3]. Большое число фазовых переходов [4-6], совместимость с тканями организма человека, низкая плотность и диэлектрическая проницаемость, высокие значения пьезоэлектрических, электрооптических параметров систем на основе ниобата натрия создают условия для их практического применения. Вместе с тем, еще не до конца ясны механизмы влияния модификаторов на

© Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова, 2024

конечные свойства твердых растворов на основе ниобата натрия, особенно при гетеровалентном замещении [7, 8]. В связи с чем, дальнейшие исследования легированной керамики ниобата натрия являются актуальными.

2. Объекты исследований

В качестве объектов исследования была выбрана керамика ниобата натрия ($NaNbO_3 - NN$) и ее твердый раствор с висмутом (NNB). В качестве исходных компонентов использовали Na_2CO_3, Nb_2O_5 и Bi_2O_3. Легирование проводилось путем замещения ниобия в позиции B на висмут в количестве 10 ($NaNb_{0,9}Bi_{0,1}O_{3-\delta} - NNB0{,}1$) и 20 мол.% ($NaNb_{0,8}Bi_{0,2}O_{3-\delta} - NNB0{,}2$). Смешение исходных компонентов проводилось в среде этилового спирта. Предварительно спрессованная шихта подвергалась высокотемпературному отжигу (синтез) в муфельной печи при 700°С в течение 2 часов. Синтезированный материал после повторного измельчения прессовали в заготовки в форме диска и спекали при 1100°С в течение 4 часов. Получившиеся образцы имели диаметр 10 мм и толщину 1,5-2 мм. Электроды наносились при помощи серебряной пасты и вжигались в муфельной печи при 450°С.

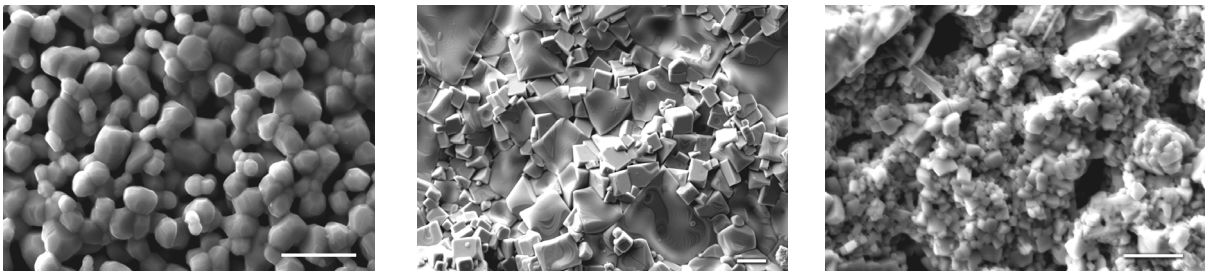
3. Методика исследований

Исследование структуры керамики проводилось при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL 6610 LV в режиме вторичных электронов. Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы электрофизические свойства спеченных образцов. Для этого измерялся тангенс угла диэлектрических потерь и ёмкость образцов на фазочувствительном измерителе Вектор-175 в диапазоне температур 30-650°С и на частотах 1-10^6 Гц. По полученным данным определялась комплексная диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость составов.

4. Результаты исследования структуры и электрофизических свойств твердых растворов $NaNb_{1-x}Bi_xO_{3-\delta}$ (x = 0; 0,1;0,2)

Микроструктура керамики нелегированного ниобата натрия представляет собой неплотную упаковку однородных сферических зерен с большим числом пор (см. рис. 1 а). Средний размер зерен составляет 1,5-2 мкм. При легировании висмутом форма зерен меняется на кубическую и наблюдается достаточно высокая плотность упаковки, но также присутствуют поры, сравнимые с размерами зёрен. Добавление 10 мол.% примеси висмута приводит к значительной неоднородности зеренного состава, средний размер зерен колеблется в диапазоне 1-30 мкм

(см. рис. 1 б). Для образца $NNB0,2$ зерна имеют размер значительно меньший (0,25-3 мкм) и более однородный (см. рис. 1 в). Однако на РЭМ изображениях в этом случае можно наблюдать вторую фазу в виде крупных (5-50 мкм) произвольной формы образований. Они соответствуют по химическому составу ниобату висмута. Таким образом, предел растворимости висмута в ниобате натрия лежит в диапазоне концентраций 10-20 мол.%.



а б в

Рис. 1. РЭМ изображения структуры керамики NN (а), $NNB0,1$ (б), $NNB0,2$ (в). Масштабная метка 5 мкм (а, в) и 10 мкм (б).

Вид температурной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε' у всех исследованных образцов меняется с частотой внешнего электрического поля (см. рис. 2). Так в области низких частот (максимальная частота этого диапазона зависит от состава керамики) максимумов на зависимости $\varepsilon'(T)$ не наблюдается.

Известно [5-6], что фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу в ниобате натрия должен происходить при температуре 640-650°С. В нашем эксперименте это предельно возможная для измерения температура, поэтому фазовый переход зафиксировать не удалось. Кроме основного фазового перехода в керамике ниобата натрия существует до 6 промежуточных фазовых переходов. Наши исследования показали, что локальный максимум диэлектрической проницаемости наблюдается у образца NN при 400°С, начиная с частоты измерительного поля 10 кГц. Его положение не зависит от частоты. Стоит отметить, что согласно некоторым литературным данным [9, 10] сегнетоэлектрические свойства ниобата натрия могут проявляться ниже данной температуры, а при более высоких температурах наблюдаются только фазовые переходы из одного параэлектрического состояния в другое. Таким образом, этот фазовый переход можно считать сегнетоэлектрическим.

Керамика $NNB0,1$ имеет максимум диэлектрической проницаемости при более низкой температуре (260°С), который на частотах выше 145 Гц также не зависит от частоты (см. рис. 2 б). На частотах ниже 145 Гц после максимума наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости, при этом, чем ниже частота, тем интенсивнее рост. Ранее было показано, что выше температуры фазового перехода выполняется закон Кюри-Вейсса,

что свидетельствует о его сегнетоэлектрической природе [11].

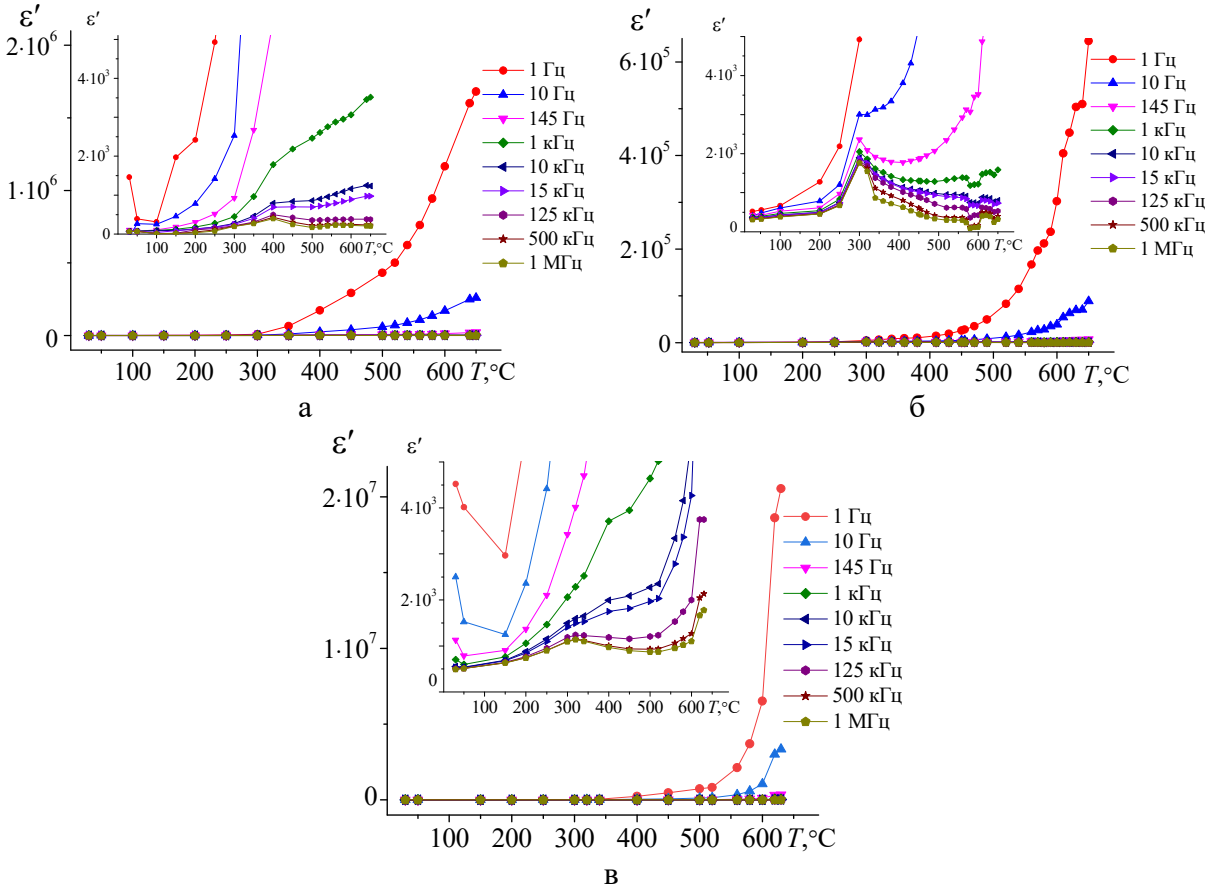


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов: а – NN, б – $NNB0{,}1$, в – $NNB0{,}2$ в диапазоне частот от 1 до 10^6 Гц.

Для состава $NNB0{,}2$ наблюдается более сложная зависимость $\varepsilon'(T)$ от частоты (см. рис. 2 в). Также как у состава с 10 мол.% висмута максимум на частотах выше 100 кГц наблюдается при 300°C. Но при понижении частоты он сильно размывается, смещаясь к температуре 400°C, и затем исчезает. Такое поведение, скорее всего, обусловлено присутствием второй фазы в данном образце.

Для всех исследованных образцов комплексная диэлектрическая проницаемость растет с уменьшением частоты и увеличением температуры, достигая очень больших значений (10^6-10^7), что может говорить о значительной роли миграционной поляризации в данных материалах.

В связи с тем, что валентность катиона висмута Bi^{3+}, а ниобия Nb^{5+}, то висмут выступает в качестве акцепторной замещающей примеси. Это приводит к созданию дефектов в кристаллической структуре легированной керамики, таких как кислородные вакансии [12]. Поэтому в работе также были исследованы температурная и частотная зависимости электропроводности образцов. Как видно на рис. 3 электропроводность

растет с увеличением частоты и температуры. В общем случае, согласно универсальному фрактально-степенному закону [13], проводимость в переменных полях представляет из себя сумму двух слагаемых: проводимости на постоянном токе σ_{dc} и поляризационной составляющей проводимости, т.е. описывается уравнением

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + C\omega^n, \quad (1)$$

где параметры C и n, как и σ_{dc}, зависят от T.

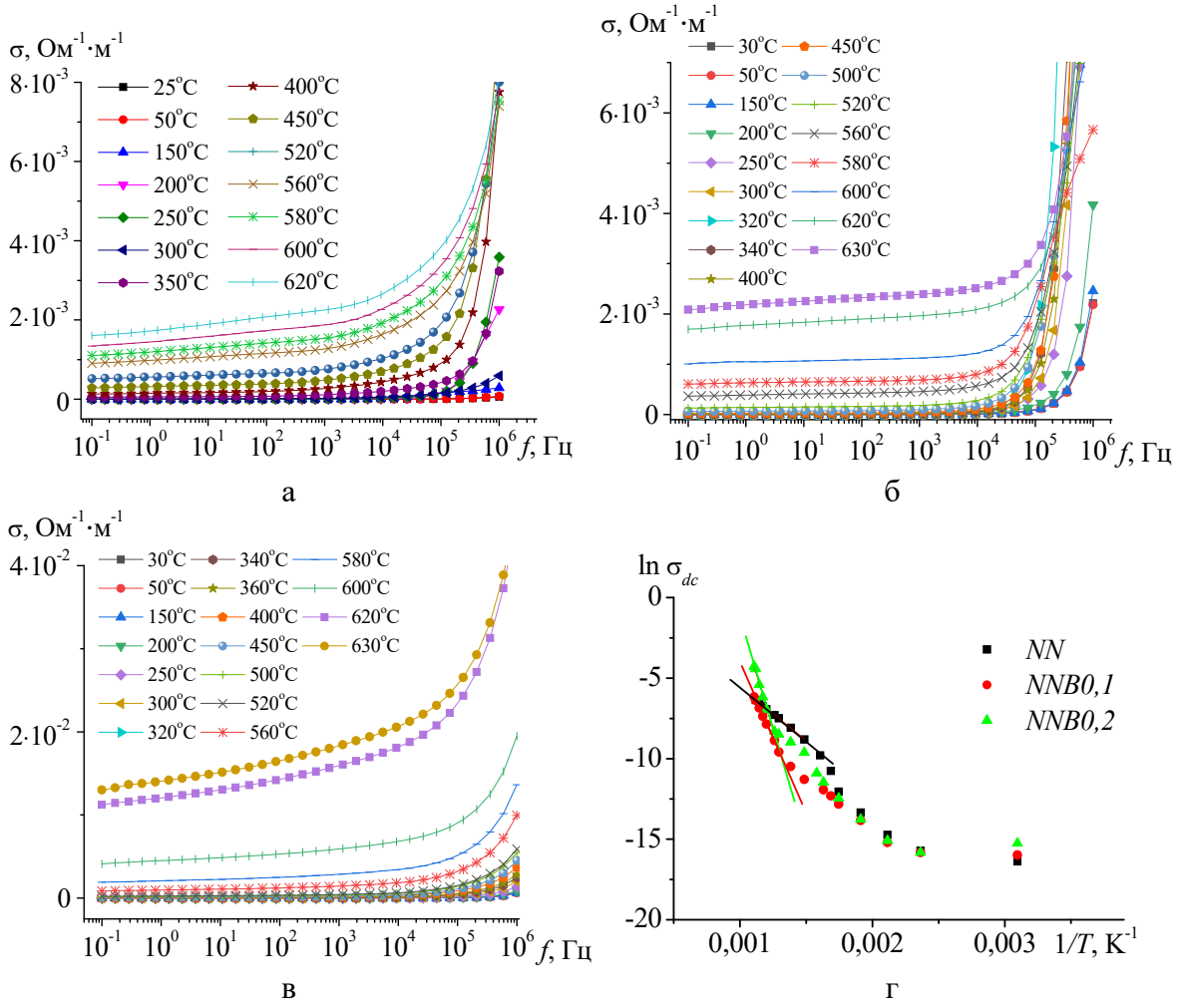


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости при различных температурах: а – для NN, б – $NNB0{,}1$, в – $NNB0{,}2$ и г – зависимость проводимости на постоянном токе от $1/T$ для всех исследуемых составов.

Для всех образцов на зависимости $\sigma(\omega)$ можно выделить два участка: область слабой частотной дисперсии и значительный рост σ после преодоления отметки частоты 10^4-10^5 Гц. Что может служить свидетельством о смене механизма проводимости, обусловленной поляризационными процессами, при изменении частоты.

Путем экстраполяции графиков $\sigma(\omega)$ к пределу $\omega \to 0$ из данных экспериментальных зависимостей было определено значение σ_{dc} при

различных температурах. Величина проводимости на постоянном токе на порядок величины больше у состава $NNB0,2$, чем у других образцов. Стоит отметить, что температурная зависимость σ_{dc} имеет сложный характер. Если построить график зависимости $\ln[\sigma_{dc}](1/T)$ для проверки выполнения закона Аррениуса

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

(здесь σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости на постоянном токе, k – постоянная Больцмана), то получится, что линейный участок, а следовательно и экспоненциальная зависимость проводимости на постоянном токе от температуры, наблюдается только в области высоких температур более 400-500°C (см. рис. 3 г).

Для этих температурных интервалов, исходя из формулы (2), была определена энергия активации проводимости на постоянном токе E_a. Для наших составов она принимает следующие значения соответственно для NN, $NNB0,1$, $NNB0,2$: $E_a = 0,6$ эВ, $E_a = 1,6$ эВ, $E_a = 2,3$ эВ. Таким образом, получается, что энергия активации увеличивается с ростом проводимости образца. Это принципиально отличает легированные висмутом образцы от ранее исследованных керамик NN с примесью железа [14] и циркония [15], в которых с ростом величины электропроводности ее энергия активации уменьшается.

5. Заключение

Легирование керамики NN висмутом приводит к изменению формы и размера зерен: в составах NNB зерна кубической формы и отличаются значительной неоднородностью по размеру. В чистом NN форма зёрен приближена к сферической. Концентрация примеси более 10 мол.% приводит к образованию вторичных фаз, богатых висмутом. Введение акцепторной примеси Bi^{3+} приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости. Фазовый переход, наблюдаемый в чистом ниобате натрия при 400°C, смещается в область более низких температур (260-300°C). При этом на низких частотах во всех составах экстремумы на зависимости $\varepsilon'(T)$ отсутствуют, что может говорить о значительном вкладе миграционной поляризации и проводимости в диэлектрическую проницаемость. С ростом концентрации примеси увеличивается электропроводность керамики и ее энергия активации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006) с использованием

ресурсов Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (НИЛ электронной микроскопии).

Библиографический список:

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
2. **Резниченко, Л.А.** Свойства нестехиометрического ниобата натрия / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская и др. // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып. 3. – С. 43-47.
3. **Fritsch, D.** Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study / D. Fritsch // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 2018. – Art. no. 6416057. – 10 p. DOI: 10.1155/2018/6416057.
4. **Бондарев, В.С.** Теплофизические свойства керамики ниобата натрия в широкой области температур / В.С. Бондарев, А.В. Карташев, М.В. Горев и др. // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 752-758.
5. **Megaw, H.D.** The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // Ferroelectrics. – 1974. – V. 7. – I. l. – P. 87-89. DOI: 10.1080/00150197408237956.
6. **Wood, E.A.** Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds / E.A. Wood // Acta Crystallographica. – 1951. – V. 4. – I. 4. – P. 353-362. DOI: 10.1107/S0365110X51001112.
7. **Vlazan, P.** Exploiting the Bi-doping effect on the properties of $NaNbO_3$ perovskite-type materials / P. Vlazan, M. Poienar, I. Malaescu et al // Chemical Physics. – 2024. – V.579. – Art. no. 112203. – 9 p. DOI: 10.1016/j.chemphys.2024.112203.
8. **Zhang, L**. Tunable phase transitions in $NaNbO_3$ ceramics through bismuth/vacancy modification / L. Zhang, Z. Yan, T. Chen et al // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – V. 9. – I. 12. – P. 4289-4299. DOI: 10.1039/d0tc05969b.
9. **Малышкина, О.В.** Релаксационные процессы в области структурных фазовых переходов на примере керамики на основе ниобата натрия / О.В. Малышкиина, М. Али, Н.Е. Малышева, К.В. Пацуев // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – Вып. 12. – С. 1960-1966. DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53649.461.
10. **Macutkevic, J.** Dielectric properties of $NaNbO_3$ ceramics / J. Macutkevic, A. Molak, J. Banys // Ferroelectrics. – 2015. – V. 479. – I. 1. – P. 48-55. DOI: 10.1080/00150193.2015.1011916.
11. **Оспельников, Н.М.** Фазовые переходы в твердых растворах $Na(Nb_{0.9}Me_{0.1})O_{3-\delta}$ (Me=Bi, Fe) / Н.М. Оспельников, Е.В. Барабанова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87. – № 4. – С. 546-549. DOI: 10.31857/S0367676522700971.
12. **Sirotin, Yu.I.** Fundamentals of crystal physics / Yu.I. Sirotin, M.P. Shaskolskaya; translated by V. Snigirevskaya. – M.: Mir Publ., 1982. – 654 p.
13. **Jonscher, A.K.** Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Pres, 1983. – 396 pp.
14. **Барабанова, Е.В.** Электрофизические свойства твердых растворов $NaNb_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0;0,1;0,2) / Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 16-24. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.016.
15. **Deepanshu, K.** Enhanced ionic conductivity through B-site Zr doping in $NaNbO_3$ solid electrolytes / K. Deepanshu, Y. Deepak, J. Udeshwari // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 613. – Art. № 234948. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234948.

References:

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic, *Official Journal of the European Union L 37*, 2003, vol. 46, pp. 19-23.
2. Reznichenko L.A. Shilkina L.A, Razumovskaya O.N. et al. Properties of nonstoichiometric sodium niobate, *Technical Physics*, 2002. vol. 47, issue 3, pp. 325–329. DOI: 10.1134/1.1463122.
3. Fritsch D. Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study, *Advances in Materials Science and Engineering,* 2018, vol. 2018, art. no. 6416057, 10 p. DOI: 10.1155/2018/6416057.
4. Bondarev V.S., Kartashev A.V., Gorev M.V. et al. Thermal and physical properties of sodium niobate ceramics over a wide temperature range, *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, issue 4, pp. 821-828. DOI: 10.1134/S1063783413040045.
5. Megaw H.D. The seven phases of sodium niobate, *Ferroelectrics*, 1974, vol.7, issue 1, pp. 87-89. DOI:

10.1080/00150197408237956.
6. Wood E.A. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other $AB0_3$ compounds, *Acta Crystallographica*, 1951, vol. 4, issue 4, pp. 353-362. DOI: 10.1107/S0365110X51001112.
7. Vlazan P., Poienar M., Malaescu I. et al. Exploiting the Bi-doping effect on the properties of $NaNbO_3$ perovskite-type materials, *Chemical Physics*, 2024, vol. 579, art. no. 112203, 9 p. DOI: 10.1016/j.chemphys.2024.112203.
8. Zhang L., Yan Z., Chen T., et al. Tunable phase transitions in $NaNbO_3$ ceramics through bismuth/vacancy modification, *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, vol. 9, issue 12, pp. 4289-4299. DOI: 10.1039/d0tc05969b.
9. Malyshkina O.V., Ali M., Malysheva N.E., Patsuev K.V. Relaxation processes in the region of structural phase transitions on the example of ceramics based on sodium niobate, *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, issue 12, pp. 1929-1934. DOI: 10.21883/PSS.2022.12.54388.461.
10. Macutkevic J., Molak A., Banys J. Dielectric properties of $NaNbO_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, 2015, vol. 479, issue 1, pp. 48-55. DOI: 10.1080/00150193.2015.1011916.
11. Ospelnikov N.M., Barabanova E.V. Phase transitions in $Na(Nb_{0.9}Me_{0.1})O_{3-\delta}$ (Me=Bi, Fe) solid solutions, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2023, vol. 87, issue 4, pp. 473-476. DOI: 10.3103/S1062873822701489.
12. Sirotin Yu.I., Shaskolskaya M.P. *Fundamentals of crystal physics*, Moscow, Mir Publ., 1982, 654 p.
13. Jonscher A.K. *Dielectric relaxation in solids,* London, Chelsea Dielectrics Press, 1983, 396 p.
14. Barabanova E.V., Ospelnikov N.M, Ivanova A.I. Elektrofizicheskie svojstva tverdykh rastvorov $NaNb_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0;0,1;0,2) [Electrophysical properties of solid solutions $NaNb_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0;0,1;0,2)] Электрофизические свойства твердых растворов, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 16-24. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.016. (In Russian).
15. Deepanshu K., Deepak Y., Udeshwari J. Enhanced ionic conductivity through B-site Zr doping in $NaNbO_3$ solid electrolytes, *Journal of Power Sources*, 2024, vol. 613, art. no. 234948, 11 p.. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234948.

Original paper

Effect of Bi-doping on the electrophysical properties of sodium niobate solid solutions

E.V. Barabanova, N.M. Ospelnikov, A.I. Ivanova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.033

Abstract: Introduction of dopants is a classic method for modifying the properties of materials, in particular, complex oxides of the perovskite family with the general formula ABO_3. Ions located in positions *A* and/or *B* are substituted. In this case, their valence can coincide with the valence of the basic ion (isovalent substitution) or differ (heterovalent substitution). Sodium niobate ($NaNbO_3$) is a convenient basis for producing ferroelectric solid solutions. Doping changes the properties of sodium niobate in a wide range, allowing the production of functional materials for various applications. In this paper, the effect of Bi^{3+} doping upon substitution of niobium ion Nb^{5+} on the structure and electrophysical properties of sodium niobate is studied. It has been shown that such compositions are characterized by a significant increase in electrical conductivity with increasing the doping concentration, a decrease in the Curie temperature, and a change in the grain structure. The dopant concentration is more than 10 mol. % leads to the formation of some secondary phases.

Keywords: ionic conductivity, ferroelectric solid solutions, sodium niobate, dielectric permittivity.

Барабанова Екатерина Владимировна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Оспельников Никита Михайлович – аспирант 3 года обучения физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ekaterina V. Barabanova – Ph. D., Docent, Docent of the Applied Physics Department, Tver State University
Nikita M. Ospelnikov – 3rd year postgraduate student, Physics and Technology Faculty, Tver State University
Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Docent of the Applied Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 05.10.2024; принята/accepted 08.10.2024.

УДК 544.77.03 *Оригинальная статья*

Исследование оптических свойств легированных металлами перовскитных нанокристаллов $CsPbX_3$

В.П. Безверхний, А.Ю. Гагарина, Е.Н. Муратова, А.И. Максимов, В.А. Мошников
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
vlad150897@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.041

Аннотация. В рамках исследовательской работы методом горячей инжекции были получены неорганические свинец-содержащие галогенидные перовскитные нанокристаллы со структурой $CsPbX_3$. Легирование нанокристаллов перовскитов осуществлялось растворными методами, в качестве легирующей примеси выступали ионы цинка и индия. Были исследованы спектры фотолюминесценции и спектры оптической плотности полученных коллоидных растворов. Исследования показали, что легирование перовскитных нанокристаллов ионами металлов приводит к усилению фотолюминесценции и сдвигу максимума спектра фотолюминесценции относительно эталонного состава на 4 и 12 нм для бромидов и йодидов соответственно. Также было показано, что величина сдвига не зависит от типа легирующей примеси. При этом отмечается, что в рамках данной работы легирование не приводит к изменению положения края собственного поглощения.

Ключевые слова: перовскиты, солнечная энергетика, нанокристаллы, легирование, оптические свойства.

1. Введение

Неорганические галогенидные перовскитные нанокристаллы (НК) состава $CsPbX_3$ (где X – атом Cl, Br, I) в настоящее время находят применение в различных областях электроники. Благодаря таким характеристикам как узкая спектральная линия, характеризующаяся параметром FWHM (full width at half maximum – полная ширина на полувысоте), высокая подвижность носителей заряда и коэффициенты поглощения в видимой области, хорошая устойчивость к дефектам, НК перовскитов активно исследуются и применяются в производстве светоизлучающих диодов [1-3], фотоприемников [4] и других оптоэлектронных устройств [5-7]. При этом НК перовскитов обладают низкой стоимостью и совместимостью с промышленными технологиями печати, что делает их перспективными для создания гибких дисплеев нового поколения с высокой четкостью изображения.

Важной особенностью перовскитных НК является возможность тонкой настройки величины энергетического зазора и, соответственно, длины волны переизлучаемого света [8-9]. Так, например, для $CsPbBr_3$ эта величина может варьироваться от 2,25 до 3,15 эВ [10, 11], а для $CsPbI_3$ лежит в диапазоне от 1,73 до 2,13 эВ [12]. Как правило, изменение энергетических характеристик осуществляется путем варьирования

© В.П. Безверхний, А.Ю. Гагарина, Е.Н. Муратова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, 2024

состава НК перовскитов, в частности, замены одного галогена на другой, а также за счет изменения размеров самих НК. Еще одним эффективным способом, позволяющим повлиять на характеристики НК, является легирование НК металлами [13]. Благодаря использованию различных металлов возможно контролировать рост НК и их структурную стабильность при синтезе, тем самым управляя оптическими и электрическими свойствами НК [14]. Основная роль катионов металлов заключается в пассивации поверхностных дефектов, что приводит к снижению количества поверхностных электронных ловушек. Таким образом можно значительно увеличить квантовый выход, улучшить стабильность, а также значительно повысить однородность НК по размерам [15]. В данной работе были исследованы оптические свойства легированных ионами металлов Zn^{2+} и In^{3+} перовскитных НК $CsPbX_3$.

2. Экспериментальная часть

Перовскитые НК состава $CsPbX_3$ были получены методом горячей инжекции. На первом этапе осуществлялся синтез прекурсоров. Для получения прекурсора цезия (олеат цезия) в трехгорловую колбу при непрерывном перемешивании вводились 0,203 г карбоната цезия (Cs_2CO_3), 1 мл олеиновой кислоты и 10 мл октадецена, затем смесь дегазировалась в течение 10 минут и выдерживалась при 130°С до полного растворения солей цезия. Прекурсоры свинца и галогена были получены путем смешения солей свинца ($PbBr_2$, PbI_2) в количестве 0,54 ммоль, 1,5 мл олеиновой кислоты, 3 мл олеинамина и 15 мл октадецена с последующей дегазацией и доведением смеси до 170°С до полного растворения солей свинца. На втором этапе 0,54 ммоль олеата цезия вводилось в трехгорловую колбу с прекурсорами свинца и галогена, после чего смесь охлаждалась на ледяной бане. Полученные НК $CsPbX_3$ растворялись в избытке н-гексана и центрифугировались в течение 20 мин при 13400 об/мин. Полученный осадок повторно растворялся в н-гексане и подвергался центрифугированию.

Легирование НК $CsPbX_3$ осуществлялось путем смешения готовых суспензий перовскитов с растворенными в н-гексане солями металлов в количестве 0,54 ммоль и выдержкой растворов в атмосфере азота в течение 1 ч при температуре 70°С при непрерывно перемешивании. В качестве легирующей примеси были использованы индий ($(CH_3COO)_2InOH$) и цинк ($Zn(O_2CCH_3)_2$). Спектры оптической плотности НК $CsPbX_3$ были получены на спектрофотометре марки ПЭ-5400УФ, спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследовались с помощью монохроматора МДР-206 с длиной возбуждающего излучения 406 нм.

3. Результаты

На рис. 1 и рис. 2 приведены спектры оптической плотности и ФЛ коллоидных растворов легированных и НК $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$.

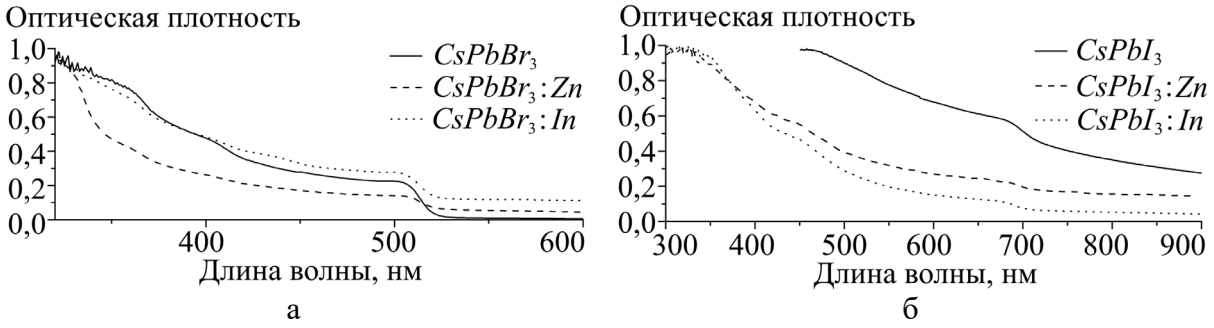


Рис. 1 Спектры оптической плотности нанокристаллов $CsPbX_3$: а – $CsPbBr_3$, б – $CsPbI_3$.

Край собственного поглощения всех систем на основе $CsPbBr_3$ находится вблизи длины волны 515 нм. При этом легирование не приводит к изменению положения края собственного поглощения. Заметно уменьшается интенсивность собственного поглощения в присутствии примесей, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации наночастиц в растворе при проведении легирования.

В отличие от спектров поглощения спектры ФЛ показывают увеличение эффективности излучения частиц за счет легирования. Также наблюдается коротковолновое смещение положения пика ФЛ легированных нанокристаллов до 514 нм относительно 518 нм в нелегированных материалах. Следует также отметить, что для $CsPbBr_3$ положение пика ФЛ не зависит от типа легирующих атомов, применяемых в данной работе (Zn^{2+} и In^{3+}).

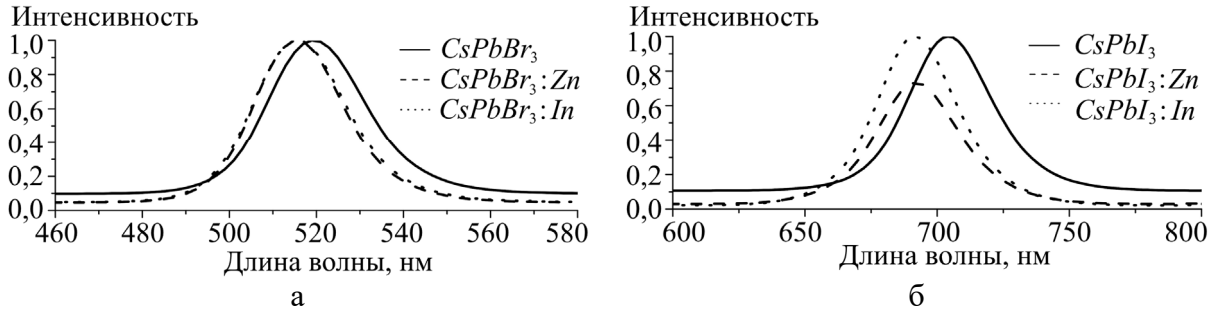


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов $CsPbX_3$: а – $CsPbBr_3$, б – $CsPbI_3$.

Похожая ситуация наблюдается при исследовании ФЛ образцов иодидов, а именно смещение пика ФЛ легированных систем на 12 нм в коротковолновую область относительно нелегированной, люминесценция которой наблюдается при 704 нм. При этом эффективность ФЛ

легированных систем также заметно выше. Однако в спектрах поглощения иодидов наблюдается отличие положения края собственного поглощения в легированных и нелегированных образцах, 690 нм и 700 нм соответственно.

Особого внимания заслуживает установленный в рамках данной работы факт наличия голубого сдвига при постоянстве положения края поглощения для легированных нанокристаллов. Подобное возможно в системах с наноархитектоникой, например, в наногибридных композициях с металлическими наночастицами [16]. Влияние сферической наночастицы с металлической оболочкой на дезактивацию возбужденной квантовой точки. Уникальные оптические свойства металлических наночастиц обусловлены локализованными плазмонами, представляющими собой коллективные колебания электронов проводимости. Наличие таких колебаний приводит к усилению электрического поля внутри и вне наночастиц по сравнению с полем падающей световой волны. Усиленное ближнее поле влияет на оптические свойства квантовых излучателей: атомов, молекул, квантовых точек и других наноразмерных структур, помещенных в него. В ближнем поле может наблюдаться разгорание или затухание люминесценции, усиление оптического поглощения, изменение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии. В [2] авторы анализировали агломерацию квантовых точек в виде кубических мезокристаллов с размерами порядка 10 нм, которые формировались под воздействием Ван-дер-Ваальсовых сил и разрушались при инжекции заряда в диэлектрические прослойки. Интересным является факт обнаружение дополнительных пиков ФЛ, которые авторы интерпретировали как особенности дефектной структуры. При легировании металлами дефектность может изменяться и даже пассивироваться, то есть устраняться. Существуют работы, в которых рассматриваются возможные изменения энергетики ФЛ из-за образования наногетеропереходов [17]. Также необходимо учитывать результаты [18] свидетельствующие о том, что за ФЛ свойства несут ответственность прежде всего оптические переходы в анионных октетах, а процесс взаимодиффузии во многом определяется не только обменном отдельных анионов, но обменом октетов.

Наблюдаемые в рамках данной работы экспериментальные результаты могут быть связаны со всеми перечисленными факторами. Для установления причины возникновения голубого сдвига представленных систем требуются дополнительные исследования.

4. Заключение

Таким образом, было показано, что при легировании систем $CsPbBr_3$

ионами металла наблюдается голубой сдвиг максимума ФЛ на 4 нм, тогда как для систем $CsPbI_3$ это величина достигает 12 нм. При этом величина сдвига не зависит от типа металла (Zn^{2+}, In^{3+}). Необходимо отметить, что наблюдается увеличение эффективности фотолюминесценции легированных систем и отсутствие зазора между положением края собственного поглощения и положением максимума ФЛ в легированных перовскитах (515 нм в легированных бромидах и 690 нм в легированных иодидах).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10029 (https://rscf.ru/project/23-42-10029).

Библиографический список:

1. **Lin, K.** Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent / K. Lin, J. Xing, L.N. Quan et al. // Nature. – 2018. – V. 562. – I. 7726. – P. 245-248. DOI: 10.1038/s41586-018-0575-3.
2. **Дементьев, П.А.** Исследование нанокристаллов $CsPbBr_3$ и их агломератов с помощью методов комбинированной сканирующей зондовой микроскопии и оптической спектрометрии / П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский, Л.Б. Матюшкин и др. // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – № 6. – С. 752-757. DOI: 10.21883/OS.2018.12.46934.241-18
3. **Song, J.** Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs / J. Song, J. Li, L. Xu et al. // Advanced Materials. – 2018. – V. 30. – I. 30. – Art. № 1800764. – 7 p. DOI: 10.1002/adma.201800764.
4. **Xue, J.** Narrowband perovskite photodetector-based image array for potential application in artificial vision. / J. Xue, Z. Zhu, X. Xu et al. // Nano Letters. – 2018. – V. 18. – I. 12. – P. 7628-7634. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03209.
5. **Aleshin, A.N.** Light-emitting field-effect transistors based on composite films of polyfluorene and $CsPbBr_3$ nanocrystals / A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, D.A. Kirilenko et al. // Physics of the Solid State. – 2019. – V. 61. – I. 2. – P. 256-262. DOI: 10.1134/S1063783419020021.
6. **Gao, Y.** Lead halide perovskite nanostructures for dynamic color display. / Y. Gao, C. Huang, C. Hao et al. // ACS Nano. – 2018. – V. 12. – I. 9. – P. 8847-8854. DOI: 10.1021/acsnano.8b02425.
7. **Буджемила, Л**. Электрические и оптические характеристики пленок нанокристаллов перовскитов галогенида свинца $CsPbI_3$ и $CsPbBr_3$, нанесенных на c-Si солнечные элементы для фотовольтаических приложений / Л. Буджемила, А.Н. Алешин, В.Г. Малышкин и др. // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – Вып. 11. – С. 1695-1700. DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53322.418.
8. **Percova, A.** Synthesis and postsynthetic anion exchange of $CsPbX_3$ (X= Cl, Br, I) quantum dots / A. Percova, L.B. Matyushkin // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 917. – I. 6. – Art. № 062041. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/917/6/062041.
9. **Chen, H.** Structure, electronic and optical properties of $CsPbX_3$ halide perovskite: a first-principles study / H. Chen, M. Li, B. Wang, S. Ming, J. Su // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 862. – Art. № 158442. – 6 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158442.
10. **Stoumpos, C.C.** Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr3: a new material for high-energy radiation detection / C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, J.A. Peters et al. // Crystal Growth & Design. – 2013. – V. 13. – I. 7. – P. 2722-2727. DOI: 10.1021/cg400645t.
11. **Posudievsky, O.Yu.** Structural and spectral characteristics of mechanochemically prepared $CsPbBr_3$ / O.Yu. Posudievsky, N. Konoshchuk, V.L. Karbivskyy et al. // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2017. –V. 53. – I. 4. – P. 235-243. DOI: 10.1007/s11237-017-9520-z.
12. **Jung, S.** Enhancement of photoluminescence quantum yield and stability in $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots by trivalent doping / S. Jung, J.H. Kim, J.W. Choi et al. // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – I. 4. – Art. № 710. – 10 p. DOI: 10.3390/nano10040710.
13. **Nenashev, G.V.** Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films / G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, A.A. Ryabko et al. // Solid State Communications. – 2024. – V. 388. – Art. № 115554. – 8 p. DOI: 10.1016/j.ssc.2024.115554

14. **Zhou, Y.** Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications / Y. Zhou, J. Chen, O.M. Bakr, H.-T. Sun // Chemistry of Materials. – 2018. – V. 30. – I. 19. – P. 6589-6613. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02989.
15. **Zhang, M.** Size uniformity of $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots via manganese-doping / M. Zhang, X. Han, C. Yang et al. // Nanomaterials. – 2024. – V. 14. – I. 15. – Art. № 1284. – 11 p. DOI: 10.3390/nano14151284.
16. **Чмерева, Т.М.** Влияние сферической наночастицы с металлической оболочкой на дезактивацию возбужденной квантовой точки / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, Ф.Ю. Мушин // Известия высших учебных заведений. – 2022. – Т. 64. – № 7. – С. 16-27. DOI: 10.17223/00213411/65/7/16.
17. **Wang, F.** High-Responsivity VIS–NIR photodetector based on a $Ag_2S/CsPbBr_3$ heterojunction / F. Wang, H. Zhang, X. Song et al. // ACS Applied Electronic Materials. – 2022. – V. 4. – I. 8. – P. 3922-3929. DOI: 10.1021/acsaelm.2c00587.
18. **Matyushkin, L.B.** Photoluminescence of perovskite $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) nanocrystals and solid solutions on their basis / L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov // Semiconductor. – 2017. – V. 51. – I. 10. – P. 1337-1342. DOI: 10.1134/S106378261710013X.

References:

1. Lin K., Xing J., Quan L. N. et. al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature*, 2018, vol. 562, issue 7726, pp. 245-248. DOI: 10.1038/s41586-018-0575-3.
2. Dement`ev P.A., Dunaevskij M.S., Matyushkin L.B. et al. Study of $CsPbBr_3$ nanocrystals and their agglomerates by combined scanning probe microscopy and optical spectrometry, *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 125, issue 6, pp. 858-863. DOI: 10.1134/S0030400X18120044.
3. Song J., Li J., Xu L. et. al. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs, *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, issue 30, art. no. 1800764, 7 p. DOI: 10.1002/adma.201800764.
4. Xue J., Zhu Z., Xu X. et. al. Narrowband perovskite photodetector-based image array for potential application in artificial vision. *Nano Letters*, 2018, vol. 18, issue 12, pp. 7628-7634. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03209.
5. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Kirilenko D.A. et al. Light-emitting field-effect transistors based on composite films of polyfluorene and $CsPbBr_3$ nanocrystals, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 2, pp. 256-262. DOI: 10.1134/S1063783419020021.
6. Gao Y., Huang C., Hao C. et. al. Lead halide perovskite nanostructures for dynamic color display, *ACS Nano*, 2018, vol. 12, issue 9, pp. 8847-8854. DOI: 10.1021/acsnano.8b02425.
7. Boudjemila L., Aleshin A.N., Malyshkin V.M. et. al. Electrical and optical characteristics of $CsPbI_3$ and $CsPbBr_3$ lead halide perovskite nanocrystal films deposited on c-Si solar cells for photovoltaic applications, *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, issue 11, pp. 1670-1674. DOI: 10.21883/PSS.2022.11.54189.418.
8. Percova A., Matyushkin L.B. Synthesis and postsynthetic anion exchange of $CsPbX_3$ (X= Cl, Br, I) quantum dots, *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 917, issue 6, art. no. 062041, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/917/6/062041.
9. Chen H., Li M., Wang B., Ming S., Su J. Structure, electronic and optical properties of $CsPbX_3$ halide perovskite: a first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 862, art. no. 158442, 6 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158442.
10. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Peters J.A., et al. Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr3: a new material for high-energy radiation detection, *Crystal Growth & Design*, 2013, vol. 13, issue 7, pp. 2722-2727. DOI: 10.1021/cg400645t.
11. Posudievsky O.Yu., Konoshchuk N., Karbivskyy V.L. et al. Structural and spectral characteristics of mechanochemically prepared $CsPbBr_3$, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, vol. 53, issue 4, pp. 235-243. DOI: 10.1007/s11237-017-9520-z.
12. Jung S., Kim J.H., Choi J.W. et al. Enhancement of photoluminescence quantum yield and stability in $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots by trivalent doping, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, issue 4, art. no. 710, 10 p. DOI: 10.3390/nano10040710.
13. Nenashev G.V., Aleshin A.N., Ryabko A.A. et al. Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films. *Solid State Communications*, 2024, vol. 388, art. no. 115554, 8 p. DOI: 10.1016/j.ssc.2024.115554.
14. Zhou Y., Chen J., Bakr O. M., Sun H.-T. Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications, *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, issue 19, pp. 6589-6613 DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02989.
15. Zhang M., Han X., Yang C. et. al. Size uniformity of $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots via manganese-doping, *Nanomaterials*, 2024, vol. 14, issue 15, art. no. 1284, 11 p. DOI: 10.3390/nano14151284.

16. Chmereva T.M., Kucherenko M.G., Mushin F.Yu. Effect of the spherical nanoparticle with a metal shell on deactivation of the excited quantum dot, *Russian Physics Journal*, 2023, vol. 65, issue 7, pp. 1081-1093. DOI: 10.1007/s11182-022-02735-w.
17. Wang F., Zhang H., Song X. et. al. High-responsivity VIS–NIR photodetector based on a $Ag_2S/CsPbBr_3$ heterojunction, *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, vol. 4, issue 8, pp. 3922-3929. DOI: 10.1021/acsaelm.2c00587.
18. Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. Photoluminescence of perovskite $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) nanocrystals and solid solutions on their basis, *Semiconductor*, 2017, vol. 51, issue 10, pp. 1337-1342. DOI: 10.1134/S106378261710013X.

Original paper

Investigation of optical properties of metal-doped $CsPbX_3$ perovskite nanocrystals

V.P. Bezverkhniy, A.Y. Gagarina, E.N. Muratova, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.041

Abstract: As a part of the research work, inorganic lead-containing halide perovskite nanocrystals with the $CsPbX_3$ structure were obtained by the hot injection. The alloying of single crystals of perovskites was carried out by solution methods, zinc and indium ions acted as dopants. The photoluminescence spectra and optical density spectra of the obtained colloidal solutions were studied. Our studies have shown that doping of perovskite nanocrystals with metal ions leads to an increase in photoluminescence as well as to a shift in the maximum of photoluminescence relative to the reference composition by 4 and 12 nm for bromides and iodides, respectively. Also, it has been shown that the magnitude of the shift does not depend on the type of dopant. It is noted that within the framework of this work, doping does not lead to a change in the position of the edge of its own absorption.
Keywords: perovskites, solar energy, nanocrystals, alloying, optical properties.

Безверхний Владислав Павлович – аспирант 4 года обучения кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Гагарина Алена Юрьевна – аспирант 3 года обучения кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Муратова Екатерина Николаевна – к.т.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Максимов Александр Иванович – к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Vladislav P. Bezverkhniy – 4th year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Alena Y. Gagarina – 3rd year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Ekaterina N. Muratova – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Alexander I. Maximov – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Vyacheslav A. Moshnikov – Dr. Sc., Professor, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 24.09.2024; принята/accepted 26.09.2024.

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34 *Оригинальная статья*

Сравнительные исследования особенностей структуры кристаллов $LiNbO_3$:Er:Zn разного генезиса

Л.А. Бобрева[1], Р.А. Титов[1], М.В. Смирнов[1], И.В. Бирюкова[1], С.М. Маслобоева[1], А.Ю. Пятышев[2], Н.В. Сидоров[1], М.Н. Палатников[1]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»*
184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а
[2]*ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»*
119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53
l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.048

Аннотация: Методами спектроскопии инфракрасного поглощения в области валентных колебаний OH^--групп и спектроскопии комбинационного рассеяния света выполнены сравнительные исследования кристаллов двойного легирования $LiNbO_3$:*Er*:*Zn* разного генезиса: кристалла $LiNbO_3$:*Er* (0,53 мол.%):*Zn*(4,02 мол.%), полученного методом твердофазного легирования, и кристалла $LiNbO_3$:*Er* (0,75 мол.%):*Zn*(3,82 мол.%), полученного методом гомогенного легирования. На инфракрасных спектрах поглощения обнаружены небольшие изменения основных параметров полос поглощения с частотами 3483 и 3492 $см^{-1}$, что может быть связано с большей концентрацией легирующей примеси цинка в кристалле $LiNbO_3$:*Er* (0,53 мол.%):*Zn*(4,02 мол.%). По изменению параметра полуширины линии с частотой 271 $см^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния света исследованных кристаллов установлено, что кристалл $LiNbO_3$:*Er* (0,53 мол.%):*Zn*(4,02 мол.%) обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$:*Er* (0,75 мол.%):*Zn*(3,82 мол.%).

Ключевые слова: ниобат лития, твердофазное легирование, гомогенное легирование, эрбий, цинк, двойное легирование, комбинационное рассеяние света, комплексные дефекты, инфракрасная спектроскопия.

1. Введение

Монокристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$), легированные трехвалентными катионами эрбия (Er^{3+}), можно использовать в качестве активного материала лазерных источников оптического излучения, работающих в ближней и средней инфракрасной области спектра, в качестве перспективного материала для применения в интегральной оптике, а также в качестве усилителя сигнала в оптических волокнах для оптической связи [1-3]. Катион эрбия обладает излучательным переходом $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, спектральный пик которого приходится на длину волны 1,54 мкм [4], что делает его удобным для применения в телекоммуникации. Наличие фоторефрактивного эффекта в кристалле $LiNbO_3:Er$, как и в конгруэнтном кристалле $LiNbO_{3cong}$ ($R = [Li]/[Nb] = 0{,}946$), препятствует их практическому применению [5].

© Л.А. Бобрева, Р.А. Титов, М.В. Смирнов, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, А.Ю. Пятышев, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, 2024

Улучшение свойств монокристалла $LiNbO_3:Er$ для повышения его оптической однородности и уменьшения фоторефрактивного эффекта возможно при дополнительном введении в структуру кристалла $LiNbO_3:Er$ «нефоторефрактивной» двухвалентной примеси (например Mg^{2+}, Zn^{2+}). Легирование кристалла $LiNbO_3$ двухвалентной примесью Mg^{2+} приводит к снижению коэрцитивного поля до 4,6 кВ/мм и существенному повышению его оптической стойкости к повреждению оптическим излучением [6]. Однако, в кристаллах $LiNbO_3:Mg$ присутствует эффект «темнового трека» [7], приводящий к уменьшению пропускания в видимой области спектра на 10-15% [8]. Кристаллы $LiNbO_3$, легированные двухвалентными катионами Zn^{2+}, обладают ещё более низкими значениями коэрцитивного поля 1,4 кВ/мм [9]. Кроме того, легирование катионами цинка (Zn^{2+}) позволяет более плавно изменять состояние дефектности и физические характеристики кристалла $LiNbO_3$ [10].

Существует несколько способов легирования кристаллов $LiNbO_3$ металлическими элементами [10]. Легирование оказывает влияние на особенности структуры и свойства кристалла, приводит к изменению длин химических связей $Li-O$, $Nb-O$, $Me-O$ (Me – легирующая примесь) и искажению кислородного каркаса кристалла [8, 10]. Методы колебательной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)) являются неразрушающими методами исследования процессов разупорядочения структуры кристаллов $LiNbO_3$. Высокая чувствительность этих методов исследования к изменениям кристаллического поля, возникающим при изменении отношения Li/Nb и состава кристалла вследствие его легирования, приводит к изменению основных параметров спектральных линий (частоты, интенсивности, полуширины) [8, 11].

Таким образом, методы колебательной спектроскопии являются крайне информативными в исследовании тонких особенностей структуры монокристаллов $LiNbO_3$ разного генезиса. Цель данной работы заключается в выполнении сравнительных исследований тонких особенностей структуры монокристалла $LiNbO_3:Er$ (0,53 мол.%):Zn (4,02 мол.%), полученного методом твердофазного синтеза, и монокристалла $LiNbO_3:Er$ (0,75 мол.%):Zn (3,82 мол.%), полученного методом гомогенного легирования, с применением спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп и спектроскопии КРС.

2. Постановка задачи

Исследуемые кристаллы ($LiNbO_3:Er$ (0,53 мол.%):Zn (4,02 мол.%), и

$LiNbO_3:Er$ (0,75 мол.%): Zn (3,82 мол.%) далее – кристалл I и кристалл II, соответственно) были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава на установке «Кристалл-2», оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла по единой методике, подробно описанной в работе [10]. При выращивании кристалла I использовался комбинированный метод легирования расплава: добавление (с последующим тщательным перемешиванием) ZnO квалификации ос.ч. в гранулированную шихту $LiNbO_3:Er$ перед наплавлением тигля [12]. Шихту $LiNbO_3:Er:Zn$ для выращивания монокристалла II синтезировали методом гомогенного легирования, описание которого приведено в работе [13]. В Таблице 1 приведена концентрация легирующих примесей в монокристаллах I и II, а также параметр ΔC, позволяющий оценить степень химической однородности исследуемых образцов [12, 13].

Таблица 1. Концентрация легирующих примесей в конусной и торцевой частях выращенных монокристаллов I и II ($[Zn]_s$ и $[Er]_s$, мол.%) и параметр ΔC (мол.%).

Тип кристалла	Концентрация в кристалле, мол.%				$\Delta C = C_{con} - C_{end}$, мол.%	
	Конус		Торец		ΔC_{Zn}	ΔC_{Er}
	$[Zn]_s$	$[Er]_s$	$[Zn]_s$	$[Er]_s$		
Кристалл I [12]	4,02	0,54	4,02	0,53	0	0,01
Кристалл II [13]	3,82	0,75	3,78	0,72	0,04	0,03

Согласно данным фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии [12, 13], исследуемые кристаллы обладают высоким оптическим качеством и в них отсутствует фоторефрактивный отклик. Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы на спектрометре Bruker VERTEX 70x со спектральным разрешением 0,4 см$^{-1}$. Измерения проводились при давлении 1,78 гПа и комнатной температуре. Спектры КРС исследуемых в данной работе кристаллов были зарегистрированы при комнатной температуре в 180-градусной геометрии рассеяния $Y(ZZ,ZX)\overline{Y}$ на спектрометре BWS465-785H i-Raman Plus (B&W Tek, USA, Plainsboro Township, NJ), оснащённым непрерывным лазером с длиной волны 785 нм (10 мВт), в диапазоне 65-1000 см$^{-1}$. Время съёмки составило 200 секунд. Ошибки в определении параметров линий в спектрах КРС и ИК-поглощения составляют около 2%. Для обработки экспериментальных данных и определения основных параметров спектральных линий ИК-спектров поглощения и спектров КРС исследуемых образцов были использованы программные пакеты: LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных

колебаний OH^--групп монокристалла $LiNbO_{3conq}$, кристаллов I и II. Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов свидетельствует о разных позициях OH^--групп в кристаллах и о разных значениях квазиупругих постоянных связей $O-H$ в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими (Zn^{2+}, Er^{3+}) катионами.

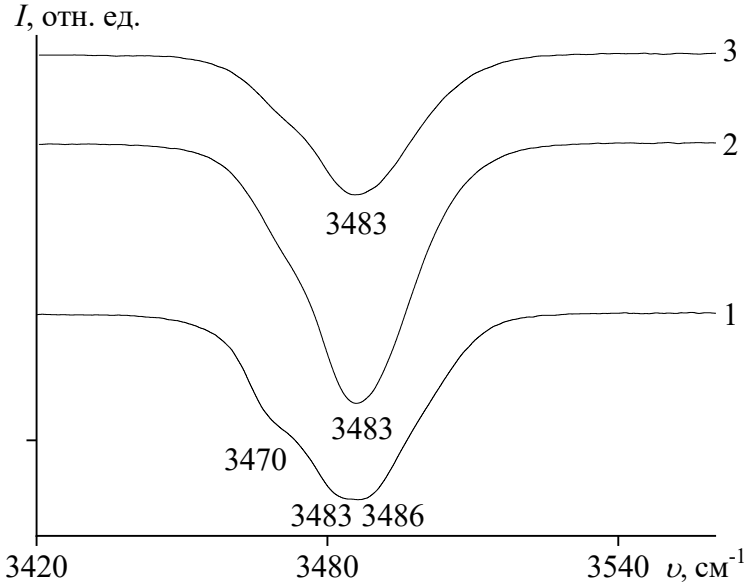


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп монокристаллов $LiNbO_3$: 1 – $LiNbO_{3conq}$; 2 – кристалл I; 3 – кристалл II.

В кристалле $LiNbO_{3conq}$ количество катионов лития в кристаллической решетке кристалла меньше, чем катионов ниобия. Часть ионов ниобия занимают основные позиции лития, в связи с чем, согласно сплит-модели Li-вакансий, формируются точечные дефектные центры (Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^-) [14]. В структуре кристаллов, выращенных в воздушной атмосфере, присутствуют атомы водорода [11, 15], которые притягиваются к точечному дефектному центру (V_{Li}^-), вследствие его отрицательного заряда. В результате образуется сложный комплексный дефект ($V_{Li}-OH$), которому на ИК-спектре отвечают полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 см$^{-1}$.

ИК-спектры исследуемых кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$ подобны друг другу (см. рис. 1). Согласно данным Таблицы 2, для кристалла I наблюдается незначительное увеличение интенсивности и полуширины для полос поглощения с частотами 3483 и 3492 см$^{-1}$, по сравнению с кристаллом II. Предположительно это может быть связано с изменением стехиометрии в кристалле I вследствие вхождения большей концентрации

легирующей примеси цинка, см. Таблицу 1.

Таблица 2. Параметры линий в ИК-спектрах поглощения монокристалла $LiNbO_{3conq}$, кристаллов I и II при T =293 К

Кристаллы	v, см$^{-1}$	I, отн. ед.	S, см$^{-1}$
$LiNbO_{3conq}$	3467	0,06	13,01
	3483	0,16	23,08
	3486	0,34	27,85
	3490	0,06	12,51
Кристалл I	3471	0,06	14,67
	3483	0,20	16,54
	3492	0,13	15,79
	3504	0,02	14,74
Кристалл II	3471	0,05	16,17
	3483	0,10	13,85
	3492	0,08	14,74
	3501	0,02	18,32

Согласно данным [11, 15], резкий сдвиг ИК-спектра в длинноволновую область свидетельствует о том, что концентрация легирующих примесей в кристалле превышает пороговое значение. В кристалле одинарного легирования $LiNbO_3:Zn$ концентрационный порог, при котором происходит кардинальное изменение механизма вхождения легирующей примеси, составляет $\approx 6{,}76$ мол.% ZnO в расплаве. В кристалле $LiNbO_3:Er$, согласно данным [16], концентрационный порог составляет 3 мол.%. Поскольку мы не обнаружили существенных изменений на ИК-спектрах (сдвига полос в длинноволновую область, появления новых полос поглощения) можно заключить, что концентрация каждой легирующей примеси при двойном легировании кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$, выращенных из шихты разного генезиса, не превышает порогового значения.

На рис. 2 представлены спектры КРС монокристаллов I и II, зарегистрированные в геометрии рассеяния $Y(ZZ,ZX)\overline{Y}$. В данной геометрии рассеяния одновременно проявляются фундаментальные колебания $A_1(TO)$-типа симметрии, характерные для геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$, и колебания $E(TO)$-типа симметрии, проявляющиеся в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ (колебания A_1 поляризованы вдоль оси Z, колебания E – в плоскости $X-Y$ [17]). Основные параметры спектральных линий исследованных кристаллов сведены в Таблице 3.

Спектры КРС монокристаллов I и II подобны друг другу (см. рис. 2). Отнесение обнаруженных спектральных линий к определённым типам

колебаний выполнено на основе работ [8, 17-19], см. Таблицу 3.

Спектр КРС монокристалла I обладает большей (≈ в 1,1 – 2 раза) интенсивностью спектральных линий, по сравнению со спектром монокристалла II, см. рис. 2. Особенностью спектров КРС исследованных кристаллов является наличие линии с частотой ~ 191 см$^{-1}$, которую, как мы считаем, стоит отнести к колебаниям $E(LO)$-типа симметрии ($E(LO)$ колебания, в соответствии с правилами отбора, в 180-градусной геометрии рассеяния проявляются совместно с колебаниями $A_1(TO)$-типа симметрии в геометрии рассеяния $Y(XX)\overline{Y}$ [17,19]).

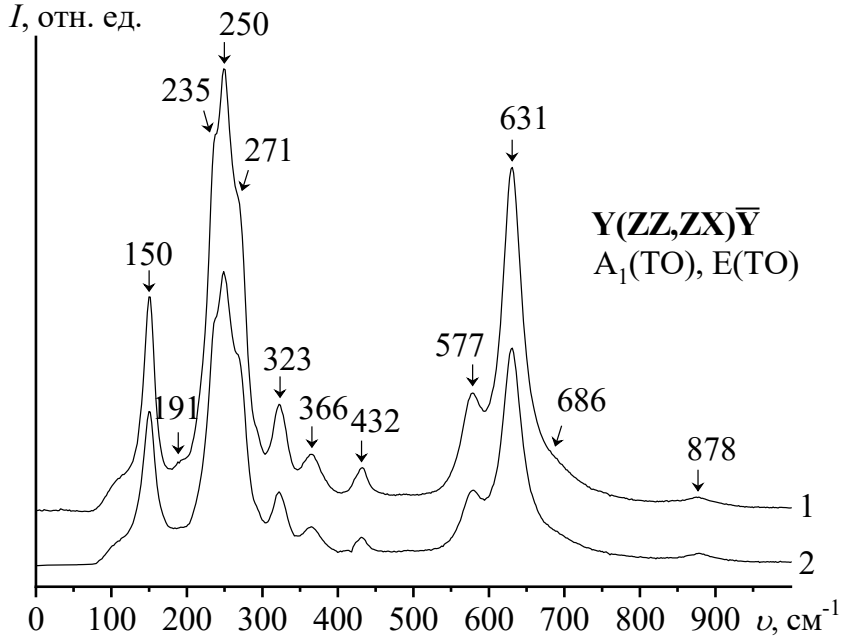


Рис. 2. Спектры КРС монокристаллов I (1) и II (2) в геометрии рассеяния $Y(ZZ,ZX)\overline{Y}$ ($A_1(TO)$, $E(TO)$) при T = 293 К.

В спектрах исследованных кристаллов обнаружены три из четырёх полносимметричных фундаментальных колебания $A_1(TO)$-типа симметрии, разрешённых правилами отбора, с частотами 250, 271 и 631 см$^{-1}$, см. рис. 2 и Таблицу 3. Анализируя изменение параметра полуширины спектральных линий с частотами 250 и 271 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям ионов Nb вдоль оси Z относительно кислородного октаэдра и колебаниям ионов Li и Nb в противофазе [19,20], соответственно, можно оценить степень упорядочения катионной подрешётки исследуемых кристаллов.

Параметр ширины спектральной линии с частотой 250 см$^{-1}$ не изменяется в исследованных кристаллах, что свидетельствуют об аналогичных особенностях подрешёток ниобия в кристаллах I и II, см. Таблицу 3. Однако параметр полуширины спектральной линии с частотой 271 см$^{-1}$ в спектре кристалла II больше ширины соответствующей линии в

спектре кристалла I, см. Таблицу 3. Можно заключить, что кристалл I, полученный по технологии прямого легирования, обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом II, полученным по технологии гомогенного легирования.

Таблица 3. Основные параметры линий (ν и S, см$^{-1}$), проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов I и II в геометрии рассеяния $Y(ZZ,ZX)\overline{Y}$ ($A_1(TO)$, $E(TO)$) при T = 293 К.

Тип колебания	Кристаллы $LiNbO_3:Er:Zn$			
	Кристалл I		Кристалл II	
	ν	S	ν	S
$E(TO)$ 1 [17-19]	150	18	150	21
$E(LO)$ 1 [17,18], $E(LO)$ 2 [19]	191	26	188	33
$E(TO)$ 2 [17,18], $E(TO)$ 3 [19]	235	13	235	11
$A_1(TO)$ 1 [17-19]	250	27	249	27
$A_1(TO)$ 2 [17-19]	271	19	271	21
$E(TO)$ 5 [19], $E(TO)$ 4 [17,18]	323	24	323	25
$E(TO)$ 6 [19], $E(TO)$ 5/6 [17,18]	366	33	365	34
$E(TO)$ 7 [17-19]	432	26	431	29
$E(TO)$ 8 [17-19]	577	33	577	37
$A_1(TO)$ 4 [17-19]	631	32	631	31
$E(TO)$ 9 [17,18]	685	96	686	100
$E(LO)$ 9 [17-19], $A_1(LO)$ 4 [17-19]	878	58	878	56

Параметр ширины спектральной линии с частотой 250 см$^{-1}$ не изменяется в исследованных кристаллах, что свидетельствует об аналогичных особенностях подрешёток ниобия в кристаллах I и II, см. Таблицу 3. Однако параметр полуширины спектральной линии с частотой 271 см$^{-1}$ в спектре кристалла II больше ширины соответствующей линии в спектре кристалла I, см. Таблицу 3. Можно заключить, что кристалл I, полученный по технологии прямого легирования, обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом II, полученным по технологии гомогенного легирования.

Это можно объяснить следующим образом. Во-первых, метод гомогенного легирования позволяет ввести в структуру кристалла большую концентрацию допирующего элемента, по сравнению с методом прямого легирования [10], и, как правило, приводит к внедрению в вакантные октаэдры структуры кристалла не только катионов ниобия (как и при методе прямого легирования), но также и допирующего элемента (на примере кристаллов $LiNbO_3:Mg:B$ [21] – магний встраивается в вакантный

кислородный октаэдр только в кристаллах, полученных методом гомогенного легирования). Наличие катиона металла (ниобия или допирующего элемента) в вакантном кислородном октаэдре нарушит правильное чередование катионов металлов вдоль оси роста кристалла, что может быть отражено в увеличении полуширины спектральной линии с частотой 271 $см^{-1}$, см. Таблицу 3. Во-вторых, кристалл II содержит большую концентрацию катионов Er, по сравнению с кристаллом I, см. Таблицу 1 (0,75 и 0,54 мол.%, соответственно). Согласно работе [22], катионы эрбия начинают встраиваться в вакантные кислородные октаэдры при концентрации Er 2,48 масс.%, а при меньшей концентрации (0,08, 0,8 и 2,19 масс.%) локализуются в литиевых октаэдрах, что также можно проследить по изменению ширины линии с частотой 271 $см^{-1}$. В-третьих, кристалл I обладает более высокой степенью химической однородности (см. Таблицу 1), по сравнению с кристаллом II, что также может повлиять на степень упорядочения структурных единиц катионной подрешётки.

4. Заключение

Методами ИК-спектроскопии поглощения и спектроскопии КРС проведены сравнительные исследования кристаллов $LiNbO_3 : Er : Zn$ разного генезиса. На ИК-спектрах поглощения кристалла I, по сравнению с кристаллом II, обнаружено увеличение интенсивности и полуширины полос поглощения с частотами 3483 и 3492 $см^{-1}$, что может быть связано с разной величиной стехиометрии исследованных кристаллов вследствие вхождения большей концентрации легирующей примеси цинка в кристалл I. При этом индивидуальные пороговые значения для легирующих добавок цинка и эрбия в исследованных кристаллах не достигнуты. Анализ изменения параметров полуширины спектральных линий с частотами 250 и 271 $см^{-1}$ в спектрах КРС позволил установить, что кристалл I обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом II. Данные изменения, возможно, обусловлены разным влиянием использованных для получения исследуемых кристаллов методов легирования на особенности вхождения и распределения допирующих металлов в структуре кристаллов $LiNbO_3 : Er : Zn$, их различной степенью химической однородности и отличающейся в них концентрацией редкоземельного элемента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых учёных (№ 216 от 25.06.2024) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2022-0016).

Библиографический список:

1. **Mignotte, C.** Structural characterization for Er^{3+} -doped oxide materials potentially useful as optical devices / C. Mignotte // Applied Surface Science. – 2004. – V. 226. – I. 4. – P. 335-370. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.10.051.
2. **Qi, Y.** Integrated lithium niobate photonics / Y. Qi, Y. Li // Nanophotonics. – 2020. – V. 9. – I. 6. – P. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. **Núñez, L.** Site-selective up-conversion in $LiNbO_3:Er^{3+}$ / L. Núñez, B. Herreros, R. Duchowicz et al. // Journal of Luminescence. – 1994. –V. 60-61. – P. 81-84. DOI: 10.1016/0022-2313(94)90099-X.
4. **Milori, D.M.B.P.** Optical and ESR study of Er^{+} in $LiNbO_3$ / D.M.B.P. Milori, I.J. Moraes, A.C. Hernandes et al. // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – I. 5. – P. 3206-3209. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.3206.
5. **Qian, Y.** Influence of Zn^{2+} ions concentration on the optical properties of $Zn/Er:LiNbO_3$ crystals / Y. Qian, R. Wang, L. Xing et. al. // Crystal Research and Technology – 2011. – V. 46. – I. 11. – P. 1137-1142. DOI: 10.1002/crat.201100254.
6. **Chen, Y.** Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$ / Y. Chen, W. Yan, J. Guo et al. // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – I. 21. – P. 212904-1-212904-3. DOI: 10.1063/1.2135389.
7. **Volk, T.R.** Optical-damage-resistant $LiNbO_3$:Zn crystal / T.R. Volk, V.I. Pryalkin, N.M. Rubinina // Optics Letters – 1990 – V. 46. – I. 18. – P. 996-998. DOI: 10.1364/OL.15.000996.
8. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
9. **Kumaragurubaran, S.** Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal / S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura et. al. // Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies, 22-27 May 2005, Baltimore, Maryland United State. Washington: Optica Publishing Group, 2005. Paper id CMW2. – P. 393-395. DOI: 10.1109/cleo.2005.201790.
10**. Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.
11. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
12. **Biryukova, I.V.** Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Er:Zn single crystals / I.V. Biryukova**,** R.A. Titov, N.A. Teplyakova et al. // Technical Physics. – 2023. – V. 68. – I. 11. – P. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
13. **Masloboeva, S.M.** Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium / S.M. Masloboeva**,** I.N. Efremov, I.V. Biryukova et al. // Inorganic Materials. – 2021. – V. 57. – I. 7. – P. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
14. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al. // Journal of Solid State Chemistry. − 1992. − V. 101. − I. 2. − P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
15. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa et al. // Advances in Physics. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
16. **Bermúdez, V.** Opposite domain formation in Er-doped $LiNbO_3$ bulk crystals grown by the off-centered Czochralski technique / V. Bermúdez, M.D Serrano, P.S. Dutta et al. // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 203. – I. 1-2. – P. 179-185. DOI: 10.1016/s0022-0248(99)00087-1.
17. **Sanna, S.** Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals / S. Sanna, S. Neufeld, M. Rusing et al. // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – I. 22. – P. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
18. **Margueron, S.** Resolved E-symmetry zone-centre phonons in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ / S. Margueron, A. Bartasyte, A.M. Glazer // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 111. – I. 10. – P. 104105-1-104105-6. DOI: 10.1063/1.4716001.
19. **Fontana, M.D.** Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M.D. Fontana, P. Bourson // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 10. – P. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
20. **Caciuc, V.** Ab initio structure and zone-center phonons in $LiNbO_3$ / V. Caciuc, A.V. Postnikov, G. Borstel // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – I. 13. – P. 8806-8813. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806.
21. **Palatnikov, M.** Structure, optical properties and physicochemical features of $LiNbO_3$:Mg,B crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation / M. Palatnikov, O. Makarova, A. Kadetova et al. // Materials. – 2023. – V. 16. – I. 13. – Art. № 4541. – 30 p. DOI: 10.3390/ma16134541.

22. **Palatnikov, M.N.** Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $LiNbO_3$:Er crystals of different composition grown in one technological cycle / M.N. Palatnikov, A.V. Kadetova, L.A. Aleshina // Optics & Laser Technology. – 2022. – V. 147. – Art. № 107671. – 9 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107671.

References:

1. Mignotte C. Structural characterization for Er^{3+}-doped oxide materials potentially useful as optical devices, *Applied Surface Science*, 2004, vol. 226, issue 4, pp. 335-370. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.10.051.
2. Qi Y., Li Y. Integrated lithium niobate photonics, *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, issue 6, pp. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. Núñez L., Herreros B., Duchowicz R. et al Site-selective up-conversion in $LiNbO_3:Er^{3+}$, *Journal of Luminescence,* 1994, vol. 60-61, pp. 81-84. DOI: 10.1016/0022-2313(94)90099-X.
4. Milori D.M.B.P, Moraes I.J., Hernandes A.C. et al. Optical and ESR study of Er^+ in $LiNbO_3$*, Physical Review B*, 1995, vol. 51, issue 5, pp. 3206-3209. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.3206.
5. Qian Y., Wang R., Xing L. et. al. Influence of Zn^{2+} ions concentration on the optical properties of Zn/Er:$LiNbO_3$ crystals, *Crystal Research and Technology*, 2011, vol. 46, issue 11, pp. 1137-1142. DOI: 10.1002/crat.201100254.
6. Chen Y., Yan W., Guo J. et al. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$, *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, issue 21, pp. 212904-1-212904-3. DOI: 10.1063/1.2135389.
7. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-damage-resistant $LiNbO_3$:Zn crystal*, Optics Letters*, 1990, vol. 46, issue 18, pp. 996-998. DOI: 10.1364/OL.15.000996.
8. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
9. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M. et. al. Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal, *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies*, 22-27 May 2005, Baltimore, Maryland United State. Washington, Optica Publishing Group, 2005, paper id CMW2, pp. 393-395. DOI: 10.1109/cleo.2005.201790.
10**.** Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS Publ., 2017, 241 p. (In Russian).
11. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
12. Biryukova I.V., Titov R.A., Teplyakova N.A. et al. Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Er:Zn single crystals, *Technical Physics*, 2023, vol. 68, issue 11, pp. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
13. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V. et al. Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium, *Inorganic Materials*, 2021, vol. 57, issue 7, pp. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
14. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
15. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
16. Bermúdez V., Serrano M.D., Dutta P.S. et al Opposite domain formation in Er-doped $LiNbO_3$ bulk crystals grown by the off-centered Czochralski technique*, Journal of Crystal Growth*, 1999, vol. 203, issue 1-2, pp. 179-185. DOI: 10.1016/s0022-0248(99)00087-1.
17. Sanna S., Neufeld S., Rusing M. et al. Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals, *Physical Review B*, 2015, vol. 91, issue 22, pp. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
18. Margueron S., Bartasyte A., Glazer A.M. Resolved E-symmetry zone-centre phonons in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$, *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, issue 10, pp. 104105-1-104105-6. DOI: 10.1063/1.4716001.
19. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 10, pp. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
20. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. *Ab initio* structure and zone-center phonons in $LiNbO_3$, *Physical Review B*, 2000, vol. 61, issue 13, pp. 8806-8813. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806.

21. Palatnikov M., Makarova O., Kadetova A. et al. Structure, optical properties and physicochemical features of $LiNbO_3$:Mg,B crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation, *Materials*, 2023, vol. 16, issue 13, art. no. 4541, 30 p. DOI: 10.3390/ma16134541.
22. Palatnikov M.N., Kadetova A.V., Aleshina L.A. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $LiNbO_3$:Er crystals of different composition grown in one technological cycle, *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 147, art. no. 107671, 9 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107671.

Original paper

Comparative studies of structural features of $LiNbO_3$:Er:Zn crystals of different genesis

L.A. Bobreva[1], R.A. Titov[1], M.V. Smirnov[1], I.V. Biryukova[1], S.M. Masloboeva[1], A.Yu. Pyatyshev[2], N.V. Sidorov[1], M.N. Palatnikov[1]

[1]*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», Apatity, Russia*

[2]*P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.048

Abstract: Comparative studies of double-doped *$LiNbO_3$:Er:Zn* crystals of different genesis have been carried out using infrared absorption spectroscopy (in the region of OH^--group stretching vibrations) and Raman spectroscopy. A *$LiNbO_3$:Er*(0,53 mol.%):*Zn*(4,02 mol.%) crystal obtained by solid-phase doping and a *$LiNbO_3$:Er*(0,75 mol.%):*Zn*(3,82 mol.%) crystal obtained by homogeneous doping were used in the study. No significant changes have been recorded in the infrared absorption spectra and Raman spectra of crystals obtained using different technologies. Minor changes in the main parameters of the absorption bands with frequencies of 3483 and 3492 cm^{-1} have been detected in the infrared absorption spectra. This may be due to the higher concentration of zinc dopant in the *$LiNbO_3$:Er*(0,53 mol.%):*Zn*(4,02 mol.%) crystal. Measuring the half-width parameter of the band with a frequency of 271 cm^{-1} in the Raman spectra of the studied crystals helped to establish that the *$LiNbO_3$:Er*(0,53 mol.%):*Zn*(4,02 mol.%) crystal has a higher ordering of the structural units of the cation sublattice compared to the *$LiNbO_3$:Er*(0,75 mol.%):*Zn*(3,82 mol.%) crystal.

Keywords: lithium niobate, solid phase doping, homogeneous doping, erbium, zinc, double doping, Raman scattering, complex defects, infrared spectroscopy.

Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Титов Роман Алексеевич – к.т.н., младший научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Смирнов Максим Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Бирюкова Ирина Викторовна – к.т.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Пятышев Александр Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии и структурных исследований, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и

минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»
Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Lubov' A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Roman A. Titov – Ph. D., Junior Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Maxim V. Smirnov – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Irina V. Biryukova – Ph. D., Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Sofja M. Masloboeva – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Raman Light Scattering, P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS
Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and as Head of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 30.09.2024.

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34 *Оригинальная статья*

Сравнительные исследования фотолюминесцентных и оптических свойств, концентрации OH^--групп в кристаллах двойного легирования $LiNbO_3$: Er:Zn

Л.А. Бобрева[1], М.В. Смирнов[1], Р.А. Титов[1], И.В. Бирюкова[1], С.М. Маслобоева[1], А.Ю. Пятышев[2], О.В. Палатникова[1], Н.В. Сидоров[1], М.Н. Палатников[1]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»*
184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а
[2]*ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»*
119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53
l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.060

Аннотация: Выполнен сравнительный анализ фотолюминесцентных свойств, концентрации OH^--групп и оптического качества кристаллов двойного легирования $LiNbO_3$:Er:Zn, полученных из шихты разного генезиса. В кристалле, полученном методом твердофазного легирования $LiNbO_3$:Er(0,53 мол.%):Zn(4,02 мол.%), содержание OH^--групп выше, чем в кристалле $LiNbO_3$:Er(0,75 мол.%):Zn(3,82 мол.%), полученном методом гомогенного легирования. Данные изменения происходят вследствие одновременного формирования в структуре кристалла $LiNbO_3$:Er(0,53 мол.%):Zn(4,02 мол.%) двух видов комплексных дефектов: Zn_{Nb}^{3-}-OH и V_{Li}-OH. Показано, что в кристалле $LiNbO_3$:Er(0,75 мол.%):Zn(3,82 мол.%) наблюдается девиация оптической плотности. Установлено, что фотолюминесценция в видимой области обусловлена излучательными переходами иона Er^{3+} без проявления собственной люминесценции матрицы в исследуемых кристаллов. Для кристалла $LiNbO_3$:Er:Zn, полученного методом твердофазного легирования, интенсивность люминесценции на 77% выше, чем в кристалле, полученного методом гомогенного легирования, что может быть обусловлено участием OH^--групп в передаче энергии между матрицей и ионами Er^{3+}.

Ключевые слова: ниобат лития, двойное легирование, фотолюминесценция, гидроксильные группы, редкоземельная и нефоторефрактивная примесь, точечные и комплексные дефекты

1. Введение

Кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) используются в оптоэлектронных и телекоммуникационных технологиях, а также в качестве основы для твердотельных лазеров и люминофоров [1-3]. Кристалл $LiNbO_3$ конгруэнтного состава ($R = Li/Nb = 0{,}946$) является нестехиометрическим кристаллом, обладающим дефектами Nb_{Li}, V_{Li}, которые можно компенсировать процессом введения различных катионов в структуру кристалла [4-7]. Кислородно-октаэдрический каркас $LiNbO_3$ построен таким образом, что допускает не только одинарное легирование кристаллов различными элементами, но и двойное легирование (солегирование). Солегирование является эффективным способом тонко

© Л.А. Бобрева, М.В. Смирнов, Р.А. Титов, И.В. Бирюкова, С.М., Маслобоева, А.Ю. Пятышев, О.В. Палатникова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, 2024

регулировать геометрию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – Li, Nb, вакансия V, примесный металл) структуры кристалла, упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, определяющих сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла [4,7]. Исследования дефектной структуры солегированных кристаллов $LiNbO_3:Me:Re$ (Me – «нефоторефрактивная» двухвалентная примесь, Re – редкоземельная трехвалентная примесь), обладающих малым фоторефрактивным эффектом и способностью к эффективной излучательной рекомбинации, важны при создании материалов для преобразования лазерного излучения и активно-нелинейных лазерных сред. В кристаллах $LiNbO_3:Me:Re$ кардинально меняется дефектная структура кристалла, что можно использовать для регулирования интенсивности люминесценции редкоземельных ионов в кристалле $LiNbO_3$ [8].

Функциональные свойства, присущие кристаллам $LiNbO_3:Er:Zn$, обусловлены их структурным состоянием, в частности, степенью дефектности, характером размещения как собственных, так и примесных дефектов в решетке, а также возникающими искажениями кислородного каркаса. Роль собственных дефектов, в данном случае, является наиболее определяющей в формировании люминесцентных, фоторефрактивных и нелинейно-оптических свойств монокристалла $LiNbO_3:Er:Zn$. Целью данной работы является сравнительный анализ фотолюминесцентных и оптических свойств, концентрации OH^--групп кристаллов двойного легирования $LiNbO_3:Er:Zn$, выращенных из шихты различного генезиса. Ранее такие сравнительные исследования для кристаллов двойного легирования не проводились.

2. Постановка задачи

Кристаллы $LiNbO_3:Er:Zn$ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского из конгруэнтного расплава ($R = 0{,}946$). При выращивании кристалла $LiNbO_3:Er$ (0,53 мол.%):Zn (4,02 мол.%) (далее кристалл I) использовался метод прямого легирования расплава (комбинированный метод): в шихту $LiNbO_3:Er$, полученную методом твердофазного синтеза-грануляции из смеси $Nb_2O_5 + Er_2O_3 + Li_2CO_3$, добавлялся отожженный оксид цинка. Подробная методика приготовление шихты представлена в работе [9]. Выращивание монокристалла $LiNbO_3:Er$ (0,75 мол.%):Zn (3,82 мол.%) (далее кристалл II) осуществлялось из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора $Nb_2O_5:Zn:Er$, полученного в соответствии с технологической

схемой, приведенной в работе [10].

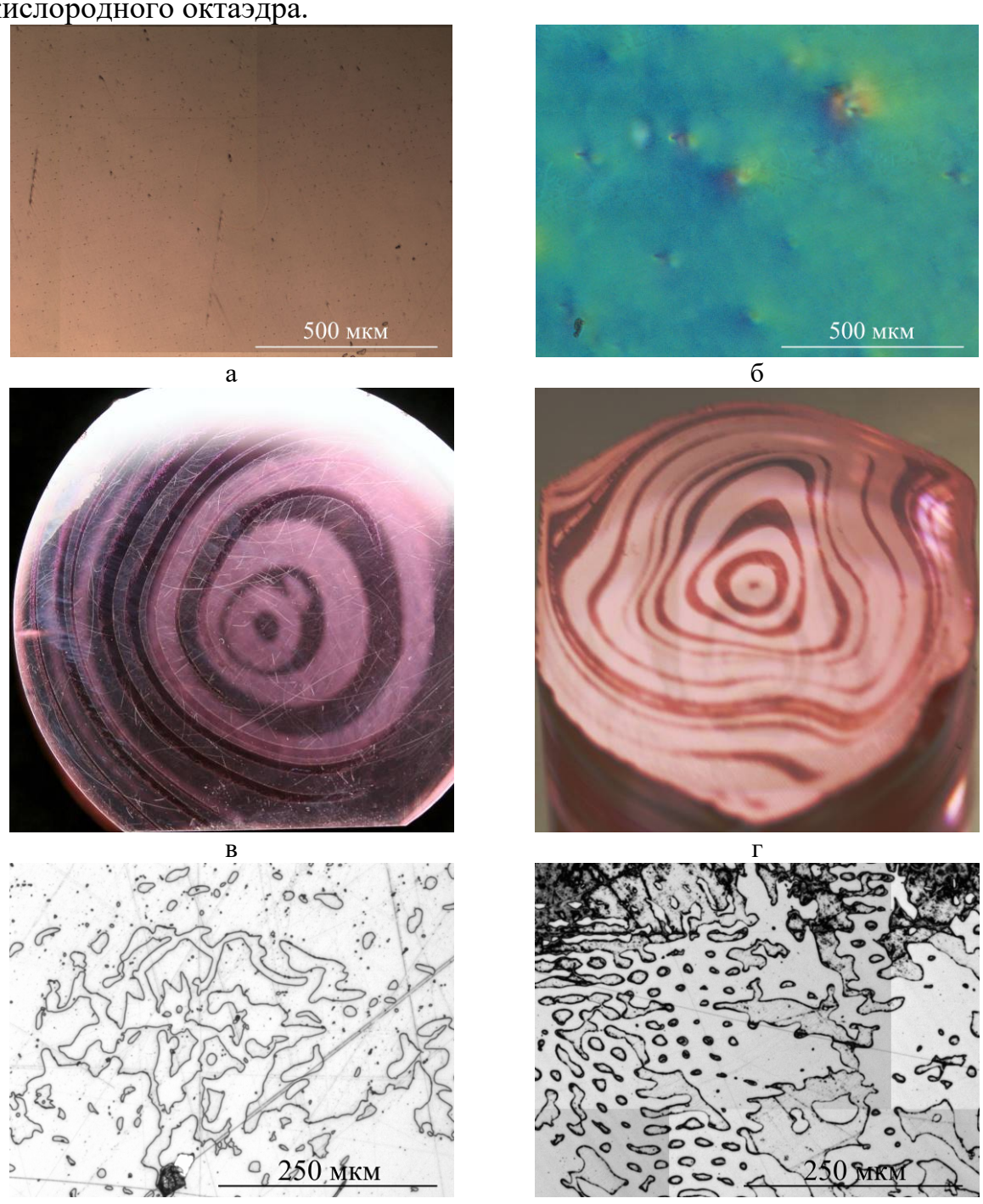
Исследования микроструктуры кристаллов проводили с помощью анализатора изображений «Thixomet», состоящего из микроскопа Axio Observer.D1m «Carl Zeiss», состыкованного с видеокамерой. Для исследований был выбран режим светлого поля и метод дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Кристаллы были предварительно ориентированы, полированы и подвержены химическому травлению. Измерение спектра фотолюминесценции исследуемых кристаллов проводилось в 90-градусной геометрии с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 380-800 нм с разрешением 0,2 нм в нормальных условиях. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный $He-Cd$ лазер ($\lambda_{exalt}=325$ нм, 15 мВт). Для полноты исследования регистрацию спектров исследуемых образцов проводили отдельно для каждого направления в кристалле, то есть в каждом отдельном эксперименте волновой вектор лазерного излучения ($\vec{k}$) был параллелен либо x или y направлению, либо полярной оси (z) кристалла. Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Для сравнения экспериментальных данных каждый спектр нормировался на толщину кристалла. Обработку экспериментальных данных проводили в программном комплексе OriginPro 8.1. Спектры ИК-поглощения зарегистрированы с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70× со спектральным разрешением 0,4 см$^{-1}$. Измерения проводились при давлении 1,78 гПа и комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображения макро-и микроструктуры кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$, выращенных из шихты различного генезиса. ДИК изображения позволяют визуально оценить степень однородности оптической плотности исследуемых кристаллов. Для кристалла II наблюдается девиация оптической плотности, данный тип дефекта является характерной особенностью этого метода синтеза шихты (см. рис. 1 б). ДИК-изображение для кристалла I обладает равномерным цветовым псевдо-окрашиванием, а значит кристалл имеет более высокое оптическое качество (см. рис. 1 а). При сравнении макро- и микроструктуры наблюдается разница в наличии элементов самоорганизации у кристалла I (см. рис. 1 в, д) и отсутствие таковых у кристалла II (см. рис. 1 г, е).

Наличие в структуре кристалла $LiNbO_3$ любого состава литиевого октаэдра способствует образованию в его структуре дефектов замещения.

Главным образом, дефекты замещения в структуре кристалла $LiNbO_3$ это дефекты (Nb_{Li}), где атомы ниобия замещают базовый литий внутри кислородного октаэдра.



а б в г д е

Рис. 1. Микроструктура кристаллов I (а, в, д) и II (б, г, е), *Z*-срез. В режиме ДИК – (а, б), макроструктура – (в, г).

При этом нарушается порядок чередования основных атомов металлов вдоль полярной оси [*Li*] – [*Nb*] – [□] (□ – вакантный октаэдр) [4-

6]. Кроме того, существенно облегчается внедрение примесных металлов в решетку ниобата лития при наличии вакантных кислородных октаэдров. Таким образом, можно направленно изменять свойства кристалла $LiNbO_3$ добавлением в структуру примесных металлов, замещающих основные ионы Li^+ и Nb^{5+} в кислородных октаэдрах. При этом вдоль полярной оси образуются точечные дефекты замещения [6]. Помимо точечных дефектов в кристалле $LiNbO_{3conq}$ существуют такие виды дефектов, которые могут участвовать в процессах излучательной рекомбинации в виде поляронов малого радиуса и биполяронов (Nb_{Nb}, Nb_{Li}, $Nb_{Li} - Nb_{Nb}$) [11].

Фотолюминесценция очень чувствительна к структурным изменениям в кристалле. Согласно данным работы [12], замена катионов Li^+ катионами Re^{3+} способствует появлению дополнительных вакансий в структуре $LiNbO_3$ для уравновешивания зарядов внутри кристалла. Сопутствующим эффектом процесса легирования является наблюдаемое изменение скорости рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда (электронов/дырок) в процессе возбуждения этих материалов. Увеличение скорости рекомбинации благоприятствует фотолюминесцентным свойствам, и этот эффект может быть усилен электронными характеристиками редкоземельных ионов, в частности участием «4*f* орбиталей» в процессе излучения [12, 13]. На рис. 2 а представлены спектры фотолюминесценции кристаллов I и II в геометрии $\vec{k} \parallel z$ при возбуждении $\lambda_{exalt} = 325$ нм. Видно, что каждый спектр состоит из ряда полос излучения в видимой области, природа которых связана с излучательными переходами иона Er^{3+}. Так $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ переходу соответствует эмиссия в области 530-536 нм, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ переходам – в области 551-559 и 657-674 нм, соответственно [14-16]. Люминесценция ионов Er^{3+} возникает за счёт собственного поглощения лазерного излучения матрицей кристалла с последующим переносом энергии на соответствующие 4*f* уровни редкоземельного иона, череды внутриконфигурационных безызлучательных переходов на низлежащие уровни энергии иона Er^{3+} и в конечном счёте его излучением в видимой области спектра. Поглощение матрицей кристалла является доминирующим, так как ширина запрещенной зоны для солегированных кристаллов ниобата лития обычно составляет $\leq 3{,}8$ эВ [17]. Люминесценция собственных центров свечения исследуемых кристаллов не проявляется в области 400-500 нм (см. рис. 2 а), что говорит о передаче энергии ионам Er^{3+} и релаксации электронных возбуждений по безызлучательным каналам.

В кристалле I, полученного прямым твердофазным методом легирования, интенсивность люминесценции выше на 77% относительно

кристалла, полученного методом гомогенного легирования прекурсора $Nb_2O_5 : Zn : Er$, см. рис. 2 а. В кристалле II концентрация Er больше (0,75 против 0,53 мол.%), что говорит о влиянии структурных дефектов кристалла на излучательные процессы иона Er^{3+} или проявление концентрационного тушения люминесценции.

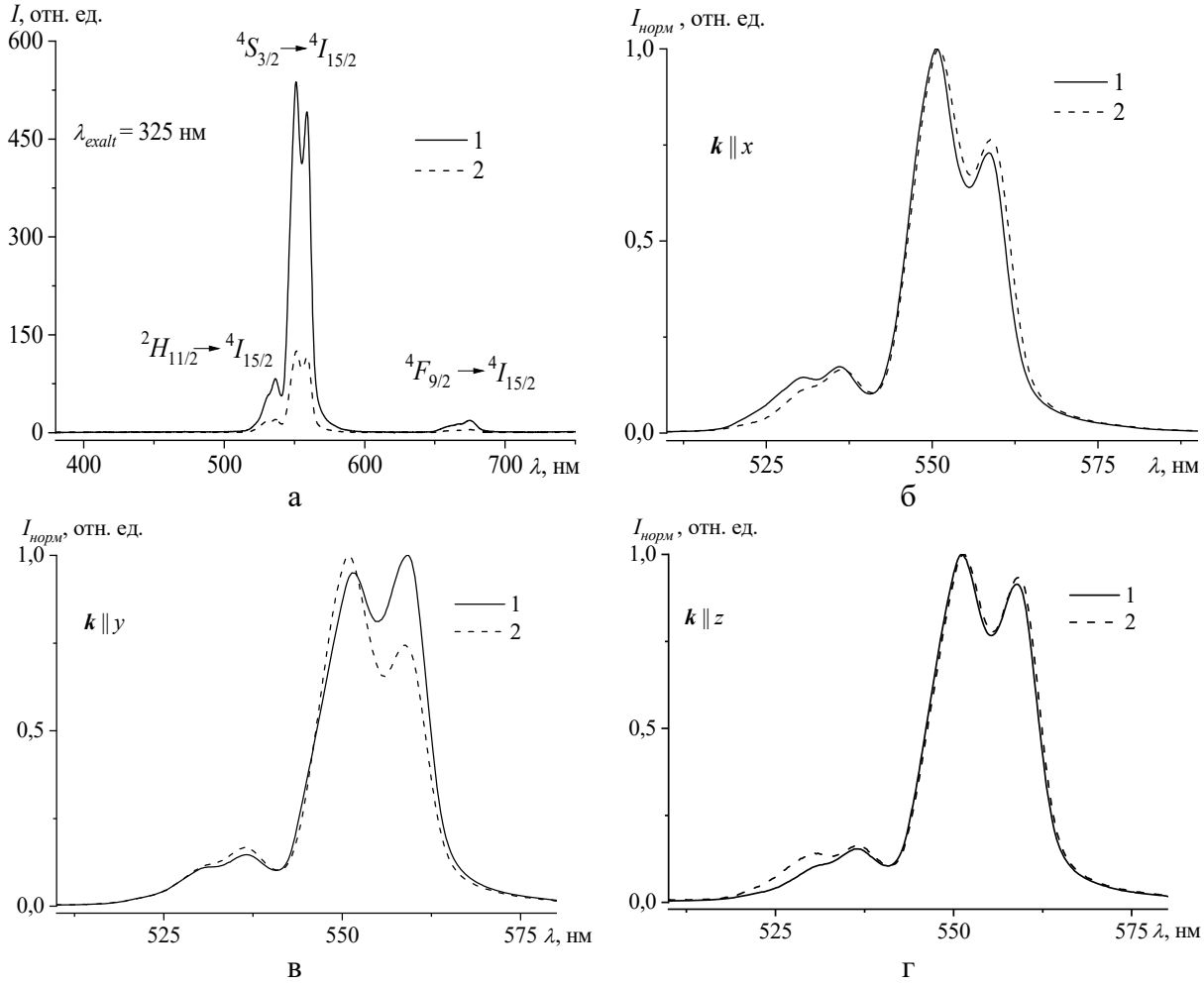


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции в геометрии $\vec{k} \parallel z$ (а) и фрагменты нормированных спектров в различных геометриях (б-г) для кристаллов I – 1 и II – 2.

Вопрос о концентрационном тушении люминесценции иона Er^{3+} в матрице ниобата лития остаётся открытым в связи с отсутствием научных работ по данному направлению. В стеклах с составом $TeO_2 - ZnO - La_2O_3$ потеря эффективной излучательной рекомбинации $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ перехода наблюдается при концентрациях Er>1,00 мол.% [18]. Кроме того, концентрационное тушение зависит от расстояния между ионами Er^{3+} и можно было бы заключить, что в объёме кристалла II наблюдаются кластерные области с высокой и низкой концентрацией Er. Исследование оптической микроскопии доказывает наличие флуктуации оптической

плотности кристалла II (см. рис. 1 б), которая является одной из причин потери эффективной генерации излучения в видимой области спектра данного кристалла. При этом исследование его композиционной однородности показало, что легирующие примеси распределены достаточно однородно по длине монокристалла [10].

На рис. 2 б-г представлены фрагменты нормированных спектров фотолюминесценции исследуемых образцов в различных геометриях. Из рис. 2 б-г видно, что положение основных полос излучения незначительно смещается от образца к образцу, а также наблюдается перераспределение интенсивности люминесценции между компонентами штарковского расщепления. Так разница в положении $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ перехода для геометрии $\vec{k} \parallel$ z составляет -0,5 нм, где знак «-» означает длинноволновое смещение полосы излучения кристалла II относительно кристалла I, см. рис. 2 г. Соотношение интенсивностей полос люминесценции при 551 и 558 нм, $I_{551} : I_{558}$, составляет 0,94:1,00 и 1,00:0,74 для кристалла I и II (см. рис. 2 в), соответственно. При этом в кристалле, полученном прямым методом легирования, наблюдается доминирование полосы излучения при 558 нм относительно 551 нм в геометрии $\vec{k} \parallel$ y, что не наблюдается для кристалла, полученного гомогенным методом легирования, см. рис. 2 в. Эти закономерности говорят о том, что в обоих кристаллах различное кристаллическое поле, влияющее на люминесценцию иона Er^{3+}. Это может быть обусловлено искажением кислородного октаэдра, в центре которого находится ион Er^{3+} и, как следствие, наибольшее проявление данного эффекта наблюдается в кристалле I.

Таблица 1. Концентрация OH^--групп (C $(OH^-) \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$) в кристаллах.

$LiNbO_{3conq}$	3,26	кристалл I	4,07	кристалл II	2,39

На фотолюминесценцию кристаллов $LiNbO_3 : Er : Zn$ может оказывать заметное влияние водородная связь. Во время роста кристаллов $LiNbO_3$ в воздушной атмосфере атом водорода проникает в их структуру и соединяется с атомом кислорода, образовывая гидроксильную группу OH^-, которая участвует в формировании сложных комплексных дефектов ($V_{Li} - OH$, $Me_{Li} - OH$, $Me_{Nb} - OH$, $Me_{Li} - OH - Me_{Nb}$) [5, 19]. Метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^--групп достаточно информативен для изучения дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$. Наличие сложных комплексных дефектов в структуре кристалла $LiNbO_3$ может привести к заметному искажению кислородно-октаэдрических кластеров, определяющих люминесцентные свойства кристалла $LiNbO_3$ [5, 19].

На основе ИК-спектров поглощения можно рассчитать объемную

концентрацию OH^--групп в исследованных кристаллах по методу Клавира [20]. В Таблице 1 приведены данные по концентрациям OH^--групп в исследуемых кристаллах. Видно, что в кристалле II значение концентрации OH^--групп ниже, чем для других кристаллов. Согласно сплит-модели Li-вакансий, в кристалле конгруэнтного состава существует два вида точечных дефектов: 1 мол.% Nb_{Li} (ниобий в положении лития) и 4 мол.% V_{Li}(вакансия лития) [6]. Отрицательно заряженный точечный дефектный центр V_{Li}^- притягивает атомы водорода, формируя сложный комплексный дефект $V_{Li}-OH$. В кристалле II катионы цинка первыми занимают позиции в структуре кристалла, а именно вытесняют Nb_{Li}, формируя точечный дефектный центр Zn_{Li}^+. Затем катионы эрбия замещают основные позиции лития, образуя точечный дефектный центр – Er_{Li}^{2+}. Таким образом, для электронейтральности кристалла на один точечный дефектный центр Zn_{Li}^+ приходится одна вакансия лития ($Zn_{Li}^+ - V_{Li}^-$), а для другого точечного дефектного центра Er_{Li}^{2+} приходится две вакансия лития ($Er_{Li}^{2+} - 2V_{Li}^-$). Поскольку концентрация точечных дефектных центров V_{Li}^- в кристалле уменьшается ($LiNbO_{3conq}$ – 4 мол.% V_{Li}^-; кристалл II – 3 мол.% V_{Li}^-) формирование комплексных дефектов $V_{Li}-OH$ сокращается. Образованные новые дефектные центры Zn_{Li}^+ и Er_{Li}^{2+} заряжены положительно, они отталкивают атом водорода и не происходит формирование новых комплексных дефектов, что приводит к уменьшению концентрации OH^--групп для кристалла II (см. Таблицу 1).

В кристалле одинарного легирования $LiNbO_3:Zn$ присутствуют два концентрационных порога: первый ≈ 5,38 мол.% ZnO в расплаве и второй ≈ 6,76 мол.% ZnO в расплаве [6]. Исследуемые нами кристаллы $LiNbO_3:Zn:Er$ получены вблизи первого концентрационного порога ≈ 5,38 мол.% ZnO в расплаве. Причем кристалл I выращен из расплава с содержанием цинка 5,42 мол.% [9], что несколько выше первого концентрационного порога. С увеличением содержания легирующей примеси цинка, катионы цинка начнут занимать основные позиции Nb, формируя точечный дефектный центр Zn_{Nb}^{3-}. К этому дефектному центру начнут притягиваться положительно заряженные атомы водорода, формируя комплексный дефект $Zn_{Nb}^{3-}-OH$. Количество таких дефектных центров мало, поэтому не приводит к существенным изменениям на ИК спектре, но наблюдается увеличение концентрации OH^--групп за счет формирования двух видов комплексных дефектов $Zn_{Nb}^{3-}-OH$ и $V_{Li}-OH$ для кристалла I (см. Таблицу 1).

4. Заключение

Методами оптической микроскопии, фотолюминесцентного анализа, ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний водородных связей выполнен сравнительный анализ фотолюминесцентных свойств и концентрации OH^--групп кристаллов двойного легирования $LiNbO_3 : Er : Zn$, полученных из шихты разного генезиса. Методом оптической микроскопии установлено, что кристалл, полученный методом прямого легирования расплава, имеет более высокое оптическое качество. Выявлено, что при возбуждении в области собственного поглощения ($\lambda_{exalt} = 325$ нм) исследуемых кристаллов фотолюминесценция в видимой области обусловлена $^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}, {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ переходами иона Er^{3+} без дополнительной эмиссии собственных центров свечения матрицы. В кристалле I интенсивность люминесценции на 77% и концентрация OH^--групп на 41% выше относительно кристалла II. Таким образом, концентрация OH^--групп в кристалле регулирует трансфер энергии от матрицы кристалла к ионам Er^{3+}.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н., доценту Пикулеву В.Б. из ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» за предоставление возможности использования экспериментального оборудования по фотолюминесценции. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых учёных (№ 216 от 25.06.2024) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2022-0016).

Библиографический список:

1. **Chen, F.** 2.7 μm mid-infrared Er-doped thin-film $LiNbO_3$-on-insulator photonic wire laser / F. Chen, Q. Xu, Z.-X. Chen et al. // Optical Materials. – 2023. – V. 140. – Art. № 113844. – 6 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113844.

2. Muñoz**, I.C.** Synthesis and thermoluminescence of erbium-activated lithium niobate / I.C. Muñoz**,** M.A. Landavazo, F. Brown et al. // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – V. 142. – P. 64-70. DOI: 10.1016/j.apradiso.2018.09.020.

3. **Dai, L.** Effect of zirconium content on defect structure and light damage resistance of Zr:Dy:$LiNbO_3$ / L. Dai, L. Zhang, H. Wang, N. Lai // Crystal Research Technology – 2024. – V. 59. – I. 6. – Art. № 2300255. – 9 p. DOI: 10.1002/crat.202300255.

4. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников. – М.: Наука, 2003. – 255 с.

5. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.

6. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al. // Journal of Solid State Chemistry. − 1992. − V. 101. − I. 2.− P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.

7. **Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.

8. **Zhao, L.-J.** Enhancement of Er^{3+} Luminescence in $LiNbO_3$:Mg / L.-J. Zhao**,** J. Yang, J.-J. Xu et al. // Crystals. Chinese Physics Letters. – 2001. – V. 18. − I. 9.− P. 1205-1207. DOI: 10.1088/0256-307X/18/9/316.

9. **Biryukova, I.V.** Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Er:Zn single crystals / I.V. Biryukova**,** R.A. Titov, N.A. Teplyakova et al. // Technical Physics. – 2023. – V. 68. – I. 11. – P. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
10. **Masloboeva, S.M.** Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium / S.M. Masloboeva**,** I.N. Efremov, I.V. Biryukova et al. // Inorganic Materials. – 2021. – V. 57. – I. 7. – P. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
11. **Sommerfeldt, R.** The light-induced charge transport in $LiNbO_3$:Mg,Fe crystals / R. Sommerfeldt, L. Holtman, E. Krätzig, B.C. Grabmaier // Ferroelectrics. – 1989. – V. 92. – I. 1. – P. 219-225. DOI: 10.1080/00150198908211329.
12. **Tsuboi, T.** Spectral properties of Yb^{3+} ions in $LiNbO_3$ single crystals: influences of other rare-earth ions, OH^- ions, and γ-irradiation / T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek, G. Boulon // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 380. − I. 1-2. − P. 196-200. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2004.03.043.
13. **Mandari, K.K.** Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO_2: defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production / K.K. Mandari, A.K.R. Police, J.Y. Do et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. − I. 4. − P. 2073-2082. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.050.
14. **Zhang**, **D.-L**. Er^{3+} upconversion fluorescence of $ErNbO_4$ phosphor for optical temperature sensing / D.-L. Zhang, Z.-P. Hou, F. Han et al. // IEEE Photonics Technology Letters. – 2014. – V. 26. – I. 16. – P. 1601-1604. DOI: 10.1109/LPT.2014.2328094.
15. **Zhang, D.-L.** Absorption and emission characteristics of Er_3NbO_7 phosphor: a comparison with $ErNbO_4$ phosphor and Er:$LiNbO_3$ single crystal / D.-L. Zhang, P.-R. Hua, Y.-M. Cui et al. // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 127. – I. 2. – P. 453-460. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.02.035.
16. **Runciman, W.A.** Absorption and fluorescence spectra of ions in crystals / W.A. Runciman // Reports on Progress in Physics. – 1958. – V. 21. – I. 1. – P. 30-58. DOI: 10.1088/0034-4885/21/1/302.
17. **Sidorov, N.V.** Photoelectric fields and band gap in doped lithium niobate crystals / N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova // Inorganic Materials. – 2018 – V. 54 – I. 6 – P. 581-584. DOI: 10.1134/S0020168518060134.
18. **Dai, S.** Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses / S. Dai, C. Yu, G. Zhou, et al. // Journal of Luminescence. – 2006. – V. 117. – I. 1. – P 39-45. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.04.003.
19. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa et al. // Advances in Physics. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
20. **Klauer, S**. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.

References:

1. Chen F., Xu Q., Chen Z.-X. et al. 2.7 μm mid-infrared Er-doped thin-film $LiNbO_3$-on-insulator photonic wire laser, *Optical Materials*, 2023, vol. 140, art. no. 113844, 6 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113844.
2. Muñoz I.C.**,** Landavazo M.A., Brown F. et al. Synthesis and thermoluminescence of erbium-activated lithium niobate, *Applied Radiation and Isotopes*, 2018, vol. 142, pp. 64-70. DOI: 10.1016/j.apradiso.2018.09.020.
3. Dai L., Zhang L., Wang H., Lai N. Effect of zirconium content on defect structure and light damage resistance of Zr:Dy:$LiNbO_3$, *Crystal Research Technology*, 2024, vol. 59, issue 6, art. no. 2300255, 9 p. DOI: 10.1002/crat.202300255.
4. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
5. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
6. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
7. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS Publ., 2017, 241 p. (In Russian).
8. Zhao L.-J.**,** Yang J., Xu J.-J. et al. Enhancement of Er^{3+} Luminescence in $LiNbO_3$:Mg, *Crystals. Chinese Physics Letters*, 2001, vol. 18, issue 9, pp. 1205-1207. DOI: 10.1088/0256-307X/18/9/316.
9. Biryukova I.V., Titov R.A., Teplyakova N.A. et al. Study of the effect of dopant concentration on the optical

uniformity and photorefractive properties of $LiNbO_3$:Er:Zn single crystals, *Technical Physics*, 2023, vol. 68, issue 11, pp. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
10. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V. et al. Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium, *Inorganic Materials*, 2021, vol. 57, issue 7, pp. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
11. Sommerfeldt R., Holtman L., Krätzig E., Grabmaier B.C. The light-induced charge transport in $LiNbO_3$:Mg,Fe crystals, *Ferroelectrics*, 1989, vol. 92, issue 1, pp. 219-225. DOI: 10.1080/00150198908211329.
12. Tsuboi T., Kaczmarek S.M., Boulon G. Spectral properties of Yb^{3+} ions in $LiNbO_3$ single crystals: influences of other rare-earth ions, OH^- ions, and γ-irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 380, issue 1-2, pp. 196-200. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2004.03.043.
13. Mandari K.K., Police A.K.R., Do J.Y. et al. Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO_2: defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, issue 4, pp. 2073-2082. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.050.
14. Zhang D.-L., Hou Z.-P., Han F. et al Er^{3+} upconversion fluorescence of $ErNbO_4$ phosphor for optical temperature sensing, *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, vol. 26, issue 16, pp. 1601-1604. DOI: 10.1109/LPT.2014.2328094.
15. Zhang D.-L., Hua P.-R., Cui Y.-M. et al. Absorption and emission characteristics of Er_3NbO_7 phosphor: a comparison with $ErNbO_4$ phosphor and Er:$LiNbO_3$ single crystal, *Journal of Luminescence*, 2007, vol. 127, issue 2, pp. 453-460. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.02.035.
16. Runciman W.A. Absorption and fluorescence spectra of ions in crystals, *Reports on Progress in Physics*, 1958, vol. 21, issue 1, pp. 30-58. DOI: 10.1088/0034-4885/21/1/302.
17. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A. Photoelectric fields and band gap in doped lithium niobate crystals, *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, issue 6, pp. 581-584. DOI: 10.1134/S0020168518060134.
18. Dai S., Yu C., Zhou G. et al. Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses, *Journal of Luminescence*, 2006, vol. 117, issue 1, pp. 39-45. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.04.003.
19. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
20. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.

Original paper

Comparative studies of photoluminescent and optical properties, concentration of OH^- groups in double-doped $LiNbO_3$: Er:Zn crystals

L.A. Bobreva[1], M.V. Smirnov[1], R.A. Titov[1], I.V. Biryukova[1], S.M. Masloboeva[1], A.Yu. Pyatyshev[2], O.V. Palatnikova[1], N.V. Sidorov[1], M.N. Palatnikov[1]

[1]Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», Apatity, Russia
[2]P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.060

Abstract: A comparative analysis of the photoluminescent properties, concentration of OH^--groups and optical quality of double-doped crystals obtained from charges of different genesis has been performed. In a $LiNbO_3$:*Er*(0,53 mol.%):*Zn*(4,02 mol.%) crystal obtained by solid-phase doping, the content of OH^--groups is higher than in a $LiNbO_3$:*Er*(0,75 mol.%):*Zn*(3,82 mol.%) crystal obtained by homogeneous doping. These changes occur as a result of the simultaneous formation of two types of complex defects in the $LiNbO_3$:*Er*(0,53 mol.%):*Zn*(4,02 mol.%) crystal structure: Zn_{Nb}^{3-}-*OH* and V_{Li}-*OH*. It has been established that photoluminescence in the visible region is caused by radiative transitions of Er^{3+} without the manifestation of the host's own luminescence in the studied crystals. For the $LiNbO_3$:*Er*:*Zn* crystal obtained by solid-phase doping, the luminescence intensity is 77% higher than in the crystal obtained by homogeneous doping. This may be due to the participation of OH^--groups in the energy transfer between the host and the Er^{3+} ions.

Keywords: lithium niobate; double doping; photoluminescence; hydroxyl groups; rare earth and non-photorefractive dopant; point and complex defects.

Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный

центр РАН»
Титов Роман Алексеевич – к.т.н., младший научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»
Смирнов Максим Владимирович - к.ф.-м.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»
Бирюкова Ирина Викторовна – к.т.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»
Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»
Пятышев Александр Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»
Палатникова Ольга Викторовна – к.т.н., старший научный сотрудник, лаборатория высокотемпературной химии и электрохимии, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»
Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии и структурных исследований, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»
Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Lubov' A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Roman A. Titov – Ph. D., Junior Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Maxim V. Smirnov – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Irina V. Biryukova – Ph. D., Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Sofja M. Masloboeva – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Raman Light Scattering, P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS
Olga V. Palatnikova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of High-temperature Chemistry and Electrochemistry, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS
Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»
Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and as Head of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Поступила в редакцию/received: 02.09.2024; после рецензирования/revised: 27.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 537.226 *Оригинальная статья*

Процессы переключения аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата

Н.Н. Большакова[1], А.И. Иванова[1], Н.Ю. Дружинина[2], Е.М. Семенова[1], С.С. Шипилов[1]
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Желябова, 33
ФГКВОУ ВО «Военная академия воздушно-космической обороны им. Маршала Советского Союза Г.К. Жукова» Минобороны РФ
170022, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Жигарева, 50
semenova_e_m@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.072

Аннотация: В работе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических и переключательных характеристик исходных и отожженных аланинсодержащих кристаллов группы триглицинсульфатов при комнатной температуре. Приведены результаты измерений и расчета эффективной диэлектрической проницаемости, переключаемой поляризации, коэрцитивного поля и поля смещения, коэффициента униполярности и тангенса угла диэлектрических потерь. Установлено, что для большинства образцов до и после отжига петли диэлектрического гистерезиса униполярны и смещены по оси абсцисс, что свидетельствует о преимущественной ориентации доменов и наличии полей смещения. В результате отжига величины коэрцитивного поля и коэффициента униполярности кристаллов уменьшаются, а переключаемой поляризации возрастают. Показано, что полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости кристаллов до отжига имеют экстремумы, лежащие в интервале полей $(5\text{-}7{,}5)\cdot10^4$ В·м$^{-1}$, а после их отжига – $(5\text{-}12)\cdot10^4$ В·м$^{-1}$.

Ключевые слова: триглицинсульфат, гистерезисные свойства, переключаемая поляризация, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Пироэлектрики представляют собой широкий класс функциональных материалов, способных генерировать электрический отклик при изменении температуры или преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Материалы этого типа обеспечивают хорошие характеристики при комнатной температуре благодаря своей высокой чувствительности и равномерному спектральному отклику в широком инфракрасном диапазоне. Этот эффект используется в ряде сенсорных устройств, в первую очередь в неохлаждаемых пироэлектрических инфракрасных датчиках, которые используются как в устройствах охранной сигнализации и газоанализаторах, так и в спектроскопических приборах и тепловизорах [1-6]. Авторами [7] методом испарения из водного раствора выращены монокристаллы триглицинсульфата, легированные ацетатом иттрия. Диэлектрические исследования показали, что эти кристаллы являются потенциальным материалом для ИК-детекторов.

В направленном поиске и формировании новых свойств сегнетоэлектриков особое место занимают работы по исследованию

© Н.Н. Большакова, А.И. Иванова, Н.Ю. Дружинина, Е.М. Семенова, С.С. Шипилов, 2024

кристаллов с контролируемым количеством дефектов, создаваемых введением примесей. Лиганды могут целенаправленно изменять свойства кристаллов, создавая как точечные дефекты, так и объемные комплексы, которые искажают кристаллическую решетку, изменяют доменную структуру и физические свойства материалов. Полезное действие примесей объясняется тем, что в конкретных условиях кристаллизации часть активных центров, расположенных в определенных кристаллографических направлениях, блокируется примесями. В результате только один их вид будет инициировать зародышеобразование, что обеспечивает появление монокристальных слоев с высокой степенью ориентации.

Монокристаллы триглицинсульфата (ТГС) привлекают к себе большое внимание в связи с тем, что обладают сегнетоэлектрическими свойствами при температурах ниже точки Кюри. Несмотря на то, что ТГС состоит из глицина и серной кислоты, которые являются ахиральными молекулами, он образует хиральные кристаллы в сегнетоэлектрической фазе. Наблюдение за сегнетоэлектрическими доменами и исследование петель гистерезиса, а также процессов переключения кристаллов показали, что их полярность становится предпочтительной после легирования небольшим количеством энантиомерным аланином. Подтверждается, что полярность появляется, когда внутреннее электрическое поле смещения, вызванное легированием аланином, больше коэрцитивного поля.[8]

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах, процессах переключения и доменной структуре аланинсодержащих исходных и отожжённых кристаллов триглицинсульфата, легированных марганцем и фосфором. Анализ проведен на основе экспериментальных измерений основных характеристик переключения с учетом данных о реальной доменной структуре образцов.

2. Объекты и методы исследования

Исследования проведены на образцах монокристаллов ТГС, легированных $L-\alpha$-аланином (АТГС), марганцем (АТГС: Mn^{2+}) и фосфором (АТГСР). Монокристаллы выращивались из раствора, содержащего 10 мол.% $L-\alpha$-аланина, а также марганец и фосфор. Образцы подвергались отжигу при температуре 363 К в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением. Объекты исследования представляли собой плоскопараллельные конденсаторы. Полярные срезы образцов металлизировались серебром. Исследования проведены на естественно состаренных и отожженных образцах (см. Таблицу 1).

Электроёмкость образцов измерена с помощью измерителя иммитанса Е7-30. Петли диэлектрического гистерезиса получены методом

Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц. Расчеты диэлектрических проницаемостей и параметров петель гистерезиса проведены по стандартным методикам [9, 10]. Погрешности при определении характеристик переключения кристаллов не превышали 10%. Изучение микроструктуры и поверхностной доменной структуры кристаллов осуществлено на свежих сколах методом растровой электронной микроскопии (РЭМ JEOL 6610LV) при ускоряющих напряжениях 10-15 кВ в режимах вторичных и отраженных электронов [11]. Скол осуществлялся по плоскости спаенности.

Таблица 1. Сведения об объектах исследования.

№	Кристалл	Концентрации АТГС в растворе, мол.%	Толщина образца, d , мм	Площадь поверхности образца, S , мм^2
1	ТГС	0	1,2	59
2	АТГС	10	1,1	30
3	АТГС: Mn^{2+}	10	2,7	90
4	АТГС P	10	1,6	50

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристалла ТГС и группы АТГС при комнатной температуре. Видно, что для образца ТГС (см. рис. 1 а) петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены. По оси абсцисс наблюдаются существенные различия в величинах коэрцитивных полей, что свидетельствует о наличии полей смещения. По оси ординат петли гистерезиса незначительно смещены относительно нулевого уровня. Это соответствует униполярному состоянию образцов, т.е. преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора спонтанной поляризации. До отжига кристалла беспримесного ТГС наибольшее значение переключаемой поляризации составляет порядка $1{,}9\cdot10^{-2}$ Кл·м$^{-2}$. После отжига образца оно возрастает на 30%. Коэрцитивное поле при этом уменьшается на 20%.

Допирование кристаллов ТГС $L-\alpha$-аланином существенно сказывается на величинах полей смещения. До отжига образца АТГС значение его поля смещения на полтора порядка превосходит аналогичное для беспримесного ТГС (см. рис. 1 б).

Введении примеси марганца в кристаллы АТГС существенно влияет на форму и параметры петли диэлектрического гистерезиса. Петли асимметричны, искажены и смещены по координатным осям. Величины полей смещения практически не отличаются от коэрцитивных, а коэффициент униполярности достигает значений порядка 0,8 (см. рис. 1 в).

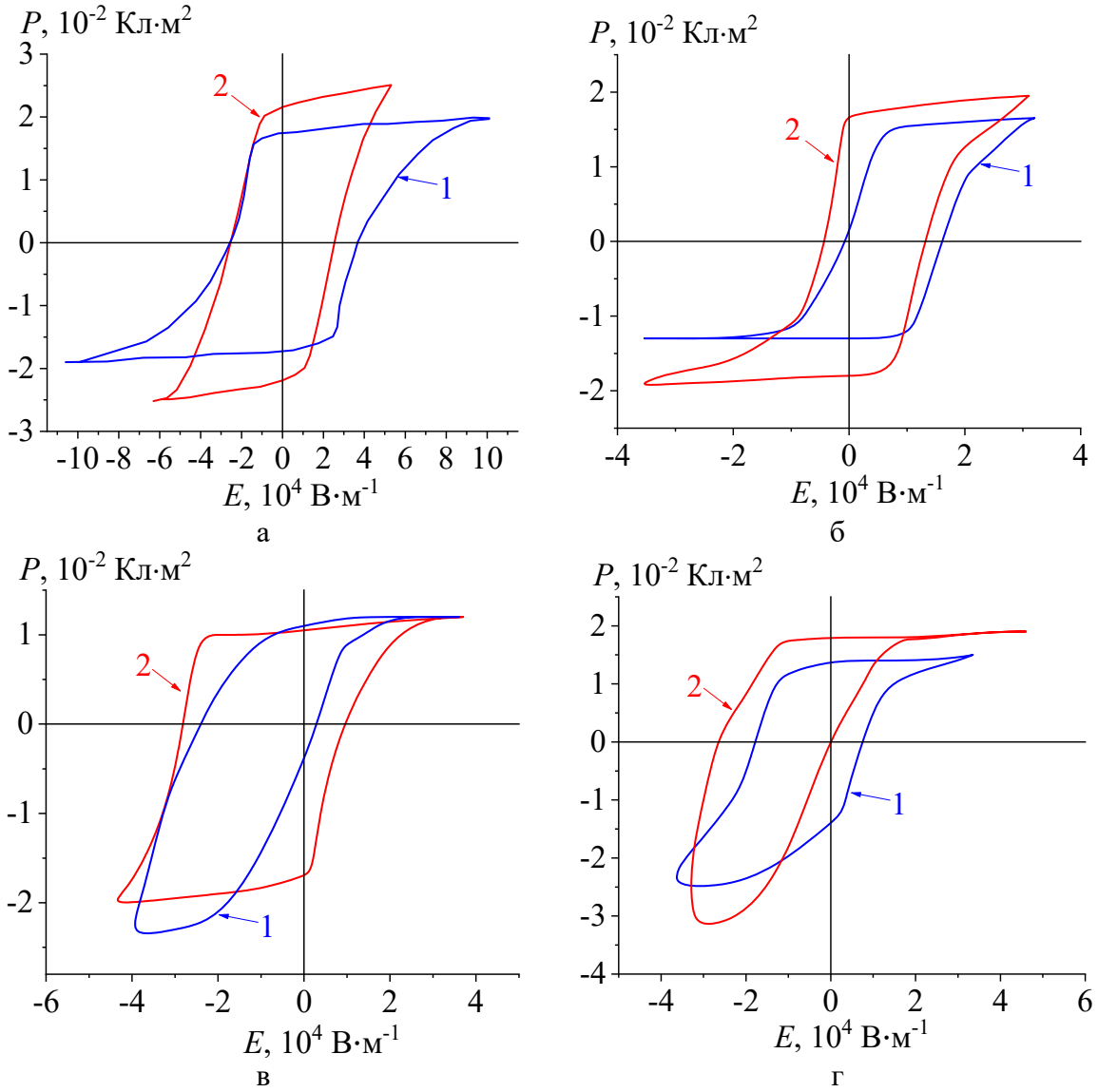


Рис. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов группы ТГС: а – ТГС, б – АТГС, в – АТГС:Mn^{2+}, г – АТГСP; концентрации $L-\alpha$ -аланина в растворе – 10 мол.%.: 1 – до отжига; 2 – после отжига образца.

Фосфорсодержащие кристаллы АТГС (см. рис. 1 г) характеризуются асимметричными и искаженными петлями диэлектрического гистерезиса. Коэффициент униполярности для исследуемых кристаллов АТГСP составляет порядка 0,6, а величины полей смещения – 85% от значений коэрцитивного поля до отжига образца и ~200% после его отжига.

В Таблице 2 приведены результаты измерений и расчета диэлектрических характеристик, а также элементов петель гистерезиса для исследуемых кристаллов при температуре 298 К: эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff}, переключаемой поляризации P,

коэрцитивного E_c и поля смещения E_d, коэффициента униполярности η, тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$. Видно, что после отжига кристаллов АТГС и АТГСP величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются в среднем на 58%, в то время как для чистого ТГС и АТГС: Mn^{2+} наблюдается рост этих значении на 5% и 30% соответственно. Значения переключаемой поляризации для исследуемых кристаллов увеличиваются в среднем на 34%. Напряженности коэрцитивных полей для большинства кристаллов уменьшаются на 17%, полей смещения для кристаллов ТГС и АТГС – 58%, а для АТГС: Mn^{2+} и АТГСP – увеличиваются на 6% и 88% соответственно.

Таблица 2. Расчетные характеристики переключения кристаллов.

Кристалл	отжиг	ε_{eff}, 10^3	P, 10^{-2} Кл·м$^{-2}$	E_c, 10^4 В·м$^{-1}$	E_d, 10^4 В·м$^{-1}$	η	$tg\delta$
ТГС	до	22	1,9	6,2	0,8	0,06	0,10
	после	23	2,5	5,0	0,3	0,04	0,19
АТГС	до	21	1,2	7,1	14,2	0,14	0,08
	после	9	1,5	6,8	6,8	0,04	0,11
АТГС: Mn^{2+}	до	17	1,3	5,0	5,1	0,49	0,12
	после	25	1,8	5,4	5,4	0,42	0,10
АТГСP	до	19	1,5	4,1	3,2	0,30	0,08
	после	8	1,7	3,0	6,0	0,23	0,07

Кристаллы ТГС и группы АТГС обладают незначительной униполярностью: значения коэффициентов униполярности уменьшается после отжига кристаллов в среднем на 7%. Однозначного влияния отжига на величины тангенса угла диэлектрических потерь для исследованных кристаллов не прослеживается, средние значения $tg\delta \sim 0{,}12$.

Исследования процессов переполяризации кристаллов группы АТГС в переменных полях различной напряженности проведены на частоте 50 Гц. На рис. 2 а представлены полевые зависимости переключаемой поляризации, полученные для образца ТГС до и после его отжига. Видно, что до отжига образца кривая $P(E)$ монотонно возрастает в интервале полей $(1\text{-}14) \cdot 10^4$ В·м$^{-1}$. Это свидетельствует о включении в процесс переполяризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимость $P(E)$ выходит на насыщение, что соответствует монодоменному состоянию образца. В результате отжига образца монотонный рост кривой $P(E)$ наблюдается в интервале полей $(1\text{-}12) \cdot 10^4$ В·м$^{-1}$ (кривая 2), а в более высоких переполяризующих полях она выходит на насыщение. При этом величины поляризации возрастают ~30%, что связано с увеличением скорости движения доменных стенок, которые до отжига были блокированы дефектами.

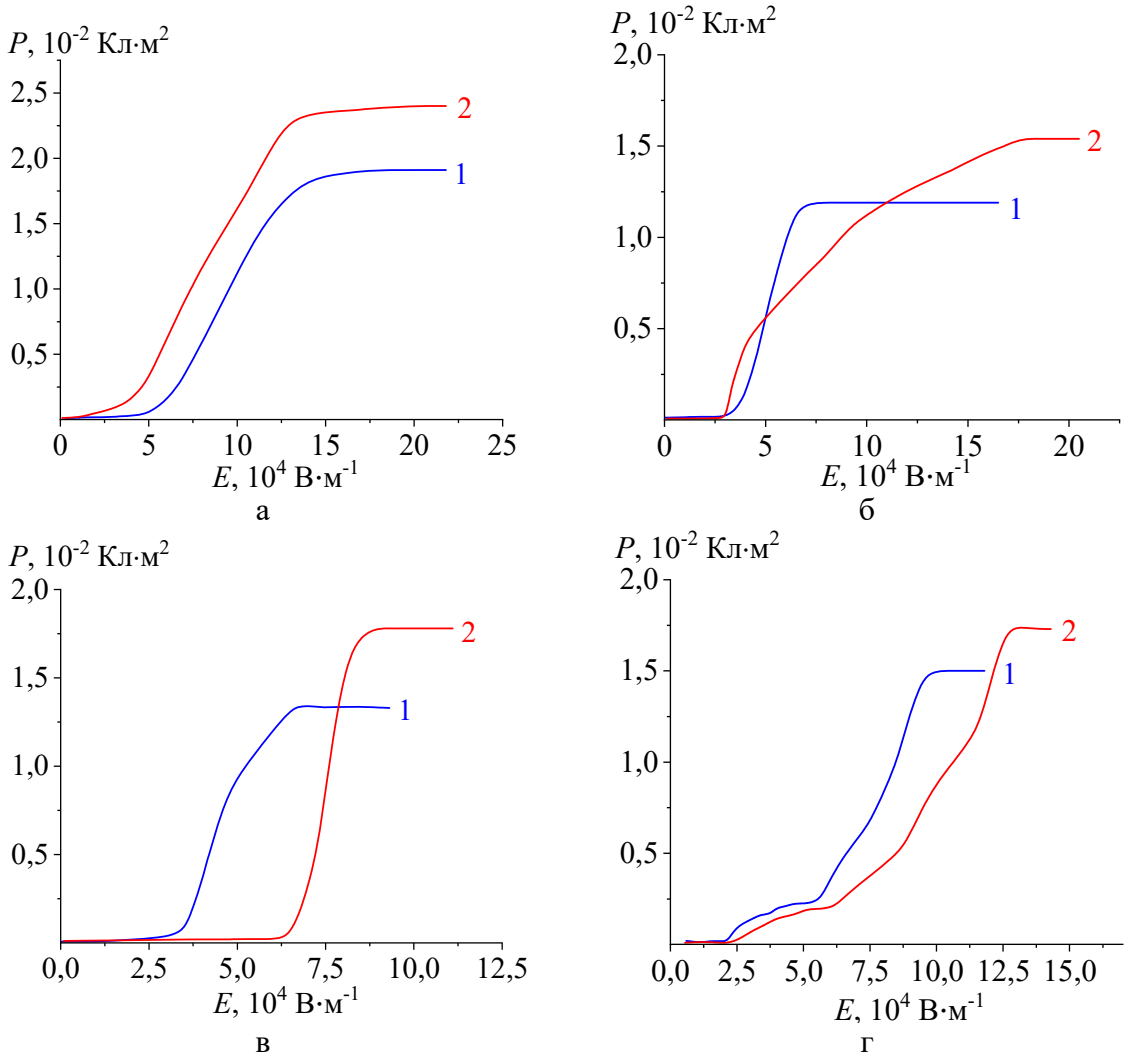


Рис 2. Полевые зависимости переключаемой поляризации, полученные для кристалла ТГС и группы АТГС: а – ТГС, б – АТГС, в – АТГС: Mn^{2+}, г – АТГС P (1 – до отжига, 2 – после отжига).

Кривые $P(E)$ для кристалла АТГС представлена на рис. 2 б. В этом случае увеличение поляризации наблюдается до отжига образца в интервале полей (0,2-6) · 10^4 В·м$^{-1}$, а после отжига – (0,2-17) · 10^4 В·м$^{-1}$. При напряженностях полей, превышающих $6 \cdot 10^4$ В·м$^{-1}$ и $17 \cdot 10^4$ В·м$^{-1}$ зависимости $P(E)$ выходят на насыщение.

Полевые зависимости переключаемой поляризации для кристалла АТГС: Mn^{2+} представлены на рис. 2 в. Ход кривой $P(E)$ для не отожжённого образца показывает, что в интервале полей (0,1-3) · 10^4 В·м$^{-1}$ величины поляризации практически не зависят от напряженности переполяризующего поля. В полях (3-6) · 10^4 В·м$^{-1}$ зависимость $P(E)$ резко возрастает, а далее с увеличением полей она выходит на насыщение. После отжига образца кривая $P(E)$ смещается в область более высоких полей. Она выходит на насыщение в полях, превосходящих $8 \cdot 10^4$ В·м$^{-1}$.

На рис. 2 г представлены полевые зависимости переключаемой поляризации для кристаллов АТГС, легированных фосфором. В случае исходного образца кривая $P(E)$ монотонно возрастает в широком интервале полей от $0{,}4\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ до $8\cdot10^4$ В·м$^{-1}$. В более высоких полях она выходит на насыщение. После отжига образца величины переключаемой поляризации возрастают на 13%, а насыщение кривой происходит в полях, превосходящих $12\cdot10^4$ В·м$^{-1}$.

Результаты расчета эффективной диэлектрической проницаемости для кристаллов группы ТГС представлены на рис. 3. Полевые зависимости ε_{eff}, полученные для беспримесного кристалла ТГС, показывает рис. 3 а. Видно, что до отжига образца в интервале полей от $2\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ до $5{,}8\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ кривая $\varepsilon_{eff}(E)$ монотонно возрастает, при $E\approx6\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ она проходит через максимум. С дальнейшим увеличением поля наблюдается уменьшение значений эффективной диэлектрической проницаемости. После отжига образца максимальное значение эффективной диэлектрической проницаемости соответствует напряженности переполяризующего поля порядка $6\cdot10^4$ В·м$^{-1}$.

На рис. 3 б представлены полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости, полученные для кристалла АТГС. Видно, что до отжига образца кривая $\varepsilon_{eff}(E)$ монотонно возрастает в интервале полей от $0{,}2\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ до $7\cdot10^4$ В·м$^{-1}$, при $E\sim8\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ она проходит через максимум. С дальнейшим увеличением поля наблюдается уменьшение значений эффективной диэлектрической проницаемости. После отжига кристалла кривая $\varepsilon_{eff}(E)$ практически не зависит от напряженности поля в интервале $(0{,}1\text{-}3)\cdot10^4$ В·м$^{-1}$. При $E\sim5\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ она проходит через максимум. В более высоких полях происходит монотонное уменьшение значений эффективной диэлектрической проницаемости.

Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для АТГС:Mn^{2+} приведены на рис. 3 в. До отжига образца кривая $\varepsilon_{eff}(E)$ резко возрастает в интервале полей $(3\text{-}5)\cdot10^4$ В·м$^{-1}$, проходит через максимум вблизи $E\sim5{,}5\cdot10^4$ В·м$^{-1}$. При дальнейшем увеличении поля наблюдается ее спад. После отжига образца кривая смещается в область более высоких полей. При этом наблюдается ее резкое возрастание в полях порядка $7\cdot10^4$ В·м$^{-1}$, а в более высоких полях происходит спад.

Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для образца АТГСP приведены на рис. 3 г. В этом случае до отжига образца кривая возрастает в полях $(0{,}3\text{-}7)\cdot10^4$ В·м$^{-1}$. При $E\sim7{,}5\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ она проходит через максимум и в дальнейшем наблюдается ее спад. После отжига образца заметен монотонный рост кривой $\varepsilon_{eff}(E)$ в широком

интервале полей от $0{,}3\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ до $11\cdot10^4$ В·м$^{-1}$. В поле ~$12\cdot10^4$ В·м$^{-1}$ она проходит через максимум и в более высоких полях величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются.

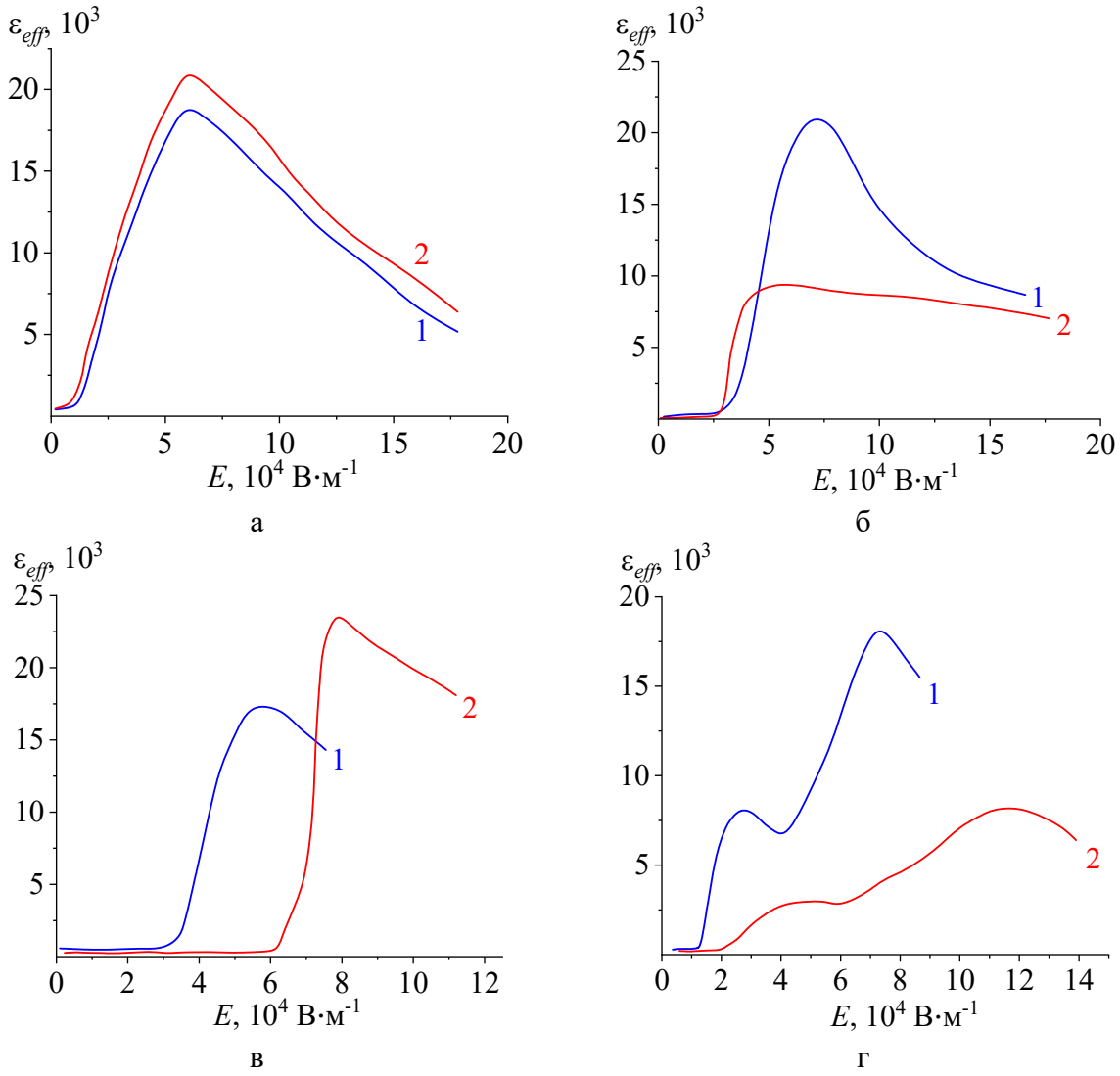
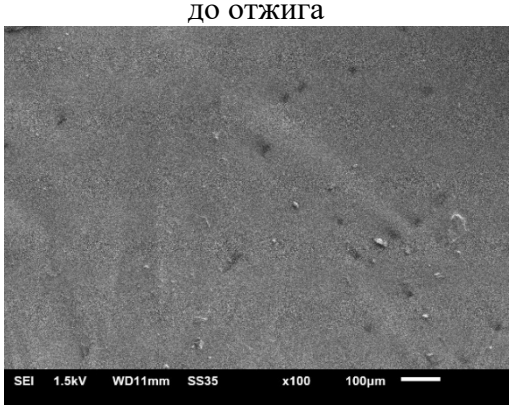


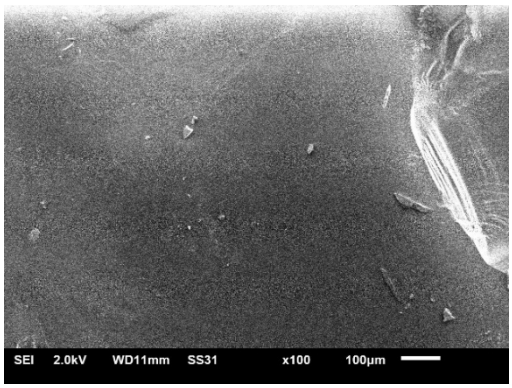
Рис. 3. Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости, полученные для кристалла ТГС и группы АТГС: а – ТГС, б – АТГС, в – АТГС: Mn^{2+}, г – АТГС P (1 – до отжига, 2 – после отжига).

Увеличение значений эффективной диэлектрической проницаемости кристаллов группы ТГС в интервале полей до достижения ε_{max} можно связать с ролью доменного механизма в процессах переключения. С ростом напряженности приложенного к образцу электрического поля в процесс переполяризации включаются всё новые домены. Это вносит вклад в увеличение значений эффективной диэлектрической проницаемости. В высоких полях происходит стабилизация доменной структуры, что приводит к уменьшению значений ε_{eff}.

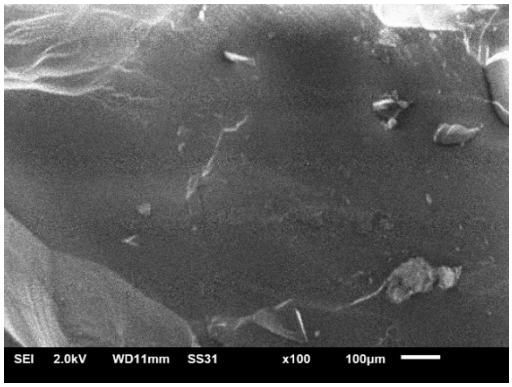
до отжига



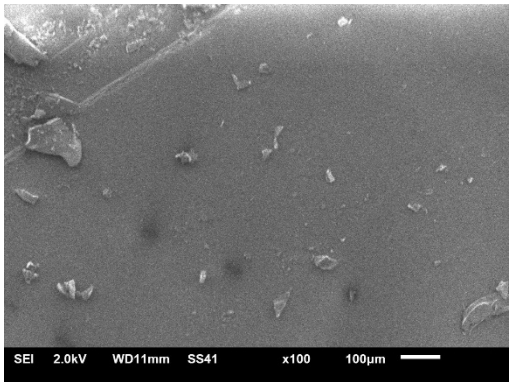
а



б

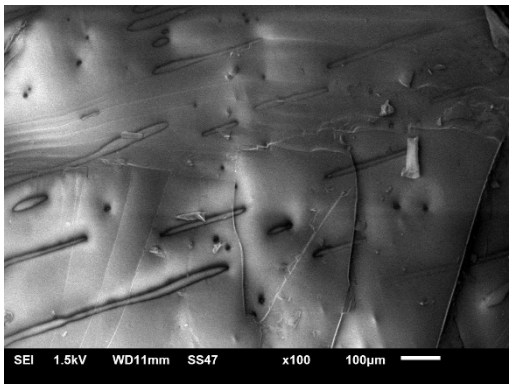


в

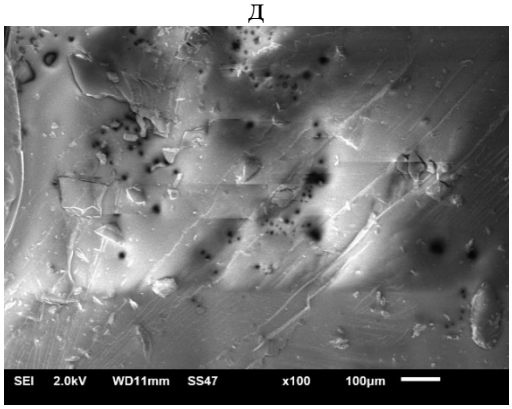


г

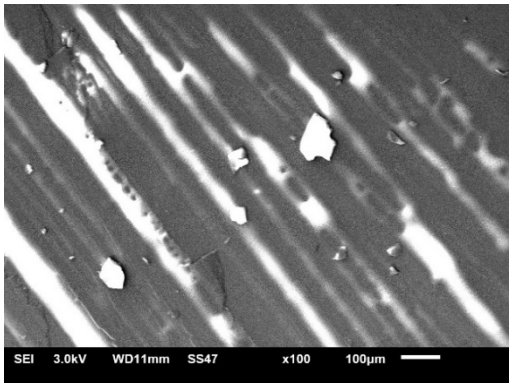
после отжига



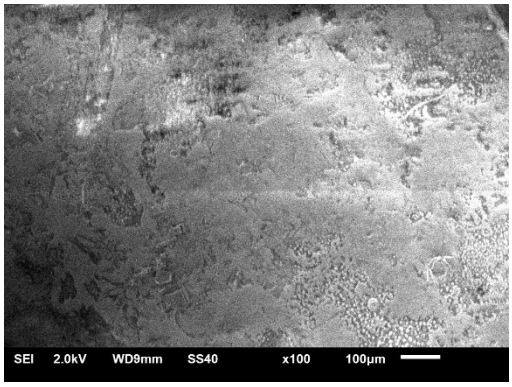
д



е



ж



з

Рис. 4. Изображения доменных структур кристаллов: ТГС (а, д), АТГС (б, е), АТГС: Mn^{2+} (в, ж), АТГС P (г, з).

Определяющую роль в процессах переключения сегнетоэлектрических кристаллов играет поведение их доменной структуры**.** На рис. 4 представлены изображения доменных структур исследованных кристаллов до (см. рис. 4 а-г) и после (см. рис. 4 д-з) их отжига. Для кристаллов ТГС установлено, что после отжига появляется большое количество линзовидных доменов. Некоторые из них объединяются в ламели (см. рис. 4 д).

Доменная структура кристаллов АТГС после отжига соответствует униполярному состоянию (см. рис. 4 е). Это свидетельствует о высоком значении внутреннего поля кристалла, обусловленного, по–видимому, внедренной примесью $L-\alpha$-аланина, которая относится к примеси типа замещения. В кристалле АТГС:Mn^{2+} после отжига формируется ламелеобразная доменная структура (см. рис. 4 ж). В матрице основного домена АТГСP расположено незначительное количество зародышей с противоположной ориентацией вектора P_S. Зародыши распределены по образцу неравномерно, наблюдаются структуры различных размеров (см. рис. 4 з).

4. Заключение

Установлено, что для большинства исследованных кристаллов группы АТГС до и после отжига петли диэлектрического гистерезиса искажены, униполярны и смещены по координатным осям, что свидетельствует о преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора P_S и наличии полей смещения. После отжига кристаллов величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются в среднем на 48%, коэрцитивного поля – на 13%, коэффициента униполярности – на 37%, а переключаемая поляризация возрастает на 26%.

Полевые зависимости переключаемой поляризации для кристаллов группы АТГС до отжига монотонно возрастают в полях, не превосходящих $9\cdot10^4$ В·м$^{-1}$, после отжига – $18\cdot10^4$ В·м$^{-1}$, а с дальнейшим увеличением поля они выходят на насыщение. Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для кристаллов группы АТГС до отжига имеют экстремумы, лежащие в интервале полей (5-7,5) $\cdot$ 10^4 В·м$^{-1}$, а после их отжига – (5-12) $\cdot$ 10^4 В·м$^{-1}$.

При введении в кристаллы ТГС примесей $L-\alpha$-аланина, марганца и фосфора формируется основная матрица, внутри которой располагаются линзовидные зародыши доменов с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации. После отжига кристаллов число линзовидных зародышей возрастает и появляется ламелеобразная структура доменов.

$L-\alpha$-аланин является наиболее эффективной органической

примесью замещения. Молекулы глицина и $L-\alpha$ -аланина имеют сходную структуру. При изоморфном замещении части молекул глицина молекулами $L-\alpha$ -аланина в решетке ТГС появляется большое число необратимых диполей, что приводит к выключению части доменов из процесса переполяризации, уменьшению переключаемой поляризации и увеличению коэрцитивного поля. Нетрадиционное замещение сульфатной группы $(SO_4)^{2-}$ на $(PO_4)^{3-}$ и части глицина на аланин приводит к получению в ТГС устойчивого униполярного состояния и высокой пироактивности. Полученные результаты коррелируют с приведенными в работах [12-15].

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **He, H.** Advances in lead-free pyroelectric materials: a comprehensive review / H. He, X. Lu, E. Hanc et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – I. 5. – P. 1494-1516. DOI: 10.1039/C9TC05222D.
2. **Zhang, D.** Recent advances in pyroelectric materials and applications / D. Zhang, H. Wu, C.R. Bowen, Y. Yang // Small. – 2021. – V. 17. – I. 51. – Art. № 2103960. – 23 p. DOI: 10.1002/smll.202103960.
3. **Ranu** CMOS compatible pyroelectric materials for infrared detectors // Ranu, U. Bharathi, R. Sinha, P.B. Agarwal // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – V. 140. – Art. № 106375. – 19 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106375.
4. **Kang, M.** Coupling of piezo-and pyro-electric effects in miniature thermal energy harvesters / M. Kang, E.M. Yeatman // Applied Energy. – 2020. – V. 262. – Art. № 114496. – 10 p. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114496.
5. **Whatmore, R.** Characterisation of pyroelectric materials / R. Whatmore // In book: Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films. Springer Series in Measurement Science and Technology. – Dordrecht: Springer, 2014. – V. 2. – P. 65-86. DOI: 10.1007/978-1-4020-9311-1_4.
6. **Mai, B.D.** Analyzing frequency spectra of dielectric loss to clarify influence of L, α-alanine doping on phase transition in triglycine sulfate: phase transition in LATGS / B.D. Mai // Materials Science. – 2022. – V. 28. – I. 2. – P. 151-156. DOI: 10.5755/j02.ms.29313.
7. **Rafi, A.S.** Physicochemical analytical studies on yttrium-doped triglycine sulfate single crystals / A.S. Rafi, P. Suppuraj, C. Balakrishnan, S. Kalpana // Crystal Research and Technology. – 2023. – V. 58. – I. 4. – Art. № 2200225. DOI: 10.1002/crat.202200225.
8. **Terasawa, Y.** Preferences of polarity and chirality in triglycine sulfate crystals by alanine ghost / Y. Terasawa, T. Kikuta, M. Ichiki et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – V. 151. – Art. № 109890. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109890.
9. **Большакова, Н.Н.** Переполяризационные свойства медьсодержащих кристаллов триглицинсульфата / Н.Н. Большакова, Н.Ю. Дружинина, А.И. Иванова, Д.Н. Павлова, Б.Б. Педько, Е.М. Семенова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 50-60. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.050.
10. **Вакуленко, А.Ф.** Установка для измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса на основе модифицированного метода Сойера-Тауэра / А.Ф. Вакуленко, С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, Н. Чжан // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2019. – Т. 12. – №. 4. – С. 89-96. DOI: 10.18721/JPM.12409.
11. **Иванова, А.И.** Температурные наблюдения эволюции доменной структуры триглицинсульфата методами РЭМ / А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин, Н.Н. Большакова, В.А. Беляков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 9. – С. 49-53. DOI: 10.7868/S0207352815090073.
12. **Choudhury, R.R.** Investigation of diffraction line broadening due to compositional fluctuations in L-alanine-doped triglycine sulfate / R.R. Choudhury, R. Chitra, M. Ramanadham // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2003. – V. 59. – I. 5. – P. 647-652. DOI: 10.1107/S0108768103015441.

13. **Yamazaki, T.** Growth and domain structure of latgsp single crystals / T. Yamazaki, G.A. Mohamed, M. Shichi, N. Nakatani // Ferroelectrics. – 1998. – V. 219. – I. 1. – P. 191-198. DOI: 10.1080/00150199808213516.
14. **Pandian, M.S.** Unidirectional crystal growth of L-alanine doped triglycine sulphate crystals along [010] polar direction in ferroelectric and paraelectric temperature ranges, and their comparative characterizations / M.S. Pandian, S. Verma, P. Karuppasamy, P. Ramasamy, V.S. Tiwari, A.K. Karnal // Materials Research Bulletin. – 2021. – V. 134. – Art. № 111118. – 9 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111118.
15. **Aravazhi, S.** Growth and characterization of L-alanine and L-valine doped triglycine sulphate crystals / S. Aravazhi, R. Jayavel, C. Subramanian // Materials Research Bulletin. – 1997. – V. 32. – I. 11. – P. 1503-1513. DOI: 10.1016/S0025-5408(97)00131-1.

References:

1. He H., Lu X., Hanc E. et al. Advances in lead-free pyroelectric materials: a comprehensive review, *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8 issue 5, pp. 1494-1516. DOI: 10.1039/C9TC05222D.
2. Zhang D., Wu H., Bowen C.R., Yang Y. Recent advances in pyroelectric materials and applications, *Small*, 2021, vol. 17, issue 51, art. no. 2103960, 23 p. DOI: 10.1002/smll.202103960.
3. Ranu, Bharathi U., Sinha R., Agarwal P.B. CMOS compatible pyroelectric materials for infrared detectors, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, vol. 140, art. no. 106375, 19 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106375.
4. Kang M., Yeatman E.M. Coupling of piezo-and pyro-electric effects in miniature thermal energy harvesters, *Applied Energy*, 2020, vol. 262, art. no. 114496, 10 p. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114496.
5. Whatmore R. Characterisation of pyroelectric materials, Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films, *Springer Series in Measurement Science and Technology*, ed. by M. Cain. Dordrecht, Springer, 2014, vol. 2, pp. 65-86. DOI: 10.1007/978-1-4020-9311-1_4.
6. Mai B.D. Analyzing frequency spectra of dielectric loss to clarify influence of L, α-alanine doping on phase transition in triglycine sulfate: phase transition in LATGS, *Materials Science*, 2022. vol. 28, issue 2, pp. 151-156. DOI: 10.5755/j02.ms.29313.
7. Rafi A.S., Suppuraj P., Balakrishnan C., Kalpana S. Physicochemical analytical studies on yttrium-doped triglycine sulfate single crystals, *Crystal Research and Technology*, 2023, vol. 58, issue 4, art. no. 2200225. DOI: 10.1002/crat.202200225.
8. Terasawa Y., Kikuta T., Ichiki M. et al. Preferences of polarity and chirality in triglycine sulfate crystals by alanine ghost, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 151, art. no. 109890, 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109890.
9. Bolshakova N.N., Druginina N.Yu., Ivanova A.I. et al. Perepolyarizatsionnye svoistva med'soderzhashchikh kristallov triglitsinsul'fata [Repolarization properties of copper-containing crystals of triglycine sulfate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 50-60. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.050. (In Russian).
10. Vakulenko A.F., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Zhang N. Ustanovka dlya izmereniya petel' segnetoehlektricheskogo gisterezisa na osnove modifitsirovannogo metoda Soiera-Tauehra [An automatic system for measuring the ferroelectric hysteresis loops using the modified Sawyer – Tower circuit], *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta. Fiziko-matematicheskie nauki* [*St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics*], 2019, vol. 12, issue 4, p. 89-96. DOI: 10.18721/JPM.12409. (In Russian).
11. Ivanova A.I., Grechishkin R.M., Bolshakova N.N., Belyakov V.A. Temperature observation of the evolution of the domain structure of triglycine sulphate by SEM, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, vol. 9, issue 5, p. 908-912. DOI: 10.1134/S1027451015050079.
12. Choudhury R.R., Chitra R., Ramanadham M. Investigation of diffraction line broadening due to compositional fluctuations in L-alanine-doped triglycine sulfate, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2003, vol. 59, issue 5, pp. 647-652. DOI: 10.1107/S0108768103015441.
13. Yamazaki T., Mohamed G.A., Shichi M., Nakatani N. Growth and domain structure of latgsp single crystals, *Ferroelectrics*, 1998, vol. 219, issue 1, pp. 191-198. DOI: 10.1080/00150199808213516.
14. Pandian M.S., Verma S., Karuppasamy P., Ramasamy P., Tiwari V.S., Karnal A.K. Unidirectional crystal growth of L-alanine doped triglycine sulphate crystals along [010] polar direction in ferroelectric and paraelectric temperature ranges, and their comparative characterizations, *Materials Research Bulletin*, 2021, vol. 134, art. no. 111118, 9 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111118.
15. Aravazhi S., Jayavel R., Subramanian C. Growth and characterization of L-alanine and L-valine doped

triglycine sulphate crystals, *Materials Research Bulletin*, 1997, vol. 32, issue 11, pp. 1503-1513. DOI: 10.1016/S0025-5408(97)00131-1.

Original paper

Switching processes in alanine doped triglycine sulfate crystals

N.N. Bolshakova[1], A.I. Ivanova[1], N.Yu. Druginina[2], E.M. Semenova[1], S.S. Schipilov[1]

[1]*Tver State University, Tver, Russia*

[2]*Military Academy of Air and Space Defense named after Marshal of the Soviet Union G.K. Zhukov, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.072

Abstract: The paper presents the results of an experimental study of the dielectric and switching characteristics of some initial and annealed alanine-doped crystals of the triglycine sulfate group at room temperature. The results of measurements and calculations of the effective permittivity, switchable polarization, coercive and bias fields, unipolarity coefficient and dielectric loss tangent are presented. It was found that for most samples before and after annealing, the dielectric hysteresis loops are unipolar and shifted along the abscissa axis. This indicates a preferential orientation of domains and the presence of bias fields. As a result of annealing, the values of the coercive field and the unipolarity coefficient of the crystals decrease, and the switchable polarization increases. It is shown that the field dependences of the effective permittivity of the crystals before annealing have extrema lying in the field range of (5-7,5) $\cdot 10^4$ V·m^{-1} and in the range (5-12) $\cdot 10^4$ V·m^{-1} after their annealing.

Keywords: triglycine sulfate crystals, hysteresis, switching processes, permittivity.

Большакова Наталья Николаевна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Дружинина Наталья Юрьевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры основ построения радиоэлектронных средств и систем ФГКВОУ ВО «Военная академия воздушно-космическая обороны им. Маршала Советского Союза Г.К. Жукова» Минобороны РФ

Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Шипилов Сергей Сергеевич – выпускник магистратуры кафедры физики конденсированного состояния, физико-технический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Nataly N. Bolshakova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Tver State University

Nataly Yu. Druginina – Ph. D., Docent, Military Academy of Air and Space Defense named after Marshal of the Soviet Union G. K. Zhukov

Elena M. Semenova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Sergey S. Schipilov – Master's graduate, Condensed Matter Physics Department, Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 01.10.2024; принята/accepted 04.10.2024.

УДК 537.622 *Оригинальная статья*

Анализ параметров доменной структуры монокристаллов $RFe_{11}Ti$ (R = Y, Gd, Ho, Er) по данным магнитно-силовой микроскопии

А.М. Гусева, А.И. Синкевич, С.Д. Сметанникова, Е.М. Семенова, Ю.Г. Пастушенков
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Желябова, 33
semenova_e_m@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.085

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования магнитной доменной структуры на базисной плоскости монокристаллов $RFe_{11}Ti$ (R=*Y, Gd, Ho, Er*) методом магнитно-силовой микроскопии. При комнатной температуре соединения характеризуются магнитокристаллической анизотропией типа «ось легкого намагничивания». На основе данных магнитно-силовой микроскопии определены параметры дополнительных доменов на базисной плоскости образцов. С помощью метода Боденбергера–Хуберта по данным магнитно-силовой микроскопии определены величины поверхностной плотности энергии доменных границ γ для всех составов: $YFe_{11}Ti$ – 4,05 мДж/м^2, $GdFe_{11}Ti$ – 5,93 мДж/м^2, $HoFe_{11}Ti$ – 4,97 мДж/м^2, $ErFe_{11}Ti$ – 2,98 мДж/м^2. Методом подсчета кубов рассчитаны значения фрактальной размерности D_L полей рассеяния доменной структуры на разной высоте от поверхности (0,1 – 9 мкм). D_L на поверхности шлифов имеет значения 2,62 для соединений с R = *Y, Gd, Ho* и 2,72 – для R=*Er*. Для всех образцов D_L максимальна вблизи поверхности.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, доменная структура, магнитно-силовая микроскопия, фрактальная размерность.

1. Введение

Редкоземельный интерметаллид типа RFe_{12} (где R – атом редкоземельного элемента) нестабилен, и для стабилизации его структуры применяется замещение части атомов Fe другим элементом: $RFe_{12-x}M_x$ (где M – атом замещения) [1-4]. При этом для того, чтобы сохранить высокую намагниченность соединения, замещение должно быть минимальным. Экспериментально было установлено, что замещение Fe на Ti приводит к термодинамической стабильности структуры уже при $x=1$ [3].

Соединения $RFe_{11}Ti$ обладают высокой намагниченностью, магнитокристаллической анизотропией и температурой магнитного упорядочения, и поэтому рассматриваются специалистами как перспективные функциональные магнитные материалы. Эти интерметаллиды характеризуются тетрагональной кристаллической решеткой со структурой типа $ThMn_{12}$ (пространственная группа I_4/mmm), широкой областью гомогенности и демонстрируют огромное разнообразие магнитных свойств, включающих наличие спин-переориентационных фазовых переходов, магнитокалорический эффект, магнитострикционный и инварный эффекты [1-10]. Значения температуры Кюри лежат в пределах от 488 до 607 К в зависимости от редкоземельного элемента, причем самые высокие значения соответствуют соединениям с Gd [6, 11]. На составах с

© А.М. Гусева, А.И. Синкевич, С.Д. Сметанникова, Е.М. Семенова, Ю.Г. Пастушенков, 2024

Sm было достигнуто высококоэрцитивное состояние что, открывает перспективу применения этих соединений в качестве основы для постоянных магнитов [12]. Основной задачей настоящего исследования является анализ магнитной доменной структуры монокристаллов соединений $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Gd, Ho, Er$) с целью определения поверхностной плотности энергии доменных границ.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исходные сплавы выплавлялись из высокочистых металлов методом высокочастотной индукционной плавки в среде особо чистого аргона. Масса выплавляемых слитков составляла 50-100 г. Из центра слитков выкалывались зерна, которые имели форму четырехгранной призмы. Зерна аттестовывались и для исследования отбирались образцы, которые наилучшим образом соответствовали условиям монокристалличности.

На следующем этапе отобранные образцы монокристаллов фиксировались с помощью самотвердеющей пластмассы «Протакрил-М» таким образом, чтобы поверхность шлифа была перпендикулярна оси легкого намагничивания, т.е. шлиф приготавливался на базисной плоскости образцов. Шлифовка и полировка образцов выполнялись на алмазных пастах.

Исследования поверхности шлифов проводились методом оптической и магнитно-силовой микроскопии. На металлографическом микроскопе Axiovert 200MAT (Zeiss) выполнялись предварительные исследования магнитной доменной структуры методом полярного эффекта Керра. Однако основной массив исследования доменной структуры в данной работе был выполнен на микроскопе SolverNext (NT-MDT) с применением двухпроходной методики для регистрации полей рассеяния магнитной доменной структуры (ДС). Расстояние между зондом и образцом при втором проходе варьировалось от 0,1 до 9,83 мкм. При сканировании применялся магнитный кантилевер MFM_LM (TipsNano), предназначенный для образцов с низкой коэрцитивностью.

В соответствии диаграммой температурных интервалов существования магнитных фаз соединений $RFe_{11}Ti$ [9], рассматриваемые составы с $R = Y, Gd, Ho, Er$ при комнатной температуре характеризуются магнитокристаллической анизотропией (МКА) типа «ось легкого намагничивания». Таким образом, на базисной плоскости должны формироваться дополнительные домены, имеющие форму «звездочек». Все приведенные соединения характеризуются фактором качества $Q > 1$, поэтому к ним может быть применен метод микромагнитного анализа Боденбергера-Хуберта, который позволяет по экспериментально измеренным параметрам доменов на поверхности монокристалла оценить

поверхностную плотность энергии доменных границ γ [13]. Для расчета γ используют выражение Боденбергера-Хуберта:

$$\gamma = \frac{DM_S^2}{4\pi\beta}, \quad (1)$$

где D – средняя ширина доменов, M_S – намагниченность насыщения, β – эмпирический коэффициент, равный 0,31 [13].

Изображения полей рассеяния доменной структуры на базисной плоскости монокристаллов $YFe_{11}Ti$ и $GdFe_{11}Ti$ представлены на рис. 1, а составов $HoFe_{11}Ti$ и $ErFe_{11}Ti$ – на рис. 2. Видно, что конфигурация доменов на всех образцах соответствует типичной структуре «звездочек» характерных для магнетиков с МКА типа «ось легкого намагничивания».

Изначально метод Боденбергера-Хуберта был предложен для анализа изображений доменной структуры, полученных средствами оптической микроскопии. Однако, магнитно-силовая микроскопия позволяет получать изображения поверхности с бóльшим разрешением, поэтому данный метод был адаптирован и применен к МСМ изображениям.

Средняя ширина доменов D определялась на основе экспериментальных МСМ изображений полей рассеяния доменной структуры образцов по формуле:

$$D = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{n}, \quad (2)$$

где n – линейная плотность экстремумов, то есть число экстремумов на единицу длины линии сканирования.

Для увеличения точности расчетов величина n должна определяться на основе МСМ изображения, полученного на минимальной достижимой высоте подъема зонда над образцом z, а в идеальном случае на поверхности образца ($z = 0$). Экспериментально получить снимок полей рассеяния на поверхности образца не представляется возможным в силу приборных особенностей метода регистрации МСМ изображения (минимально достижимая высота подъема порядка 0,05-0,15 мкм в зависимости от поверхности). Поэтому в данной работе были получены серии МСМ изображений с варьирующейся в широком интервале высотой подъема $z =$ 0,10-9,83 мкм. На основе полученных серий изображений был произведен расчет линейной плотности экстремумов n для каждого снимка и построены зависимости $n(z)$ (см. рис. 3 (красные точки)). Полученные кривые $n(z)$ были аппроксимированы следующим выражением:

$$n(z) = n_m + \Delta n \cdot e^{-kz}, \quad (3)$$

здесь $\Delta n = n_0 - n_m$, а n_m – величина линейной плотности экстремумов в правой части кривых $n(z)$, где эта величина стремится к постоянному

значению (см. рис. 3); k – коэффициент, описывающий скорость падения величины n и имеющий размерность волнового вектора (мкм$^{-1}$); n_0 – искомая величина линейной плотности экстремумов на поверхности образца.

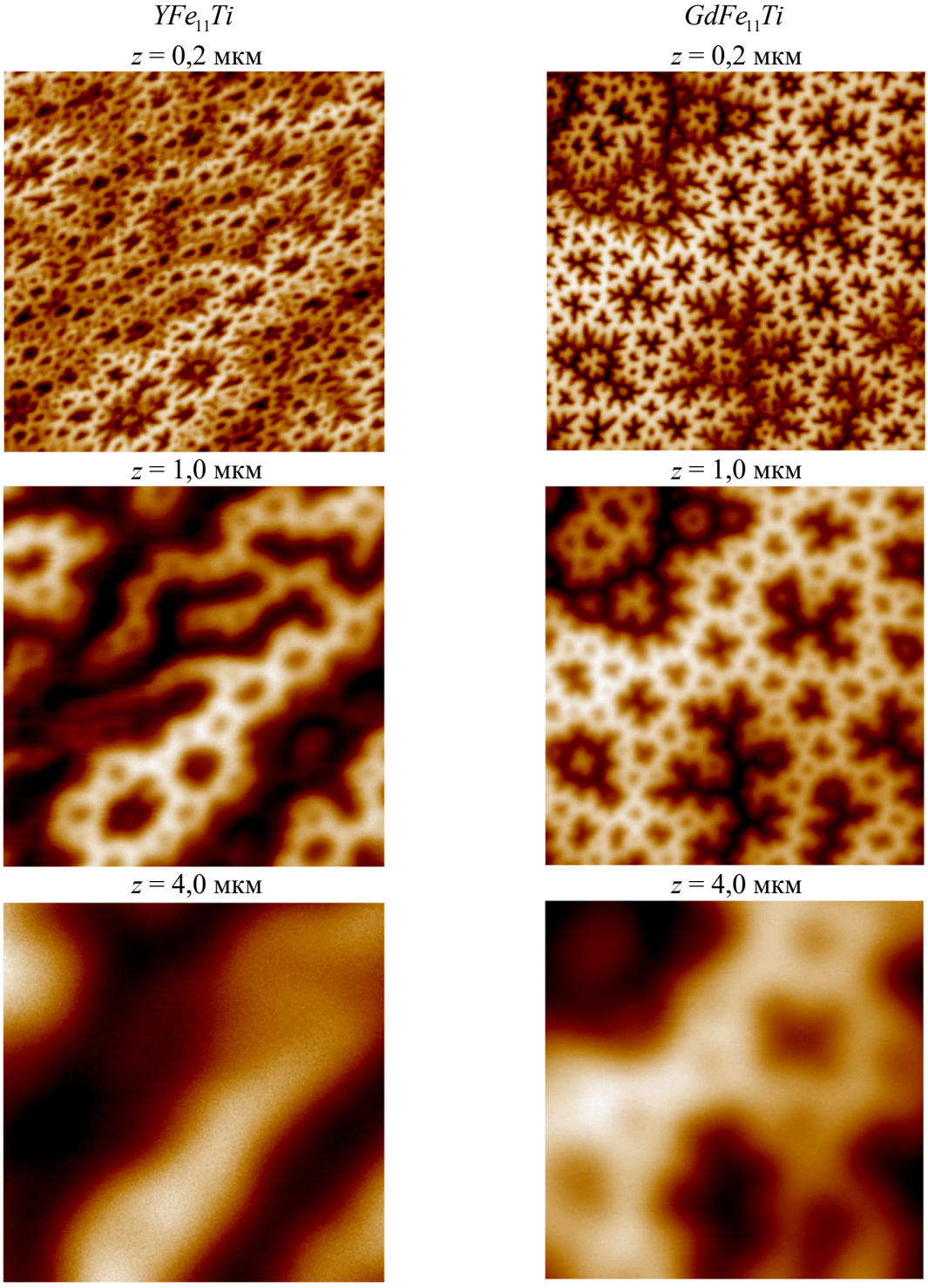


Рис. 1. МСМ изображения, полученные на базисной плоскости монокристаллов $YFe_{11}Ti$ (масштаб изображения 30×30 мкм) и $GdFe_{11}Ti$ (масштаб изображения 50×50 мкм) на разной высоте сканирования z .

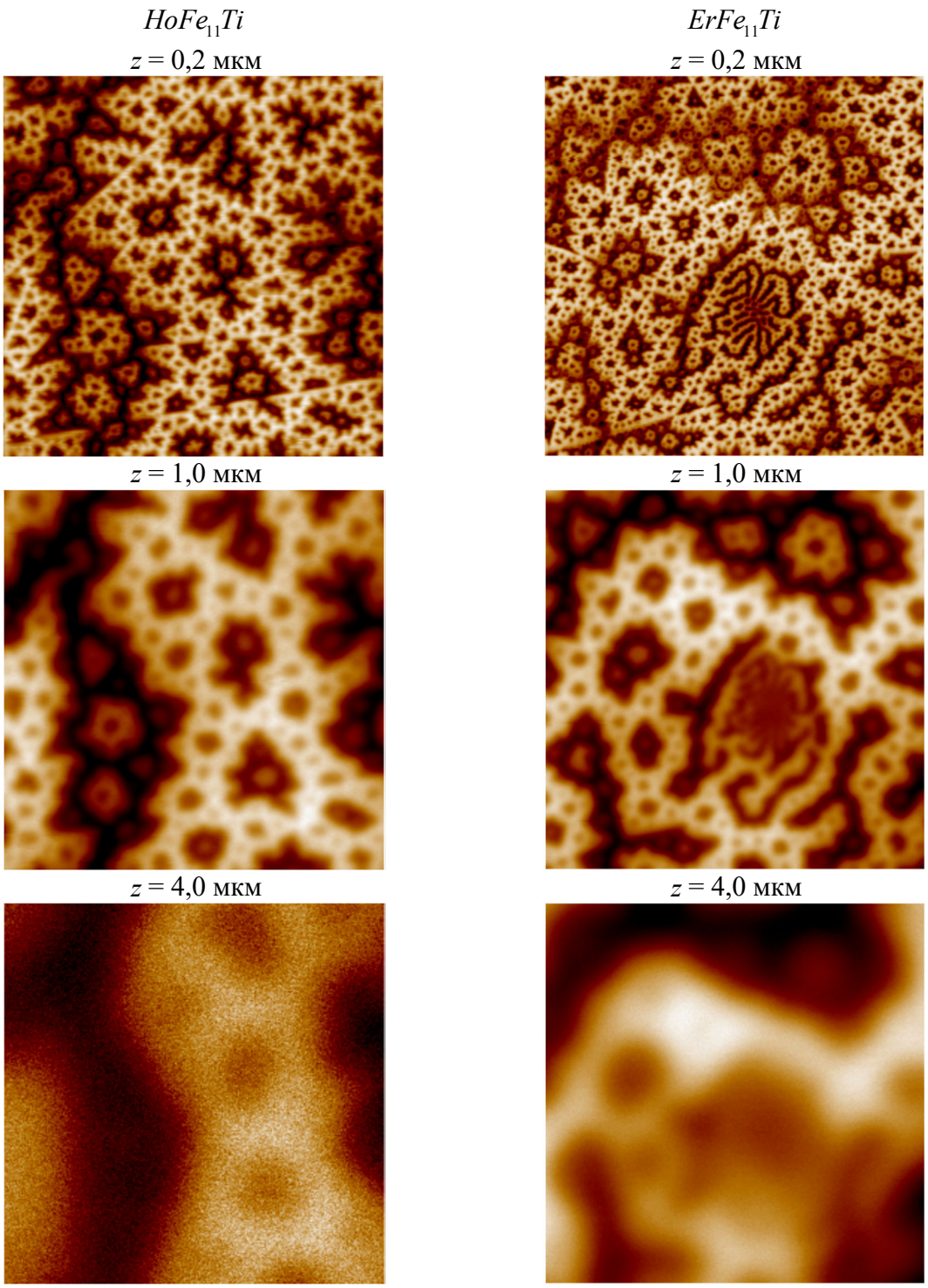


Рис. 2. МСМ изображения, полученные на базисной плоскости монокристаллов $ErFe_{11}Ti$ (масштаб изображения 50×50 мкм) и $HoFe_{11}Ti$ (масштаб изображения 50×50 мкм) на разной высоте сканирования z .

В процессе аппроксимации экспериментальных кривых $n(z)$ выражением (3) величина n_m определялась из самих зависимостей, в то время как величины k и n_0 варьировались так, чтобы наилучшим образом

описать экспериментальные данные. Результат аппроксимации представлен на рис. 3 в виде пунктирных линий, расчетные значения линейной плотности экстремумов на поверхности образца (при $z = 0$) приведены в Таблице 1.

Значения намагниченности насыщения образцов были получены из экспериментальных кривых намагничивания, представленных в работах [5, 6, 13–16]. Конкретные численные значения M_S, примененные в расчетах, приведены в Таблице 1.

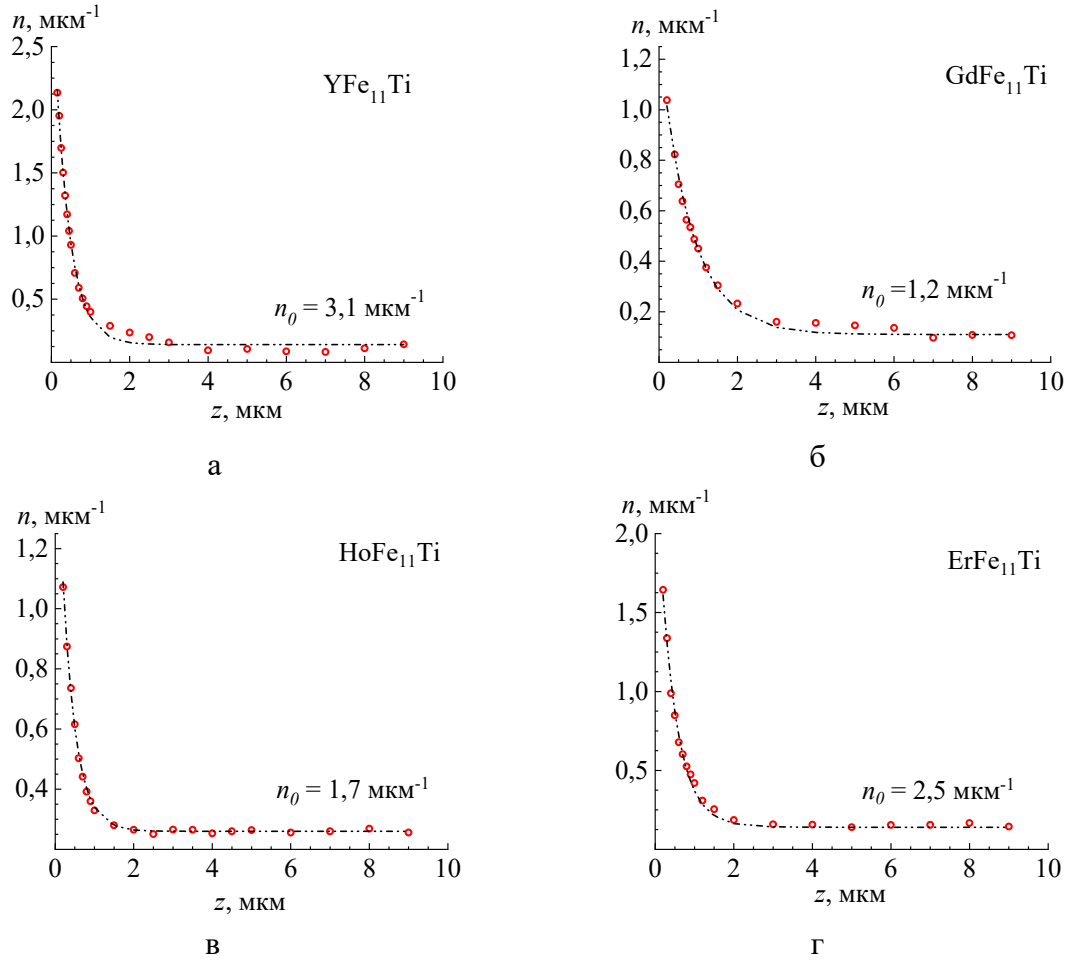


Рис. 3. Зависимость $n(z)$ для монокристаллов: а – $YFe_{11}Ti$, б – $GdFe_{11}Ti$, в – $HoFe_{11}Ti$, г – $ErFe_{11}Ti$.

На основе рассчитанных значений n_0 с помощью выражений (2) и (1) была определена средняя ширина доменов D_0 и микромагнитный параметр поверхностной плотности энергии доменных границ γ. Характеристики монокристаллов и результаты вычислений представлены в Таблице 1. Наименьшее значение поверхностной плотности энергии доменных границ было получено для монокристалла $ErFe_{11}Ti$ – 2,98 мДж/м^2. Значения γ для остальных составов варьируется в пределах 4,05 – 5, 93 мДж/м^2.

Таблица 1. Характеристики образцов серии $RFe_{11}Ti$.

Редкоземельный элемент	M_S, кА/м	n_0, мкм$^{-1}$	D_0, мкм	γ, мДж/м^2
Y	888,1	3,1	0,21	4,05
Gd	679,5	1,2	0,53	5,93
Ho	733,5	1,7	0,37	4,97
Er	668,1	2,5	0,25	2,98

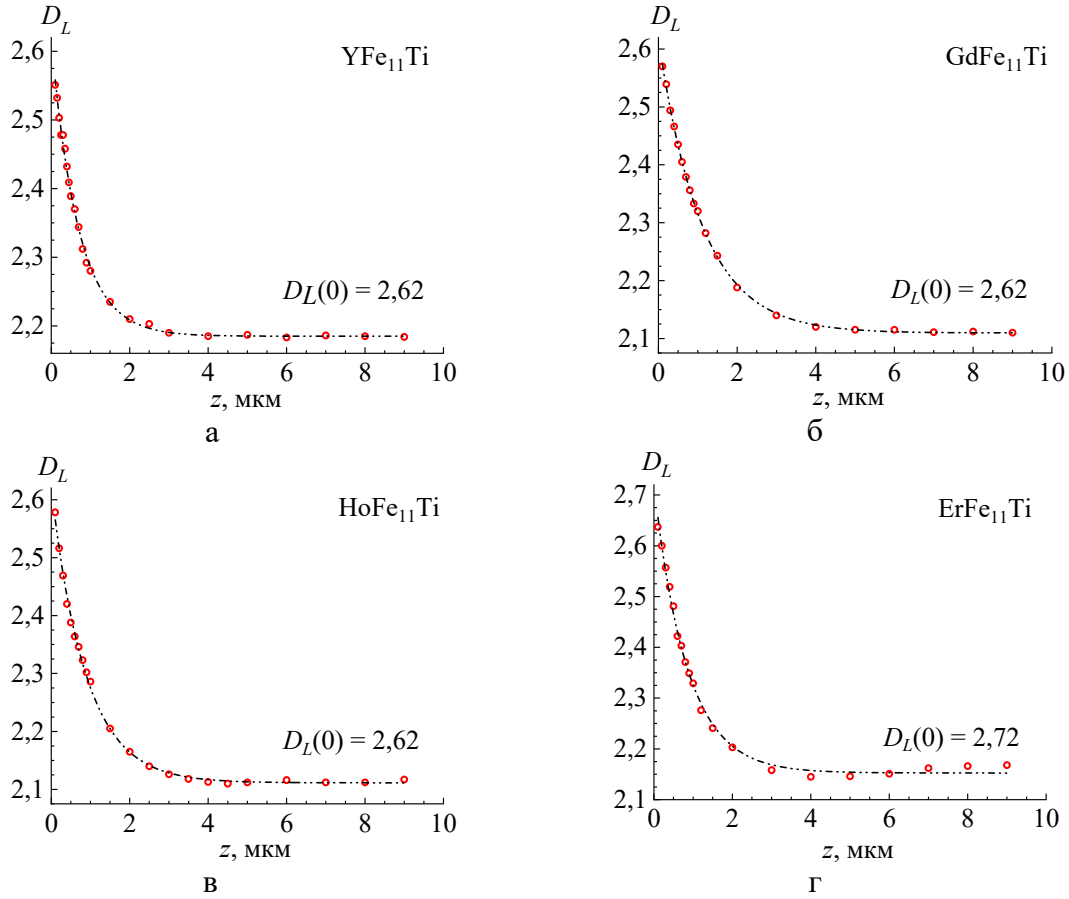


Рис. 4. Зависимость величины фрактальной размерности D_L полей рассеяния доменной структуры монокристаллов от расстояния z между поверхностью образца и зондом: а – $YFe_{11}Ti$, б – $GdFe_{11}Ti$, в – $HoFe_{11}Ti$, г – $ErFe_{11}Ti$.

Также для анализа доменной структуры применялся фрактальный подход. Фрактальная природа доменной структуры магнетиков, фрактальная размерность (D_L) доменов магнитных пленок, массивных кристаллов и постоянных магнитов анализируется в современной научной литературе [17-21]. В данном исследовании также был выполнен фрактальный анализ МСМ изображений доменной структуры исследуемых монокристаллов.

Фрактальная размерность полей рассеяния доменной структуры определялась методом подсчета кубов с помощью специализированной

компьютерной программы анализа данных СЗМ Gwyddion (GNU GPL). При этом определение D_L проводилось по МСМ изображениям, полученным на разных высотах z. Полученные зависимости $D_L(z)$ приведены на рис. 4 для всех образцов. Красные точки соответствуют расчетным значениям D_L, а штрихпунктирной линией показаны графики аппроксимации этих значений, которые для всех образцов имеют экспоненциальный вид. Интересно, что для составов с Y, Gd и Ho значение фрактальной размерности имеет одинаковое значение – 2,62, а для монокристалла $ErFe_{11}Ti$ – 2,72.

4. Заключение

В работе проведены исследования доменной структуры на базисной плоскости монокристаллов $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Gd, Ho, Er$) со структурой $ThMn_{12}$ методом магнитно-силовой микроскопии. Для определения поверхностной плотности энергии доменных границ использовался метод Боденбергера-Хуберта, который применялся к МСМ-изображениям. Для того, чтобы определить среднюю ширину домена, осуществлялась регистрация полей рассеяния ДС на разной высоте сканирования. После чего график зависимости плотности структуры $n(z)$ аппроксимировался для определения плотности структуры на поверхности монокристалла. Используя полученное значение, вычислялась средняя ширина доменов и параметр γ. Определено, что γ имеет следующие значения: $YFe_{11}Ti$ – 4,05 мДж/м^2, $GdFe_{11}Ti$ – 5,93 мДж/м^2, $HoFe_{11}Ti$ – 4,97 мДж/м^2, $ErFe_{11}Ti$ – 2,98 мДж/м^2. Фрактальная размерность D_L имеет значения 2,62 для соединений с $R = Y, Gd, Ho$ и 2,72 – для $R = Er$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2023-0006). Экспериментальные данные получены на оборудовании Лаборатории магнитных материалов ЦКП научной аппаратурой и оборудованием ТвГУ.

Библиографический список:

1. **Hadjipanayis, G.C.** $ThMn_{12}$-type alloys for permanent magnets / G.C. Hadjipanayis, A.M. Gabay, A.M. Schönhöbel et al. // Engineering. – 2020. – V. 6. – I. 2. – P. 141-147. DOI: 10.1016/j.eng.2018.12.011.
2. **Ener, S.** Twins – a weak link in the magnetic hardening of $ThMn_{12}$-type permanent magnets / S. Ener, K.P. Skokov, D. Palanisamy et al. // Acta Materialia. – 2021. – V. 214. – Art. № 116968. – 10 p. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116968.
3. **De Mooij, D.B.** Some novel ternary $ThMn_{12}$-type compounds / D.B. De Mooij, K.H.J. Buschow // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – V. 136. – I. 2. – P. 207-215. DOI: 10.1016/0022-5088(88)90424-9.
4. **Gabay, A.M.** Recent developments in RFe_{12}-type compounds for permanent magnets / A.M. Gabay, G.C. Hadjipanayis // Scripta Materialia. – 2018. – V. 154. – P. 284-288. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.10.033.
5. **Bouhbou, M.** Electronic structure, hyperfine parameters and magnetic properties of $RFe_{11}Ti$ intermetallic

compounds (R= Y, Pr): Ab initio calculations, SQUID magnetometry and Mössbauer studies / M. Bouhbou, R. Moubah, E.K. Hlil, H. Lassri, L. Bessais // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 518. – Art. № 167362. – 10 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167362.

6. **Guslienko, K.Y.** Magnetic anisotropy and spin-reorientation transitions in $RFe_{11}Ti$ (R= Nd, Tb, Dy, Er) rare-earth intermetallics / K.Y. Guslienko, X.C. Kou, R. Grössinger // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – V. 150. – I. 3. – P. 383-392. DOI: 10.1016/0304-8853(95)00282-0.

7. **Skokov, K.** Magnetic properties of $Gd_3Fe_xTi_3$ (x= 34, 33,…, 24), $TbFe_{11}Ti$ and $TbFe_{10}Ti$ single crystals / K. Skokov, A. Grushishev, A. Khokholkov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 272. – Part 1. – P. 374-375. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.11.147.

8. **Skokov, K.** Structural and magnetic properties of $R_3Fe_{29-x}Ti_x$ alloys and $R_3Fe_{33-x}Ti_3$ single crystals, R= Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er / K. Skokov, A. Grushishev, A. Khokholkov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V. 290-291. – Part 1. – P. 647-650. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.11.322.

9. **Semenova, E.** Stress-induced magnetic domain structure in $DyFe_{11}Ti$ compound / E. Semenova, M. Lyakhova, D. Karpenkov et al. // EPJ Web of Conferences. EDP Sciences. – 2018. – V. 185 (Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017)). – Art. № 04027. – 4 p. DOI: 10.1051/epjconf/201818504027.

10. **Andreev, A.V.** Magnetic and magnetoelastic properties of $DyFe_{11}Ti$ single crystals / A.V. Andreev, M.I. Bartashevich, N.V. Kudrevatykh et al. // Physica B: Condensed Matter. – 1990. – V. 167. – I. 2. – P. 139-144. DOI: 10.1016/0921-4526(90)90006-G.

11. **Horcheni, J.** Exploring crystal structure, hyperfine parameters, and magnetocaloric effect in iron-rich intermetallic alloy with $ThMn_{12}$-type structure: a comprehensive investigation using experimental and DFT calculation / J. Horcheni, H. Jaballah, E. Dhahri, L. Bessais // Magnetochemistry. – 2023. – V. 9. – I. 11. – Art. № 230. – 16 p. DOI: 10.3390/magnetochemistry9110230.

12. **Chen, C.** Effects of thermal annealing on improved magnetic properties and microstructure for $SmFe_{11}Ti$ alloy / C. Chen, Y.L. Huang, Y.F. Yao et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 530. – Art. № 167950. – 5 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167950.

13. **Bodenberger, R.** Zur bestimmung der blochwandenergie von einachsigen ferromagneten / R. Bodenberger, A. Hubert // Physica Status Solidi (a). – 1977. – V. 44. – I. 1. – P. K7-K11. DOI: 10.1002/pssa.2210440146.

14. **Abadía, C.** Study of the crystal electric field interaction in single crystals / C. Abadía, P.A. Algarabel, B. García -Landa et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – V. 10. – № 2. – P. 349-361. DOI: 10.1088/0953-8984/10/2/014.

15. **Herper, H.C.** Magnetic properties of $NdFe_{11}Ti$ and $YFe_{11}Ti$, from experiment and theory / H. Herper, K.P. Skokov, S. Ener et al. // Acta Materialia. – 2023. – V. 242. – Art. № 118473. – 12 p. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118473.

16. **Li, H.S.** Magnetic properties of ternary rare-earth transition-metal compounds / H.S. Li, J.M.D. Coey // In book: Handbook of Magnetic Materials. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – V. 28. – Ch. 3. – P. 87-196. DOI: 10.1016/S1567-2719(05)80055-1.

17. **Лисовский, Ф.В.** Термодинамически устойчивые фракталоподобные доменные структуры в магнитных пленках / Ф.В. Лисовский, Л.И. Лукашенко, Е.Г. Мансветова // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 79. – Вып. 7. – С. 432-435.

18. **Han, B.S.** Fractal study of magnetic domain patterns / B.S. Han, D. Li, D.J. Zheng, Y. Zhou // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – I. 1. – P. 014433-1-014433-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.014433.

19. **Semenova, E.M.** A comparative analysis of magnetic properties and microstructure of high coercivity $Sm(CoCuFe)_5$ quasi-binary alloys in the framework of fractal geometry / E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, Yu.V. Kuznetsova et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012050. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012050.

20. **Семенова, Е.М.** Фрактальная геометрия нано- и магнитной доменной структуры ферромагнитного сплава Sm-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии // Е.М. Семенова, Д.В. Иванов, М.Б. Ляхова и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1245-1248. DOI: 10.31857/S0367676521090258.

21. **Зигерт, А.Д.** Фрактальный анализ лабиринтной доменной структуры феррит-гранатовых пленок в процессе перемагничивания / А.Д. Зигерт, Г.Г. Дунаева, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 134-145. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.134.

References:

1. Hadjipanayis G.C., Gabay A.M., Schönhöbel A.M. et al. $ThMn_{12}$-type alloys for permanent magnets,

Engineering, 2020, vol. 6, issue 2, pp. 141-147. DOI: 10.1016/j.eng.2018.12.011.
2. Ener S., Skokov K.P., Palanisamy D. et al. Twins – a weak link in the magnetic hardening of $ThMn_{12}$-type permanent magnets, *Acta Materialia*, 2021, vol. 214, art. no. 116968, 10 p. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116968.
3. De Mooij D.B., Buschow K.H.J. Some novel ternary $ThMn_{12}$-type compounds, *Journal of the Less Common Metals*, 1988, vol. 136, issue 2, pp. 207-215. DOI: 10.1016/0022-5088(88)90424-9.
4. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Recent developments in RFe_{12}-type compounds for permanent magnets, *Scripta Materialia*, 2018, vol. 154, pp. 284-288. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.10.033.
5. Bouhbou M., Moubah R., Hlil E.K., Lassri H., Bessais L. Electronic structure, hyperfine parameters and magnetic properties of $RFe_{11}Ti$ intermetallic compounds (R= Y, Pr): ab initio calculations, SQUID magnetometry and Mössbauer studies, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, vol. 518, art. no. 167362, 10 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167362.
6. Guslienko K.Y., Kou X.C., Grössinger R. Magnetic anisotropy and spin-reorientation transitions in $RFe_{11}Ti$ (R= Nd, Tb, Dy, Er) rare-earth intermetallics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, vol. 150, issue 3, pp. 383-392. DOI: 10.1016/0304-8853(95)00282-0.
7. Skokov K., Grushishev A., Khokholkov A. et al. Magnetic properties of $Gd_3Fe_xTi_3$ (x= 34, 33,…, 24), $TbFe_{11}Ti$ and $TbFe_{10}Ti$ single crystals, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, vol. 272, part 1, pp. 374-375. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.11.147.
8. Skokov K., Grushishev A., Khokholkov A. et al. Structural and magnetic properties of $R_3Fe_{29-x}Ti_x$ alloys and $R_3Fe_{33-x}Ti_3$ single crystals, R= Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, vol. 290-291, part 1, pp. 647-650. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.11.322.
9. Semenova E., Lyakhova M., Karpenkov D. et al. Stress-induced magnetic domain structure in $DyFe_{11}Ti$ compound, *EPJ Web of Conferences. EDP Sciences*, 2018, vol. 185 (Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017)), art. no. 04027, 4 p. DOI: 10.1051/epjconf/201818504027.
10. Andreev A.V., Bartashevich M.I., Kudrevatykh N.V. et al. Magnetic and magnetoelastic properties of $DyFe_{11}Ti$ single crystals, *Physica B: Condensed Matter*, 1990, vol. 167, issue 2, pp. 139-144. DOI: 10.1016/0921-4526(90)90006-G.
11. Horcheni J., Jaballah H., Dhahri E., Bessais L. Exploring crystal structure, hyperfine parameters, and magnetocaloric effect in iron-rich intermetallic alloy with $ThMn_{12}$-type structure: a comprehensive investigation using experimental and DFT calculation, *Magnetochemistry*, 2023, vol. 9, issue 11, art. no. 230, 16 p. DOI: 10.3390/magnetochemistry9110230.
12. Chen C., Huang Y.L., Yao Y.F. et al. Effects of thermal annealing on improved magnetic properties and microstructure for $SmFe_{11}Ti$ alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, vol. 530, art. no. 167950, 5 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167950.
13. Bodenberger R., Hubert A. Zur bestimmung der blochwandenergie von einachsigen ferromagneten, *Physica Status Solidi (a)*, 1977, vol. 44, issue 1, pp. K7-K11. DOI: 10.1002/pssa.2210440146.
14. Abadía C., Algarabel P.A., García-Landa B. et al. Study of the crystal electric field interaction in single crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, vol. 10, no. 2, pp. 349-361. DOI: 10.1088/0953-8984/10/2/014.
15. Herper H., Skokov K.P., Ener S. et al. Magnetic properties of $NdFe_{11}Ti$ and $YFe_{11}Ti$, from experiment and theory, *Acta Materialia*, 2023, vol. 242, art. no. 118473, 12 p. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118473.
16. Li H.S., Coey J.M.D. Magnetic properties of ternary rare-earth transition-metal compounds, *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam, Elsevier, 2019, vol. 28, chapter 3, pp. 87-196. DOI: 10.1016/bs.hmm.2019.10.001.
17. Lisovskii F.V., Lukashenko L.I., Mansvetova E.G. Thermodynamically stable fractal-like domain structures in magnetic films, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2004, vol.79, issue 7, pp. 352-354. DOI: 10.1134/1.1765181.
18. Han B.S., Li D., Zheng D.J., Zhou Y. Fractal study of magnetic domain patterns, *Physical Review B*, 2002, vol. 66, issue 1, pp. 014433-1-014433-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.014433.
19. Semenova E.M., Lyakhova M.B., Kuznetsova Yu.V. et al. A comparative analysis of magnetic properties and microstructure of high coercivity $Sm(Co,Cu,Fe)_5$ quasi-binary alloys in the framework of fractal geometry, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1658, art. no. 012050, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012050.
20. Semenova E.M., Ivanov D.V., Lyakhova M.B. et al. Fractal geometry of the nano- and magnetic domain structures of Sm-Co-Cu-Fe ferromagnetic alloy in a high coercive state, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2021, vol. 85, issue 9, pp. 955-958. DOI: 10.3103/S1062873821090252.
21. Zigert A.D., Dunaeva G.G., Sdobnyakov N.Yu. Fraktal'nyj analiz labirintnoj domennoj struktury ferrit-granatovykh plenok v protsesse peremagnichivaniya [Fractal analysis of the maze-like domain structure of

ferrite-garnet films in the process of magnetization], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 134-145. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.134. (In Russian).

Original paper

Analysis of domain structure parameters of $RFe_{11}Ti$ (R = Y, Gd, Ho, Er) single crystals based on magnetic force microscopy data

A.M. Guseva, A.I. Sinkevich, S.D. Smetannikova, E.M. Semenova, Yu.G. Pastushenkov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.085

Abstract: The results of an experimental study of the magnetic domain structure on the basal plane of $RFe_{11}Ti$ single crystals ($R=Y, Gd, Ho, Er$) by magnetic force microscopy are presented. At room temperature, the compounds are characterized by magnetocrystalline anisotropy of the «easy axis» type. Based on the magnetic force microscopy data, the sizes of domains on the basal plane of the samples were determined. Using the Bodenberger-Hubert method, the surface energy density of domain walls γ was determined for all compounds based on the magnetic force microscopy data: $YFe_{11}Ti$ – 4,05 mJ/m^2, $GdFe_{11}Ti$ – 5,93 mJ/m^2, $HoFe_{11}Ti$ – 4,97 mJ/m^2, $ErFe_{11}Ti$ – 2,98 mJ/m^2. The cube counting method was used to calculate the fractal dimension D_L of the stray fields of the domain structure at different heights from the surface (0,1 – 9 μm). D_L on the surface of the z(0) sections has values of 2,62 for compounds with $R = Y, Gd, Ho$ and 2,72 for $R=Er$. For all samples, D_L has a maximum near the surface.

Keywords: rare earth intermetallic compounds, domain structure, magnetic force microscopy, fractal dimension.

Гусева Анна Марковна – студент 4 курса, физико-технический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Синкевич Артем Игоревич – старший преподаватель кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сметанникова Софья Дмитриевна – студент 2 курса, физико-технический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Пастушенков Юрий Григорьевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Anna M. Guseva – 4th year student, Faculty of Physics and Technology, Tver State University
Artem I. Sinkevich – senior lecturer, Condensed Matter Physic Department, Tver State University
Sofia D. Smetannikova – 2nd year student, Faculty of Physics and Technology, Tver State University
Elena M. Semenova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Yuriy G. Pastushenkov – Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 10.09.2024; после рецензирования/revised: 16.10.2024; принята/accepted: 20.10.2024.

УДК 537.624 *Оригинальная статья*

К вопросу об исследовании процессов перемагничивания одноосных магнитных материалов из анализа трансформации их доменной структуры: эксперимент и компьютерное моделирование

Г.Г. Дунаева, А.Ю. Карпенков
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Желябова, 33
Karpenkov.AY@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.096

Аннотация: В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований, включающих прямой эксперимент и компьютерное моделирование, процессов перемагничивания монокристаллического образца $SmCo_5$ и феррит-гранатовой пленки $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$. Анализ изображений доменной структуры во внешнем магнитном поле обоих образцов позволил построить полевые зависимости намагниченности. Установлено, что полевая зависимость намагниченности феррит-гранатовой пленки совпадает с данными магнитометрии. Для монокристалла SmCo5 поле насыщения поверхности соответствует полю насыщения, полученному из данных измерений на магнитометре, однако ход полевой зависимости $M(H)$ отличается. Анализ изображений основных доменов монокристалла $SmCo_5$ во внешнем магнитном поле и компьютерное моделирование показали, что значения полей исчезновения доменной структуры на поверхности пленки, расположенной над монокристаллическим образцом, значительно меньше полей насыщения по данным магнитометрии. Приложение внешнего магнитного поля 0,02 Тл приводит к насыщению всего объема феррит-гранатовой пленки в направлении поля, что не позволяет в дальнейшем наблюдать трансформацию основной доменной структуры объемного образца и ограничивает применимость метода индикаторной пленки.

Ключевые слова: феррит-гранатовая пленка, монокристалл, магнитная доменная структура, эффект Керра, процессы перемагничивания.

1. Введение

В современном приборостроении одними из главных конструкционных элементов в технических средствах являются компоненты, принцип работы которых основан на нелинейном характере процессов намагничивания/перемагничивания магнитных материалов. Широкое распространение в устройствах различных областей промышленности и техники получили постоянные магниты, поскольку они обладают рядом преимуществ: автономность, компактность, экономичность, высокая надежность и долгий эксплуатационный срок [1-3].

В настоящее время существуют два типа перспективных магнитных материалов для постоянных магнитов на основе сплавов редкоземельных (РЗМ) элементов и 3*d*-переходных металлов: $Sm-Co$ - магниты (соединения $SmCo_5$, Sm_2Co_{17}), $Nd-Fe-B$ - магниты (соединение $Nd_2Fe_{14}B$).

Физическая природа высококоэрцитивного состояния в различных материалах связана с одним из возможных механизмов: 1) задержкой

© Г.Г. Дунаева, А.Ю. Карпенков, 2024

смещения доменных границ на структурных неоднородностях кристалла; 2) необратимого вращения вектора намагниченности ($\vec{I}_S$) домена; 3) задержкой зародышеобразования и роста домена обратного знака [4-7]. Механизм коэрцитивной силы зародышеобразования отвечает за улучшенные магнитотвердые свойства наиболее мощных современных спеченных постоянных магнитов $Nd-Fe-B$. Кроме того, известно, что «классические» спеченные магниты $SmCo_5$ и твердые ферриты имеют одинаковый механизм коэрцитивной силы. В таких магнитах размагничивание зерен матричной фазы размером 2-20 мкм инициируется внутри примыкающего к поверхности небольшого зародышевого объема, где происходит перемагничивание за счет тепловых флуктуаций или под действием внутреннего магнитного поля противоположного направления. Таким образом, коэрцитивная сила этих важных классов функциональных магнитных материалов во многом определяется магнитным состоянием тонкого поверхностного слоя отдельного зерна, и более глубокое понимание процессов, происходящих на наноуровне внутри тонкого поверхностного слоя, могло бы помочь дальнейшему совершенствованию передовых магнитотвердых материалов.

Помимо магнитотвердых объемных материалов, для дальнейшего развития электроники необходим непрерывный прогресс и углубление научных знаний в области пленочного материаловедения. Электроника сейчас достигла своего предела в области миниатюризации, и в данный момент идёт активный поиск альтернативных технологий и материалов. Особый интерес в последнее десятилетие представляют тонкие магнитные пленки (ТМП), которые обладают сильной перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА) из-за их возможного применения в магнитной записи следующего поколения, магнитооптической записи и структурированных средах [8].

Процессы перемагничивания магнитных материалов во многом зависят от свойств их доменной структуры (ДС) [9]. Информация, полученная в ходе исследования выявленной картины доменной структуры в нулевом внешнем магнитном поле, очень важна для определения локальных магнитных свойств экспериментального образца (ширина поверхностных и глубинных доменов, поверхностная плотность энергии доменных границ). При этом анализ перестройки во внешнем поле ДС структуры важен для дальнейшего понимания взаимосвязи процессов намагничивания - размагничивания с микроструктурой и магнитной анизотропией в магнитных материалах [9].

В данной работе для оценки эффективности и границ применимости магнитооптических методов исследования процессов перемагничивания магнитоодноосных материалов нами проведены прямые эксперименты по

наблюдению доменной структуры магнетиков во внешнем изменяющемся поле и компьютерное моделирование.

2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны одноосные материалы - монокристалл соединения $SmCo_5$ и висмут-содержащая феррит-гранатовая (ФГ) пленка $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$.

Для выращивания монокристаллов $SmCo_5$ стехиометрические слитки массой 50 г были завернуты в танталовую фольгу, запаяны в кварцевую трубку, из которой перед запаиванием был откачан воздух, и отожжены в резистивной печи при температуре 1323 K в течение 15 дней. На завершающем этапе термической обработки образец подвергался закалки в воде. Из отожженных слитков $SmCo_5$ были извлечены монокристаллические зерна размером 2-3 мм.

Исследуемая пленка ФГ с химическим составом $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ была получена в Крымском федеральном университете им. В.И. Вернадского. Согласно данным производителей, толщина пленки варьируется от 4 до 6 мкм, намагниченность насыщения $I_S \approx 135 \cdot 10^3$ А/м.

Оба образца характеризуются магнитокристаллической анизотропией типа «легкая ось», поэтому значение полярного эффекта Керра максимально по сравнению с экваториальным или меридиональным типами [9, 10].

Исследования трансформации доменной структуры в магнитном поле проводились с помощью программно-аппаратного комплекса, реализованного на базе оптического металлографического микроскопа Neophot-30, использующего в качестве метода наблюдения ДС полярный эффект Керра. Подробное описание установки представлено в работе [11].

Исследования удельной намагниченности образцов проводились в разомкнутой магнитной цепи с помощью автоматизированного вибрационного магнитометра.

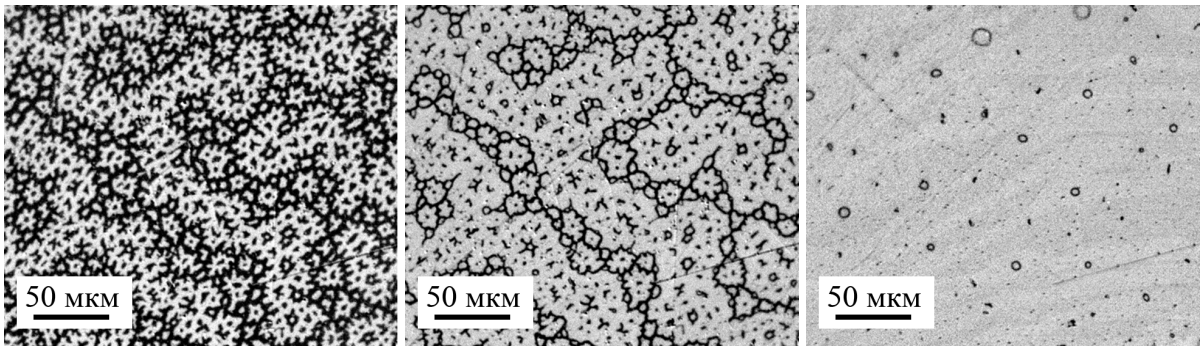
Расчёты магнитостатических полей объектов исследования производились с помощью программы COMSOL Multyphysics с использованием физического интерфейса статического магнитного поля.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Исследование процессов перемагничивания магнетиков посредством анализа трансформации доменной структуры

На рис. 1 а - в представлены микрофотографии поверхностной доменной структуры соединения $SmCo_5$ во внешнем изменяющемся магнитном поле. При приложении магнитного поля на первом этапе

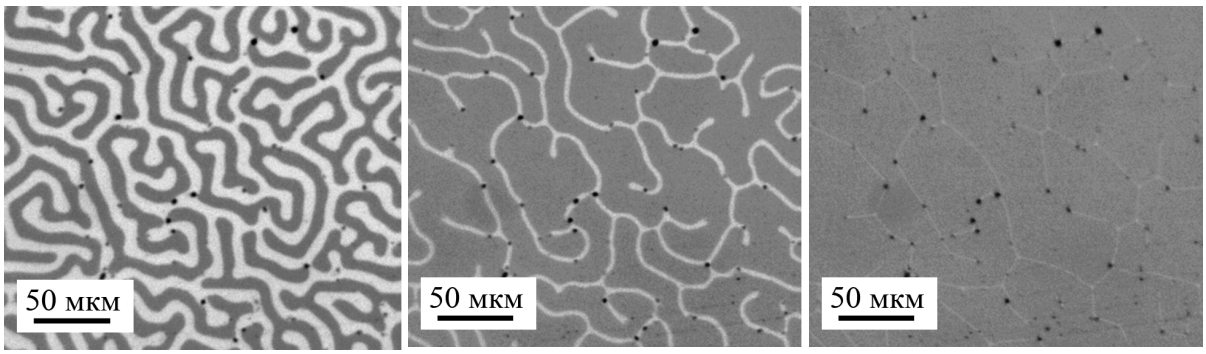
разветвленные домены трансформируются в структуру кольцевых доменов с различными значениями внешнего R_{ext} и внутреннего радиуса R_{int}. Последующее увеличение внешнего поля приводит к исчезновению кольцевых доменов, при этом наблюдается три возможных варианта: 1) сужение кольца ($R_{ext}\downarrow$ и $R_{int}\downarrow$); 2) обе стенки кольца достигают друг друга ($(R_{ext}-R_{int})\downarrow 0$); коллапс кольца (при конечных значениях R_{ext} и R_{int}). Наличие центров задержки смещения доменных границ на поверхности монокристалла приводит в ряде случаев к «разрушению» узких колец. Необходимо отметить, что описанная структура и поведение доменов наблюдалось в магнитных пленках толщиной несколько мкм [9].



а б в

Рис. 1. Секвенция изображений поверхностной доменной структуры на базисной плоскости монокристалла $SmCo_5$ во внешнем магнитном поле: а – 0 мТл, б – 840 мТл, в – 1200 мТл.

Аналогичный эксперимент был проведен и для Bi-содержащей ФГ-пленки $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$. Микрофотографии доменной структуры при разных значениях внешнего магнитного поля представлены на рис. 2 а - в.



а б в

Рис. 2. Секвенция изображений выявленной доменной структуры плёнки $\left(GdBiLu\right)_3\left(FeGa\right)_5O_{12}$ во внешнем магнитном поле: а – 0 мТл, б – 2,1 мТл, в – 7 мТл.

В дальнейшем по изображениям трансформации ДС обоих образцов

были построены кривые намагничивания (см. рис. 3 а,б). Принцип анализа ДС заключается в определении соотношения площадей картин распределения доменов с противоположной ориентацией результирующего магнитного момента. Поскольку при увеличении внешнего магнитного поля происходит рост доменов с ориентацией вектора намагниченности «вверх» за счет уменьшения доменов с ориентацией «вниз», то будет изменяться и количественное соотношение пикселей, относящихся к каждому из доменов. На кафедре физики конденсированного состояния было написано программное обеспечение [12], которое позволяет по цветовому оттенку пикселей микрофотографии или пороговому значению бинарного изображения (метод Оцу [13]) строить кривую намагничивания и петлю гистерезиса магнитного материала [9].

На рис. 3 а, б представлены кривые намагничивания обоих образцов, рассчитанные на основе изображений (красные кривые), а так же результаты измерений на вибрационном магнитометре. Необходимо отметить, что в обоих экспериментальных методиках использовались одни и те же образцы, чтобы исключить влияние собственных полей рассеивания.

На полученной зависимости намагниченности для пленки $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$, представленной на рис. 3 а красной кривой, можно пронаблюдать излом, который свидетельствует о смене определяющего механизма процесса перемагничивания: во внешнем магнитном поле 0-4 мТл намагничивание осуществляется за счет смещения доменных границ, далее – за счет вращения вектора намагниченности. Об этом свидетельствует снижение оптического контраста (см. рис. 2 в).

На рис. 3 а черной пунктирной кривой представлена полевая зависимость намагниченности пленки с подложкой, которая не совпадает с красной, ранее описанной, зависимостью. Результаты магнитометрии показали отсутствие насыщения исходного образца вплоть до полей 1,5 Тл. В дальнейшем были проведены отдельные исследования намагниченности подложки, для этого с образца был предварительно сошлифован верхний слой. Кривая намагниченности подложки (см. рис. 3 а, серая пунктирная зависимость) имеет вид наклонной прямой, соответствующей парамагнитному состоянию, и была в дальнейшем вычтена из первичного сигнала (см. рис. 3 а, черная кривая). Полученная зависимость намагниченности материала пленки методом вибрационного магнитометра (см. рис. 3 а, синяя кривая) в точности соответствует кривой магнитооптических исследований (см. рис. 3 а, красная кривая). Таким образом установлено, что в случае исследований тонкопленочных образцов, имеющих только основные (сквозные) домены,

магнитооптические исследования позволяют дать достоверные данные о процессах перемагничивания всего образца в целом.

В случае монокристалла $SmCo_5$ в форме шарового сегмента, поле насыщения всего образца по данным магнитометрии и по данным трансформации ДС на поверхности составило 0,5 Тл (см. рис. 3 б, синяя и красная кривые соответственно). Хорошо видно, что вид зависимостей $M(H)$ отличается. В случае использования вибрационного магнитометра основное измерение совершается посредством колебания образца вблизи измерительных катушек и синхронному определению индуцированного напряжения. Тем самым намагниченность измеряется интегрально со всего объема образца, пропорционально его массе. При анализе поверхности снимается конфигурация замыкающих доменов, формируемых с учетом размагничивающего поля образца, которое сильно отличается на сошлифованном участке сферического образца. В связи с этим возникает вопрос о применимости данных трансформации поверхностной ДС для анализа процессов перемагничивания в объеме образцов.

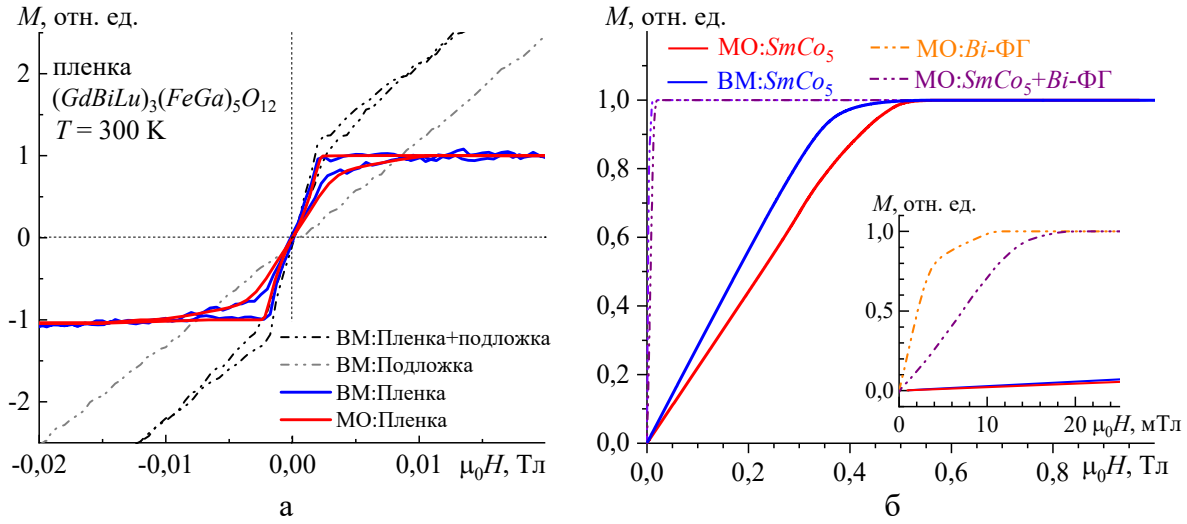
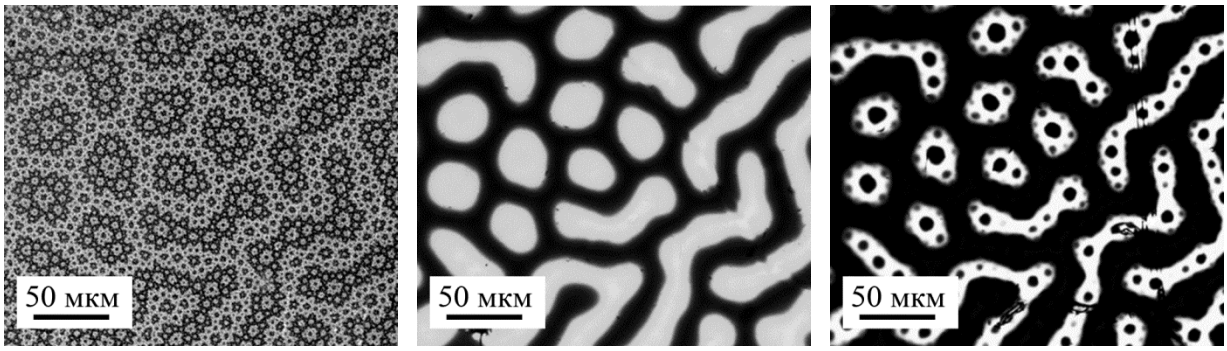


Рис. 3. а – полевые зависимости приведенной намагниченности висмут-содержащей феррит-гранатовой плёнки $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$, полученные методом вибрационного магнитометра (ВМ) и в ходе магнитооптических исследований трансформации ДС (МО); б – полевые зависимости приведенной намагниченности монокристалла $SmCo_5$, полученные методом вибрационного магнитометра (ВМ) (синяя сплошная кривая) и в ходе магнитооптических (МО) исследований трансформации поверхностной ДС (красная сплошная кривая). Вставка: полевые зависимости приведенной намагниченности, полученные из анализа изображений доменной структуры Bi:ФГ-плёнки $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ (оранжевая пунктирная кривая) и системы $SmCo_5 - Bi$:ФГ-плёнка (фиолетовая пунктирная кривая).

Нередко известны случаи применения плёнок – ФГ в качестве

средства индикации доменной структуры в объеме и на поверхности магнитного образца. Доменная структура пленки, находящейся в собственном поле размагничивания исследуемого магнетика, перестраивается. Конечная картина распределения магнитных моментов зависит от расстояния между поверхностью образца и плёнки. Чем ближе плёнка приложена к образцу, тем большее влияние на нее оказывают магнитные поля поверхностных доменов (см. рис. 4).



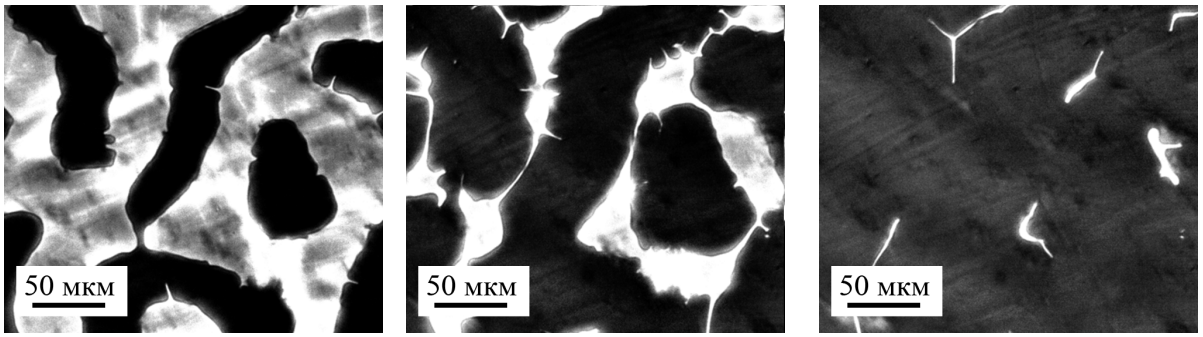
а б в

Рис. 4. Изображения поверхностной доменной структуры, выявленной на базисной плоскости монокристалла $Nd_2Fe_{14}B$ методом полярного эффекта Керра: а – без использования плёнки-индикатора ФГ, б – плёнка расположена на расстоянии порядка 30-40 мкм от базисной плоскости, в – плёнка в непосредственной близости к образцу.

В высокоанизотропных материалах, обладающих магнитокристаллической анизотропией типа «легкая ось», глубинная доменная структура считается лабиринтной. Это можно представить как чередование с равным периодом областей противоположного контраста. При приближении к поверхности с энергетических позиций становится выгодным разветвление доменов. Таким образом, с целью минимизации энергии магнитного образца появляются 3-4 уровня вложений доменов, ширина которых, в свою очередь, изменяется. Другими словами, доменная структура при переходе от глубины к поверхности образца измельчается [9]. Поле рассеяния, создаваемое глубинными доменами, по величине превышает аналогичное значение в случае поверхностных доменов.

В дальнейших исследованиях были получены изображения глубинных доменов монокристалла $SmCo_5$. Для этого над поверхностью образца была помещена исследуемая в работе феррит-гранатовая пленка, отделенная от полированной поверхности прозрачной слюдой. В данном случае собственные поля размагничивания поверхностных замыкающих доменов образца $SmCo_5$ не оказывают влияние на перестройку ДС пленки. Для системы пленка-образец были проведены аналогичные исследования по трансформации ДС во внешнем магнитном поле. Полученная кривая намагничивания в таком случае приведена на рис. 3 б фиолетовой кривой.

Соответствующая последовательность микрофотографий, используемая для анализа, приведена на рис. 5 а-в. Согласно приведенным данным, поле исчезновения доменов на пленке составило 20 мТл, что существенно меньше поля насыщения монокристалла $SmCo_5$, полученного из данных магнитометрии, и превосходит поле насыщения свободной пленки (см. рис. 3 б, оранжевая кривая). Данный результат можно объяснить тем, что пленка находится не просто во внешнем магнитном поле, создаваемом электромагнитом, а в суперпозиции противоположных по знаку собственных полей насыщения монокристалла $SmCo_5$.



а б в

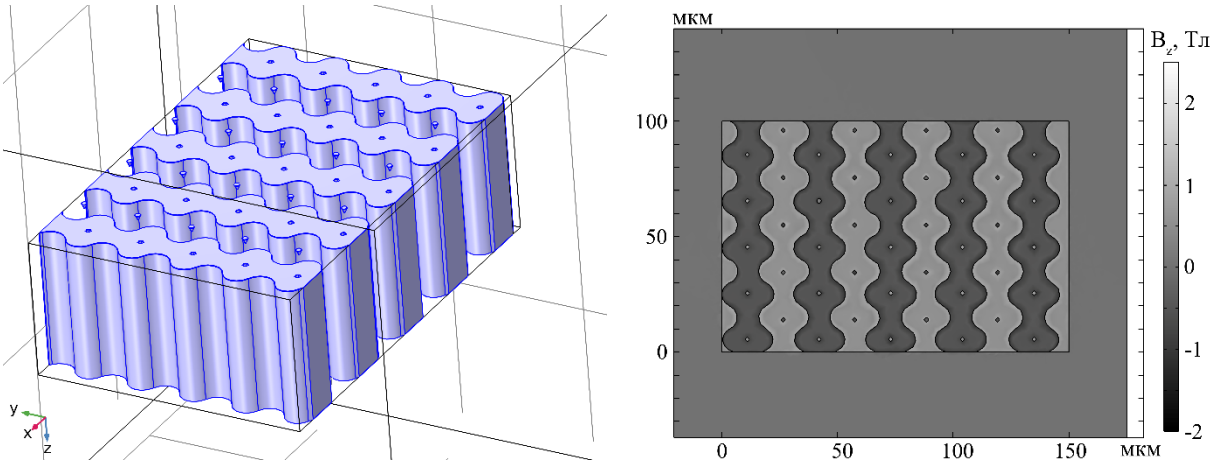
Рис. 5. Секвенция изображений выявленной конфигурации доменной структуры на плёнке $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ под действием собственного поля размагничивания монокристалла $SmCo_5$ во внешнем магнитном поле: а – 0 мТл, б – 8,65 мТл, в – 14,33 мТл.

С точки зрения визуализации глубинных доменов в отсутствии внешнего поля данное применение висмут-содержащего ФГ позволяет получать достоверную информацию, однако динамика трансформации такой картины распределения в меняющемся магнитном поле малоинформативна.

3.2. Компьютерное моделирование магнитостатических полей доменной структуры магнетиков

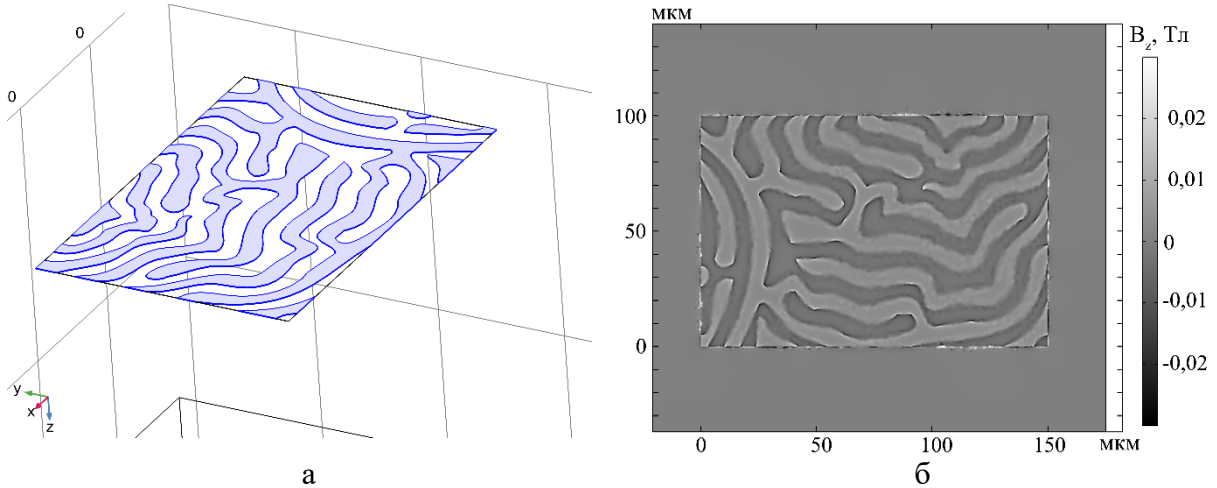
Для объяснения ряда закономерностей, полученных в ходе экспериментальных исследований, были проведены расчеты полей рассеивания от доменной структуры объемных и пленочных образцов. С этой целью создана компьютерная модель, состоящая из двух объектов, соответствующих объемному и пленочному образцу. Первый компонент модели представлял собой структуру полосовых доменов с волнистыми границами (см. рис. 6 а). Размеры объекта составили 100×150×50 мкм. Значение ширины доменов соответствует 10 мкм в узкой части и 22 мкм в широкой части. Для моделирования поверхностной доменной структуры

объемного образца в компонент были добавлены включения дополнительных конусообразных доменов с радиусом основания и высотой равной 2 мкм. Заданное значение намагниченности областей, соответствующих доменам обратного знака, составило 850 кА/м, что эквивалентно значению намагниченности насыщения соединения $SmCo_5$. Согласно теоретическим представлениям и экспериментальным данным такая структура занимает практически весь объем рассматриваемых магнетиков. На рис. 6 б представлена картина распределения *z*-компоненты вектора магнитной индукции вблизи поверхности моделируемого объекта.



а б

Рис. 6. Физическая модель доменной структуры объемного образца (а) и картина распределения *z*-компоненты индукции магнитного поля на его поверхности (б).



а б

Рис. 7. Физическая модель лабиринтной доменной структуры феррит-гранатовой пленки (а) и картина распределения *z*-компоненты индукции магнитного поля на ее поверхности (б).

Второй смоделированный объект представлял собой лабиринтную

доменную структуру, наблюдаемую в пленочных образцах (см. рис. 7 а). Размеры объекта составили 100×150×0,1 мкм. Значение ширины доменов в лабиринтной структуре составили от 6 до 10 мкм. Намагниченность материала была задана 135 кА/м. Картина распределения z-компоненты вектора магнитной индукции вблизи поверхности пленочного объекта представлена на рис. 7 б.

На первом этапе моделирования был проведен расчет полей рассеяния от пленочного образца, расположенного над объемным образцом на различных расстояниях h = 0-8 мкм. По результатам расчета полей рассеяния феррит-гранатовой пленки от образца были построены картины распределения z - компоненты вектора магнитной индукции (см. рис. 8 а-в).

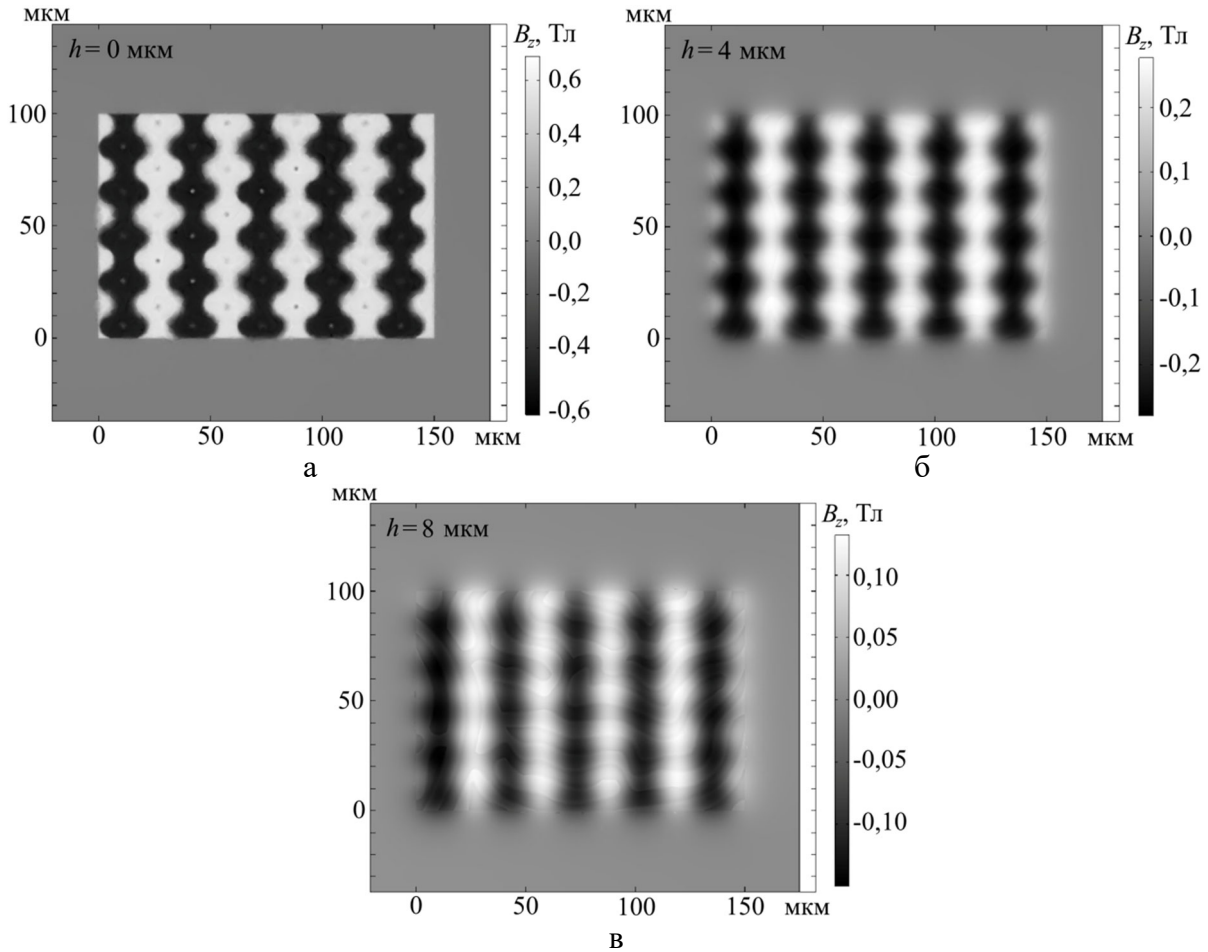


Рис. 8. Распределение z-составляющей магнитной индукции на поверхности феррит-гранатовой пленки, расположенной над объемным образцом на высоте h а – 0 мкм, б – 4 мкм, в – 8 мкм.

Результаты моделирования полей рассеяния показали, что при расположении пленки вплотную к образцу поля от доменной структуры

объемного образца полностью перекрывают поля от пленки, при этом диагностируются как основные сквозные волнообразные домены, так и дополнительные конусообразные поверхностные домены. При перемещении пленки на высоту $h = 4$ мкм диагностируются лишь основные волнообразные домены. При $h = 8$ мкм наблюдается суперпозиция полей от пленки и основных доменов объемного образца. Таким образом метод феррит-гранатовой пленки имеет свои ограничения, связанные с возможностью четкого диагностирования границ основных и дополнительных доменов объемных образцов.

По картинам полей рассеяния можно сделать вывод о том, что в отсутствии внешнего магнитного поля пленка способна намагничиваться до насыщения в полях рассеяния доменной структуры объемного образца, что подтверждается перекрытием полей рассеяния от доменной структуры пленки полями от объемного образца (см. рис. 8 а, б).

На последующем этапе расчетов в модель было добавлено внешнее магнитное поле, что приближает результаты моделирования к условиям эксперимента, описанного выше. В расчетной модели пленочный образец был расположен на расстоянии 1 мкм от поверхности объемного образца. В отличие от предыдущих результатов моделирования при данных исследованиях пленочный объект представлял собой сплошную среду без собственных доменов, для которой была задана экспериментальная зависимость $B(H)$, при этом регистрировалась z-компонента вектора намагниченности (плоскость наблюдения размещалась в центре пленки).

Из рис. 9 а хорошо видно, что в отсутствии внешнего магнитного поля, пленка намагничивается до насыщения в полях рассеяния основных доменов объемного образца. При этом на картине распределения намагниченности отсутствуют области, соответствующие замыкающим доменам образца. При приложении внешнего магнитного поля области распределения вектора намагниченности изменяются: темные области, намагниченность которых направлена на нас, начинают расти, так как намагниченность доменов темного цвета совпадает с направление внешнего поля. Одновременно светлые области, соответствующие полям рассеяния доменов с вектором намагниченности, направленных на нас, уменьшаются по всему объёму (см. рис. 9 б). При увеличении поля до 15 мТл остаются видны светлые области, соответствующие наибольшим по ширине волнообразным доменам объемного образца. При значении внешнего поля 20 мТл пленочный образец полностью переходит в состояние насыщения (см. рис. 8 г).

Приложение внешнего магнитного поля 20 мТл приводит к насыщению всего объема феррит-гранатовой пленки в направлении поля, что не позволяет в дальнейшем наблюдать трансформацию основной

доменной структуры объемного образца. Данные моделирования совпадают со значениями, которые получили экспериментально.

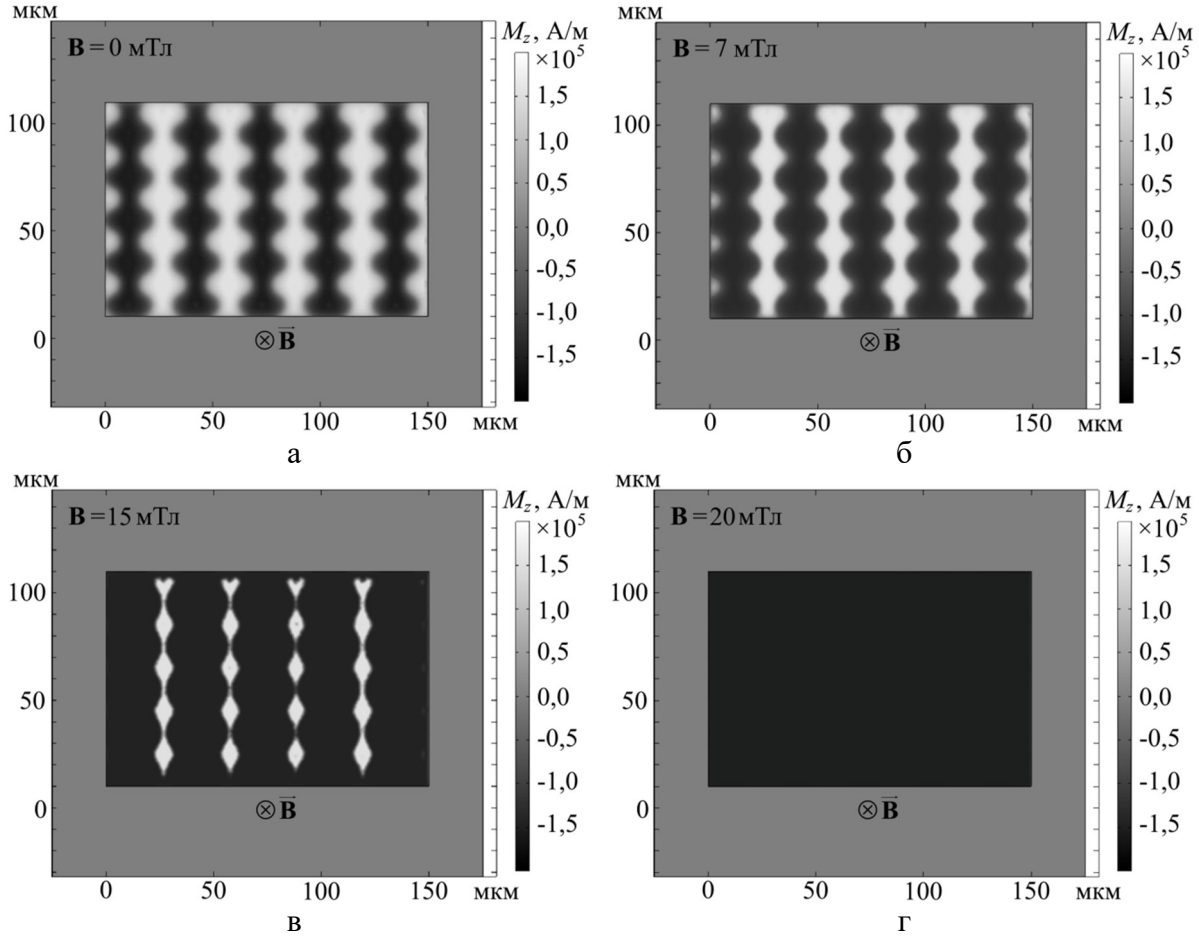


Рис. 9. Распределение *z*-составляющей намагниченности внутри феррит-гранатовой пленки, расположенной на расстоянии 1 мкм над объемным образцом, в различном внешнем магнитном поле.

4. Заключение

Проведенные в работе прямые исследования и компьютерное моделирование трансформации во внешнем магнитном поле ДС монокристалла $SmCo_5$ и ФГ-пленки позволяют обозначить границы применимости магнитооптических методов для исследования процессов перемагничивания магнитоодноосных магнетиков.

Полученные результаты могут быть полезны для ученых, занимающихся поиском и исследованием новых тонкопленочных и объемных магнитных материалов.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006). Исследования проведены в Научно-исследовательской лаборатории Магнитных

материалов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Авторы благодарят доцента кафедры общей физики Тверского государственного университета Сдобнякова Н.Ю. за предоставленный образец феррит-гранатовой пленки.

Библиографический список:

1. **Skomski, R.** Magnetic materials / R. Skomski, J.M.D. Coey // In book: Permanent Magnetism; ed by. J.M.D. Coey. – New York: Routledge, 2019. – Ch. 5. – P. 247-302. DOI: 10.1201/9780203743829.
2. **Coey, J.M.D**. Permanent magnet applications / J.M.D. Coey // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 248. – I. 3. – P. 441-456. DOI: 10.1016/s0304-8853(02)00335-9.
3. **Buschow, K.H.J.** Physics and application of novel magnet materials / K.H.J Buschow // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – V. 80. – I. 1. – P. 1-8. DOI: 10.1016/0304-8853(89)90313-2.
4. **Coey, J.M.D**. Magnetism and magnetic materials / J.M.D. Coey. – Cambridge: Cambridge University Press. – 2010. – XII+614 p. DOI: 10.1017/CBO9780511845000.
5. **McCallum, R.W.** Practical aspects of modern and future permanent magnets / R.W. McCallum, L.H. Lewis, R. Skomski, M.J. Kramer, I.E. Anderson // Annual Review of Materials Research. – 2014. – V. 44. – P. 451-477. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113457.
6. **Chen, H.** Quantifying the nucleation effect of correlated matrix grains in sintered Nd-Fe-B permanent magnets / H. Chen, Y. Yao, F. Yun et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 498. – Art. № 166099. – 25 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166099.
7. **Aharoni, A**. Theoretical search for domain nucleation / A. Aharoni // Reviews of Modern Physics. – 1962. – V. 34. – I. 2. – P. 227-238. DOI: 10.1103/RevModPhys.34.227.
8. **Weller, D**. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording / D. Weller, A. Moser // IEEE Transactions on Magnetics. – 1999. – V. 35. – I. 6. – P. 4423-4439. DOI: 10.1109/20.809134.
9. **Hubert, A.** Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures / A. Hubert, R. Schäfer. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, XXIII+696 p.
10. **Suzuki, D.H**. Measurement of Kerr rotation and ellipticity in magnetic thin films by MOKE magnetometry / D.H. Suzuki, G.S.D. Beach // Journal of Applied Physics. – 2024. – V. 135. – I. 6. – P.063901-1-063901-8. DOI: 10.1063/5.0185341.
11. **Karpenkov, A.Yu**. Quantitative analyses of surface and bulk magnetization in $Nd_2Fe_{14}B$ and $SmCo_5$ single crystals: towards understanding the large Neff in nucleation-type magnets / A.Yu. Karpenkov, K.P. Skokov, G.G. Dunaeva et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2022. – V. 55. – № 45. – P. 455002-1-455002-10. DOI: 10.1088/1361-6463/ac90d2.
12. **Карпенков, А.Ю.** Метод анализа процессов перемагничивания магнетиков по изображениям магнитной доменной структуры / А.Ю. Карпенков, Г.Г. Дунаева, П.А. Ракунов, Е.М. Семенова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 14. – С. 338-344. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.338.
13. **Liu, D.** Otsu method and K-means / D. Liu, J. Yu // 2009 Ninth International conference on hybrid intelligent systems, 12-14 August 2009, Shenyang, China. – New York: IEEE Publ., 2009. – P. 344-349. DOI: 10.1109/HIS.2009.74.

References:

1. Skomski R., Coey J.M.D. Magnetic materials, *Permanent Magnetism*, ed. by J.M.D. Coey. New York, Routledge, 2019, chapter 5, pp. 247-302. DOI: 10.1201/9780203743829.
2. Coey J.M.D. Permanent magnet applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 248, issue 3, pp. 441-456. DOI: 10.1016/s0304-8853(02)00335-9.
3. Buschow K.H.J. Physics and application of novel magnet materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1989, vol. 80, issue 1, pp. 1-8. DOI: 10.1016/0304-8853(89)90313-2.
4. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials, Cambridge, Cambridge University Press, 2010, XII+614 p. DOI: 10.1017/CBO9780511845000.
5. McCallum R.W., Lewis L.H., Skomski R., Kramer M.J., Anderson I.E. Practical aspects of modern and future permanent magnets, *Annual Review of Materials Research*, 2014, vol. 44, pp. 451-477. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113457.
6. Chen H., Yao Y., Yun F. et al. Quantifying the nucleation effect of correlated matrix grains in sintered Nd-Fe-B permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 498, art. no. 166099, 25 p.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166099.
7. Aharoni A. Theoretical search for domain nucleation, *Reviews of Modern Physics*, 1962, vol. 34, issue 2, pp. 227-238. DOI: 10.1103/RevModPhys.34.227.
8. Weller D., Moser A. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, vol. 35, issue 6, pp. 4423-4439. DOI: 10.1109/20.809134.
9. Hubert A., Schäfer R. Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2008, XXIII+696 p.
10. Suzuki D.H., Beach G.S.D. Measurement of Kerr rotation and ellipticity in magnetic thin films by MOKE magnetometry, *Journal of Applied Physics*, 2024, vol. 135, issue 6, pp. 063901-1-063901-8. DOI: 10.1063/5.0185341.
11. Karpenkov A.Yu., Skokov K.P., Dunaeva G.G. et al. Quantitative analyses of surface and bulk magnetization in $Nd_2Fe_{14}B$ and $SmCo_5$ single crystals: towards understanding the large Neff in nucleation-type magnets, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 2022, vol. 55, no. 45, pp. 455002-1-455002-10. DOI: 10.1088/1361-6463/ac90d2.
12. Karpenkov A.Yu., Dunaeva G.G., Rakunov P.A., Semenova E.M. Metod analiza protsessov peremagnichivaniya magnetikov po izobrazheniyam magnitnoj domennoj struktury [Method of analysis of the reversal magnetization processes using magnetic domain structure images], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2018, issue 14, pp. 338-344. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.338 (In Russian).
13. Liu D., Yu J. Otsu method and K-means, *2009 Ninth International conference on hybrid intelligent systems*, 12-14 August 2009, Shenyang, China. New York, IEEE Publ., 2009, pp. 344-349. DOI: 10.1109/HIS.2009.74.

Original paper

Towards the investigation of the magnetization processes of uniaxial magnetic materials by means of the analysis of transformation of their domain structure: experiment and computer modeling

G.G. Dunaeva, A.Yu. Karpenkov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.096

Abstract: This paper presents the results of complex studies, including direct experiment and computer modeling, of the magnetization reversal processes of a $SmCo_5$ single crystal and a $(GdBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ ferrite-garnet film. The analysis of images of the domain structure in the external magnetic field of both samples allowed us to construct the field dependences of magnetization. It was found that the field dependence of the magnetization of the ferrite-garnet film coincides with the magnetometry data. For the $SmCo_5$ single crystal the saturation field of the surface corresponds to the saturation field obtained from the measurements on a vibrating sample magnetometer, however, the view of the field dependence $M(H)$ differs. Image analysis of the main domains of a single crystal in an external magnetic field and computer modeling have shown that the values of the domain structure disappearance fields on the surface of the film located above the single crystal are significantly less than the saturation fields according to magnetometry data. The application of an external magnetic field of 0,02 T leads to saturation of the entire volume of the ferrite-garnet film in the direction of the field, which does not allow further observation of the transformation of the main domain structure of the bulk sample and limits the applicability of the indicator film method.
Keywords: ferrite-garnet film, single crystal, magnetic domain structure, Kerr effect, magnetization reversal processes.

Дунаева Галина Григорьевна – аспирантка 3 года обучения ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Карпенков Алексей Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Galina G. Dunaeva – 3rd year post graduate student, Tver State University
Aleksei Yu. Karpenkov – Ph. D., Docent, Head of Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2024; после рецензирования/revised: 10.10.2024; принята/accepted 12.10.2024.

УДК (539.26+539.533):669.71 *Оригинальная статья*

Особенности структуры и свойства сплавов системы Sn-Zn-Si-Al, полученных методом сверхбыстрой кристаллизации из расплава

Д.А. Зерница[1], В.Г. Шепелевич[2]

[1]УО «Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина»
247760, Беларусь, Мозырь, ул. Студенческая, 28
[2]Белорусский государственный университет
220030, Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4
dzernitsa@mail.ru, shepelevich@bsu.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.110

Аннотация: Представлены результаты исследований микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$. Проведено исследование фазового состава быстрозатвердевшей фольги. Установлено однородное распределение легирующего кремния и алюминия в олове в виде твёрдого раствора. Выявлено формирование текстуры (100) олова и $(10\bar{1}0)$ цинка, связанное с преимущественным ростом кристаллитов, у которых плотноупакованные плоскости олова и цинка перпендикулярны направлению теплоотвода при кристаллизации. Выполнен анализ структуры и свойств фольги при изотермическом отжиге и естественном старении, с описанием протекающих процессов. Установлено формирование дисперсной структуры вследствие высокой степени переохлаждения жидкой фазы с увеличением степени дисперсности цинка при изотермическом отжиге (средняя хорда *d* на сечениях фаз цинка составляет 1,24 мкм до термообработки и 0,42 мкм после изотермического отжига в течение 170 мин при 150°C) наряду с неизменностью текстуры при термической обработке. Объяснено изменение микротвёрдости фольги в процессе естественного старения, выраженного образованием большого количества скоплений выделений фаз олова и цинка вследствие их пересыщения, а также армирующим действием легирующих элементов (*Si*, *Al*). При термической обработке цинк растворяется в матричной фазе, с уменьшением его объёма, тогда как доля разупрочняющей фазы олова увеличивается, что приводит к снижению микротвёрдости.

Ключевые слова: быстрозатвердевшие структуры, многокомпонентный сплав, цинк, олово, пересыщенный раствор, структура, изотермический отжиг, кремний, алюминий.

1. Введение

В последние десятилетия интерес к сплавам, полученным в неравновесных условиях, возрастает. Это обусловлено уникальными свойствами таких сплавов, выраженными в повышенной прочности, улучшенной коррозионной стойкости, и др. Многокомпонентные сплавы системы $Sn-Zn$ находят применение в различных отраслях промышленности, например, в электротехнике и электронике, машиностроении, и т.д. [1]. Сверхбыстрая закалка из жидкой фазы (скорость охлаждения может превышать 10^5 К/с) позволяет получать данные сплавы с таким набором характеристик, которые недостижимы при использовании традиционных методов литья [2]. При скоростях охлаждения сплавов более 10^5 К/с удаётся получить широкий спектр

© Д.А. Зерница, В.Г. Шепелевич, 2024

метастабильных сплавов, в которых наблюдается значительное снижение химической неоднородности распределения компонентов фаз, увеличение пределов взаимной растворимости, а также измельчение структурных составляющих материалов, что улучшает их механические свойства и технические характеристики, однако приводит к образованию неустойчивой структуры, которая изменяется в результате проведения термической обработки сплавов [3, 4]. В связи с этим целью данной работы было исследование влияния сверхвысоких скоростей охлаждения на структуру и свойства быстрозатвердевших фольг многокомпонентных сплавов системы $Sn-Zn-Si-Al$ в исходном состоянии и в условиях термического воздействия.

2. Методика эксперимента

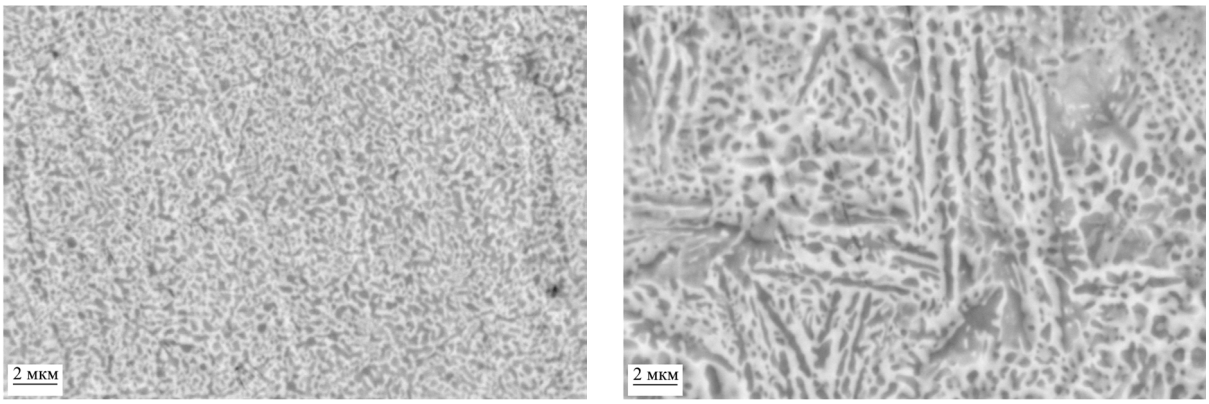
В данной работе были исследованы быстрозатвердевшие многокомпонентные сплавы системы $Sn-Zn-Si-Al$. Сплав $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ (мас.%) изготовлен из компонентов, чистота которых не превышает 99,99%. Сплавы системы $Sn-Zn-Si-Al$ изготовлены сплавлением компонентов в кварцевых ампулах. Фольги используемых материалов получены сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы путем затвердения капли расплава (~0,2 г) на внутренней полированной поверхности медного вращающего цилиндра [5]. Толщина исследуемых фольг составляла 40-90 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [2], была не менее 10^6 К/с.

Химический состав и поверхностная структура изучалась с помощью растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Рентгеноспектральный микроанализ сплава осуществлен с использованием детектора «Rontec». Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре «Rigaku Ultima IV». Текстура быстрозатвердевших фольг исследована методом обратных полюсных фигур, полюсная плотность p_{hkl} дифракционных линий 0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, $10\bar{1}3$, $11\bar{2}0$, $11\bar{2}2$ и $20\bar{2}1$ рассчитана по методу Харриса. Микротвердость H_μ по Виккерсу измерялась с помощью прибора ПМТ-3. Исследования проводились при нагрузке 20 г для всех образцов, время выдержки нагрузки 60 с. Изотермический отжиг исследуемых фольг проводился в температурном диапазоне 20-230°С с шагом в 20°С и выдержкой по 20 мин при каждой температуре. Изотермический отжиг осуществлялся при температуре 150°С в интервале 30-170 мин. Относительная погрешность измерения H_μ составляла не более 5%.

3. Результаты и их обсуждение

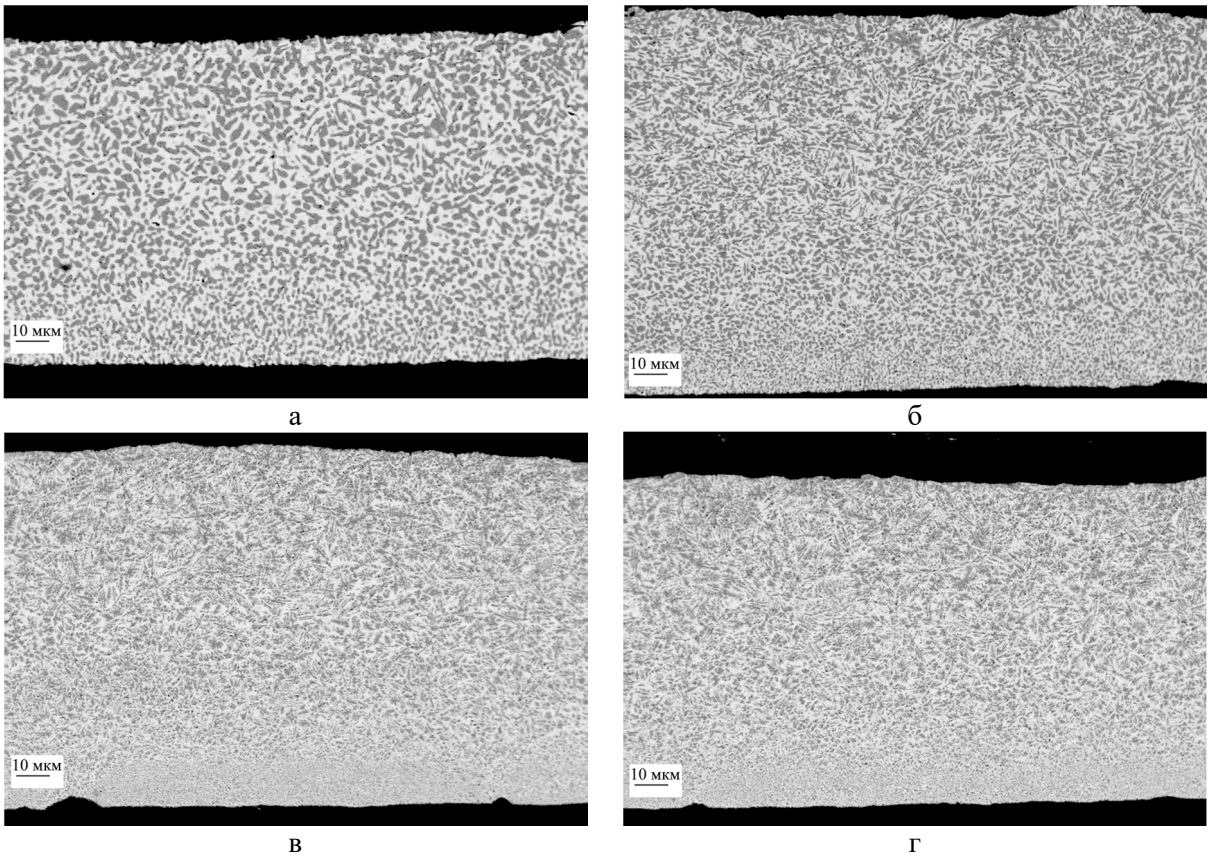
Рентгенограмма быстрозатвердевшей фольги сплава

$Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ имеет дифракционные линии олова (200, 101, 211 и др.) и цинка (0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$ и др.), т.е. быстрозатвердевший сплав состоит из твёрдых растворов олова и цинка. Также присутствуют слабоинтенсивные рефлексы фаз кремния и алюминия.



а б

Рис. 1. Морфология поверхностных слоёв быстрозатвердевшей фольги $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$: а – поверхность A; б – поверхность B.



а б

в г

Рис. 2. Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$: а – в исходном (свежезакалённом) состоянии; б – после отжига 30 мин/150°С; в – после отжига 90 мин/150°С; г – после отжига 170 мин/150°С.

Сторона фольги A, полученная в результате сверхбыстрой кристаллизации и контактирующая с гладкой поверхностью кристаллизатора, имеет гладкую и зеркальную морфологию (см. рис. 1 а). Противоположная поверхность фольги (см. рис. 1 б) имеет морфологию с выраженными неровностями, выступами и впадинами, что связано с выделением теплоты в слое фольги, прилегающей к кристаллизатору, и уменьшением градиента температуры при отдалении от прилегающего слоя. Слой, затвердевающий на воздухе, отдаёт тепло, что приводит к возникновению температурного градиента в этом слое фольги [6]. Химические составы исследуемой фольги на гладкой (A) и противоположной (B) поверхностях совпадают.

Изображение микроструктуры в поперечном сечении быстрозатвердевшей фольги сплава $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$, полученной через сутки после изготовления, приведено на рис. 2 а. Наблюдаются тёмные и светлые области. С помощью рентгеноспектрального микроанализа было выявлено, что тёмные участки соответствуют выделениям цинка, а светлая область – олову [7]. Кремний и алюминий однородно распределены в олове в виде твёрдого раствора.

Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих сечений цинка [8, 9], и представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплавов $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ в исходном состоянии и после изотермического отжига.

Параметры микроструктуры	В исходном (свежезакалённом) состоянии	После отжига 30 мин/150°С	После отжига 90 мин/150°С	После отжига 170 мин/150°С
Объёмная доля цинка, %	42,48	40,51	31,56	28,79
Средняя хорда цинка d, мкм	1,24	0,93	0,49	0,42
Удельная поверхность S, мкм$^{-1}$	1,41	1,79	2,63	2,82

Формирование наблюдаемой структуры обусловлено высокими переохлаждениями жидкости [2, 3]. Переохлаждённый расплав является пересыщенным жидким раствором. В расплавах при температурах, близким к эвтектическим, происходит кластерообразование с близкой к структуре кристаллических фаз. В области температур, выше эвтектических, кластеры являются неустойчивыми, и в результате теплового движения атомов исчезают [6]. Устойчивость кластеров находится в области температур, ниже эвтектических. В таком случае кластеры со временем растут с образованием кристаллитов. Вследствие

случайного характера кластерообразования во всём объёме пересыщенного жидкого раствора это является причиной однородности кристаллических фаз исследуемого быстрозатвердевшего сплава. Измельчение выделений фаз обуславливается высокой степенью переохлаждения жидкости [5].

В быстрозатвердевших фольгах исследуемых сплавов наблюдается преимущественная ориентация зёрен обеих фаз. Значения полюсных плотностей дифракционных линий олова и цинка представлены в Таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Полюсные плотности дифракционных линий олова в быстрозатвердевшем сплаве $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$.

Дифракционные линии	В исходном состоянии	После отжига 100°C / 20 мин	После отжига 160°C / 20 мин
200	4,4	4,4	4,3
101	0,7	0,7	0,8
220	0,2	0,2	0,2
211	0,2	0,2	0,2
301	0,3	0,3	0,3
112	0,2	0,2	0,2

Таблица 3. Полюсные плотности дифракционных линий цинка в быстрозатвердевшем сплаве $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$.

Дифракционные линии	В исходном состоянии	После отжига 100°C / 20 мин	После отжига 160°C / 20 мин
0002	0,5	0,5	0,4
$10\bar{1}0$	2,5	2,6	2,5
$10\bar{1}1$	0,6	0,6	0,6
$10\bar{1}2$	0,5	0,4	0,5
$11\bar{2}0$	1,6	1,7	1,6
$11\bar{2}2$	0,4	0,4	0,4
$20\bar{2}1$	0,8	0,9	0,9

Максимальные значения полюсной плотности имеют дифракционные линии олова 200 и цинка $10\bar{1}0$, что свидетельствует о формировании текстуры (100) олова и $(10\bar{1}0)$ цинка. Образование наблюдаемых текстур олова и цинка в исследуемой быстрозатвердевшей фольге обусловлено преимущественным ростом кристаллитов, у которых плотноупакованные плоскости олова и цинка перпендикулярны направлению теплоотвода при кристаллизации. Такой выраженный характер формирующейся текстуры наблюдается при кристаллизации чистых компонентов [10].

Отметим, что по мере роста зёрен данная текстура теряется, и как следствие, ослабевает. В формировании текстуры участвует примерно

половина толщины фольги (текстурообразование выражается сильнее с увеличением толщины фольги), т.е. наблюдается текстура роста, а с увеличением расстояния от поверхности фольги разориентировка зёрен увеличивается, текстура (100) ослабевает. Экспериментальные данные подтверждают, что осью текстуры зарождения фольги сплава $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ является направление <100>. Однако с ростом толщины фольги происходит перестройка текстуры зарождения на текстуру роста, с сохранением, но некоторым ослаблением текстуры. Такой вывод был сделан на основе результатов анализа текстур методом рентгеноспектрального микроанализа, при котором электронный пучок при взаимодействии с фольгой даёт дифракционные линии на преимущественно верхних слоях фольги, на которой возникает текстура зарождения, представленная плоскостью 100 [5].

Быстрозатвердевший сплав $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ находится в термодинамически неустойчивом состоянии [11]. В процессе изотермического отжига структура быстрозатвердевшего сплава (см. рис. 2 б-г) изменяется, становится более дисперсной, что отражено в Таблице 1. С увеличением продолжительности отжига при 150°С средний размер выделений цинка снижается в 3 раза, а объёмная доля фазы цинка уменьшается. По результатам рентгеноспектрального микроанализа установлено, что атомы цинка растворяются в матричном растворе оловянной фазы.

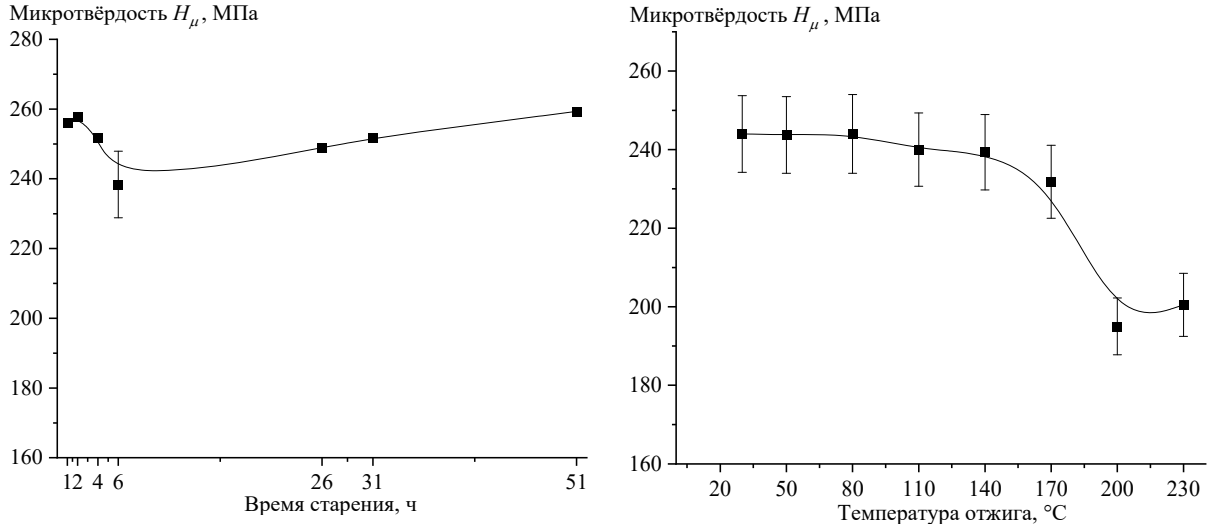


Рис. 3. График изменения микротвёрдости быстрозатвердевшей фольги сплава $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$: а – при естественном старении; б – при изохронном отжиге

В процессе отжига перестройки текстуры не наблюдается, что следует из результатов расчёта полюсных плотностей дифракционных

линий олова и цинка (см. Таблицы 2, 3). Проводя анализ микротвёрдости при естественном старении быстрозатвердевшего сплава $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ (см. рис. 3 а), отмечается начальный подъём графика в первые 2 часа выдержки, и последующая стабилизация параметра H_μ. Некоторый рост на графике в последующие временные интервалы выдержки объясняется погрешностью измерения. На первом этапе выдержки рост микротвёрдости обусловлен образованием большого количества скоплений олова (цинка) вследствие пересыщения цинка (олова), а также армирующим действием легирующих элементов. Далее скопления участков, обогащённых оловом (цинком), превращаются в выделения олова (цинка) [12].

Изохронный отжиг (см. рис. 3 б) приводит к резкому снижению микротвёрдости при температурах, начиная от 170°С. Цинк растворяется в матричной фазе, с уменьшением его объёма, тогда как доля разупрочняющей фазы олова увеличивается, что приводит к снижению микротвёрдости при термической обработке (см. рис. 1).

4. Заключение

Таким образом, быстрозатвердевший сплав $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ имеет дисперсную структуру, состоящую после изготовления и выдержки при комнатной температуре из твёрдых растворов олова и цинка, и дисперсных частиц легирующих элементов. Измельчение выделений фаз обуславливается высокой степенью переохлаждения жидкости. Однородность распределения фаз в сплаве $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ является полезной характеристикой особенно при его использовании такого сплава в качестве материала для изготовления припоев, уплотнительного материала и элементов электротехнических устройств различного назначения [13, 14].

Установлено формирование текстуры (100) олова и $(10\bar{1}0)$ цинка, связанное с преимущественным ростом кристаллитов, у которых плотноупакованные плоскости олова и цинка перпендикулярны направлению теплоотвода при кристаллизации. Выявлено, что при изотермическом отжиге при 150°С средний размер выделений цинка снижается в 3 раза, а объёмная доля Zn цинка уменьшается. Установлено, что атомы цинка растворяются в матричном растворе оловянной фазы. При отжиге текстура не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф24МП-054).

Библиографический список:

1. **Chen, K.I.** Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn-9Zn eutectic

alloy / K.I. Chen, S.-C. Cheng, S. Wu, K-L. Lin // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 416. – I. 1-2. – P. 98-105. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.034.
2. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
3. **Васильев, В.А.** Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.Н. Пашков и др.; под ред. Б.С. Митина. – М.: Интермет инжиниринг, 1998. – 400 с.
4. **Kamal, M.** Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloys / M. Kamal, E.-S. Gouda // Materials and Manufacturing Processes. – 2006. – V. 21. – I. 8. – P. 736-740. DOI:10.1080/10426910600727890.
5. **Shepelevich, V.G.** The formation of the structure of the alloys of the Tin-Zinc system upon high-speed solidification / V.G. Shepelevich, D. A. Zernitsa // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – I. 4. – P. 1094-1099. DOI: 10.1134/S2075113321040407.
6. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под ред. Г. Германа; пер. с англ. Е.А. Жураковского, В.В. Федорова, под ред. В.Т. Борисова. – М.: Металлургия, 1986. – 375 с.
7. **Santos, W.L.R.** Microstructural development of hypoeutectic Zn-(10-40) wt.% Sn solder alloys and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness / W.L.R. Santos, C. Brito, F. Bertelli et al. // Journal of Alloys and compounds. – 2015. – V. 647. – P. 989-996. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.195.
8. **Салтыков, С.А.** Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов) / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.
9. **Мальцев, В. М.** Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / В.М. Мальцев. – М.: Книга по Требованию, 2012. – 366 с.
10. **Suganuma, K.** High-temperature lead-free solders: properties and possibilities / K. Suganuma, S.-J. Kim, K.-S. Kim // JOM. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). – 2009. – V. 61. – I. 1. – P. 64-71. DOI: 10.1007/s11837-009-0013-y.
11. **Новиков, И.И.** Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
12. **Lan, G.-A.** The role of eutectic phase and acicular primary crystallized Zn phase on electrification-fusion induced fracture of Sn-xZn solder alloys / G.-A. Lan, T.-S. Lui, L.-H. Chen // Materials Transactions. – 2011. – V. 52. – I. 11. – P. 2111-2118. DOI: 10.2320/matertrans.M2011194.
13. **Пат. 2138378 Российская Федерация, МПК B23K 35/26 (1995.01).** Припой для пайки цинка и его сплавов гидроксиапатита / Вайнерман А.Е., Чумакова И.В., Карпов В.В., Архипова Л.Т., Сорин В.Г., Асеев М.Ю.; заявитель и патентообладатель ООО «АРТ-ЭКСПЕРТ». – № 96118389/02; заявл. 30.08.1996; опубл. 27.09.1999. – 1 с.
14. Wang, X.J. Effect of doping Al on the liquid oxidation of Sn-Bi-Zn solder / X. J. Wang, Q. S. Zhu, B. Liu et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2014. – V. 25. – I. 5. – P. 2297-2304. DOI: 10.1007/s10854-014-1875-5.

References:

1. Chen K.I., Cheng S.-C., Wu S., Lin K-L. Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn-9Zn eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 416, issue 1-2, pp. 98-105. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.034.
2. Miroshnichenko I.S. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Quenching from a liquid state]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982, 168 p. (In Russian).
3. Vasil'ev V.A., Mitin B.S., Pashkov I.N. et al. *Vysokoskorostnoe zatverdevanie rasplava (teoriya, tekhnologiya i materialy)* [High-speed solidification of the melt (theory, technology and materials)], ed. by B.S. Mitin. Moscow, Intermet inzhiniring Publ., 1998, 400 p. (In Russian).
4. Kamal M. Gouda E.-S. Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloys, *Materials and Manufacturing Processes*, 2006, vol. 21, issue 8. pp. 736-740. DOI: 10.1080/10426910600727890.
5. Shepelevich V.G., Zernitsa D.A. The formation of the structure of the alloys of the Tin-Zinc system upon high-speed solidification, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, vol. 12, issue 4, pp. 1094-1099. DOI: 10.1134/S2075113321040407.
6. Herman H. *Ultrarapid quenching of liquid alloys*. New York, London, Paris, Academic Press, 1981, XIV+448 p.
7. Santos W.L.R., Brito C., Bertelli F. et al. Microstructural development of hypoeutectic Zn -(10-40) wt% Sn solder alloys and impacts of interphase spacing and macrosegregation pattern on hardness, *Journal of Alloys and*

Compounds, 2015, vol. 647, pp. 989-996. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.195.
8. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya (stereologiya metallicheskikh materialov)* [Stereometric metallography (stereology of metallic materials)]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 270 p. (In Russian).
9. Maltsev V.M. *Metallografiya promyshlennykh tsvetnykh metallov i splavov* [Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys]. Moscow, Kniga po Trebovaniyu Publ., 2012, 366 p. (In Russian).
10. Suganuma K., Kim S.-J., Kim K.-S. High-temperature lead-free solders: Properties and possibilities, *JOM. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 2009, vol. 61, issue 1, pp. 64-71. DOI: 10.1007/s11837-009-0013-y.
11. Novikov I.I. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals], 4th ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 480 p. (In Russian).
12. Lan G.-A., Lui T.-S., Chen L.-H. The role of eutectic phase and acicular primary crystallized Zn phase on electrification-fusion induced fracture of Sn-xZn solder alloys, *Materials Transactions*, 2011, vol. 52, issue 11, pp. 2111-2118. DOI: 10.2320/matertrans.M2011194.
13. Vajnerman A.E., Chumakova I.V., Karpov V.V., Arhipova L.T., Sorin V.G., Aseev M.Yu. *Pripoj dlya pajki cinka i ego splavov* [A solder for soldering zinc and its alloy]. Patent RF, no. 2138378, 1999. (In Russian).
14. Wang X.J., Zhu Q.S., Liu B. et al. Effect of doping Al on the liquid oxidation of Sn-Bi-Zn solder, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, vol. 25, issue 5, pp. 2297-2304. DOI: 10.1007/s10854-014-1875-5.

Original paper

Structural features and properties of the Sn-Zn-Si-Al system alloys obtained by the method of rapid solidification from the melt

D.A. Zernitsa[1], V.G. Shepelevich[2]
[1]*Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamiakin, Mozyr, Belarus*
[2]*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.110

Abstract: The article presents the results of studying the microstructure of rapidly solidified foil of $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ alloy. The phase composition of rapidly solidified foil was studied. A uniform distribution of alloying silicon and aluminum in tin in the form of a solid solution was established. The formation of the (100) texture of tin and $(10\bar{1}0)$ of zinc was revealed, associated with the predominant growth of crystallites, in which the close-packed planes of tin and zinc are perpendicular to the direction of heat removal during crystallization. An analysis of the structure and properties of the foil during isothermal annealing and natural aging was performed, with a description of the processes occurring. Formation of a dispersed structure due to high degree of supercooling of liquid phase with increase of degree of dispersion of zinc during isothermal annealing (average chord *d* on sections of zinc phases is 1,24 μm before heat treatment and 0,42 μm after isothermal annealing for 170 min at 150°C) along with invariance of texture during heat treatment is established. Change of the microhardness of foil during natural aging, noticeable formation of large number of clusters of precipitations of tin and zinc phases due to their supersaturation, as well as reinforcing action of alloying elements (*Si*, *Al*) are explained. During heat treatment zinc dissolves in the matrix phase, with decrease of its volume, while share of softening phase of tin increases which leads to a decrease in the microhardness.

Keywords: rapidly solidified structures, multicomponent alloy, zinc, tin, supersaturated solution, structure, isothermal annealing, silicon, aluminum.

Зерница Денис Александрович – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры инженерно-педагогического образования, УО «Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина»
Шепелевич Василий Григорьевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики твёрдого тела и нанотехнологий физического факультета, Белорусский государственный университет

Denis A. Zernitsa – Ph. D., Senior Lecturer, Department of Engineering and Pedagogical Education of the Educational Institution, Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamyakin
Vasili G. Shepelevich – D. Sc., Professor, Department of Solid State Physics and Nanotechnology of the Physics Faculty, Belarusian State University

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 11.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.

УДК 537.624 *Оригинальная статья*

Корреляция магнитных характеристик и фрактальной размерности магнитооптических изображений постоянных магнитов

А.Д. Зигерт, Н.Б. Кузьмин, Е.М. Семенова, А.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
alex-zigert@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.119

Аннотация: Статья продолжает цикл исследования постоянных магнитов с разными механизмами перемагничивания (механизм зародышеобразования, механизм смещения доменных границ). В данной работе установлена корреляция между магнитными характеристиками постоянных магнитов (Y25 и *AlNiCo*) и фрактальной размерностью магнитооптических изображений их полей рассеяния. В качестве индикатора использовалась висмутсодержащая феррит-гранатовая плёнка. Показано, что предельные значения фрактальной размерности: 1,76 для ферритового магнита и 1,85 для магнита *AlNiCo* согласуются с результатами, полученными для магнитов *NdFeB* (марка N35) и *SmCo* (марка КС37), как и поведение полевой зависимости фрактальной размерности. Поведение полевой зависимости намагниченности $M_{mo}(H_{rev})$ имеет схожие черты с аналогичной зависимостью, зарегистрированной для постоянного магнита *NdFeB* (марка N35), но величины размагничивающих полей у образца Y25 намного меньше. В работе обсуждается взаимосвязь механизмов перемагничивания постоянных магнитов с ходом зависимости $M_{mo}(H_{rev})$.

Ключевые слова: постоянные магниты, фрактальная размерность, магнитооптика, зависимость $dM(H_{rev})/dH_{rev}$.

1. Введение и объекты исследования

В настоящее время экспериментаторы и теоретики все больше внимания обращают на использование аппарата фрактальной геометрии для установления закономерностей при формировании морфологии поверхности пленочных структур [1, 2], для оценки качества покрытия рабочих элементов [3, 4], для описания изменения характера доменной структуры пленок [5-9] и постоянных магнитов, магнитных материалов и наночастиц [10-16], а также в ряде других приложений [17, 18].

В данной работе мы продолжаем цикл исследований, посвященных установлению корреляций между магнитными характеристиками, полученными на основе визуализации магнитооптических изображений полей рассеяния постоянных магнитов, для которых висмутсодержащая феррит-гранатовая пленка выступала в качестве индикаторной среды [10-12]. В качестве объектов исследования выступали постоянные магниты: феррит с содержанием бария или стронция марки Y25 и *AlNiCo*. Примечательно, что для отмеченных выше марок постоянных магнитов практически полностью отсутствуют работы, посвященные описанию их поверхности с использованием аппарата фрактальной геометрии. Нам известны лишь работы [19, 20], в которых поверхности постоянного

© А.Д. Зигерт, Н.Б. Кузьмин, Е.М. Семенова, А.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, Н.Ю. Сдобняков, 2024

магнита марки *AlNiCo* обладает высокой степенью организации D_L>1,9. При этом какие-то конкретные магнитные характеристики образцов в работах [19, 20] не фиксировались и не обсуждались, хотя в [20] отмечена важность скорости охлаждения при формировании рельефа образца.

Изучение процессов перемагничивания постоянных магнитов взаимодополняющими комплементарными методами важно с практической точки зрения, так как способствует пониманию физических механизмов магнитного гистерезиса и может быть использовано при разработке новых магнитных материалов. Так ранее в работах [10-12] нами было предложено совместно использовать две различные методики изменения магнитного поля: однократное насыщение с последующим дискретным изменением величины размагничивающего импульсного поля и намагничивание до насыщения перед каждым воздействием размагничивающего импульсного поля. В частности показано наличие корреляции между полевыми зависимостями фрактальной размерности профиля магнитооптических изображений полей рассеяния магнита $D_L(H_{rev})$ и соответствующими зависимостями намагниченности $M_{mo}(H_{rev})$ (H_{rev} – размагничивающее поле). Для постоянных магнитов (KC37 и N35) в размагниченном состоянии фрактальная размерность максимальна и составляет 1,82, а в состояниях остаточной намагниченности значение фрактальной размерности варьируется в достаточно узком диапазоне 1,24-1,32.

Исследуемые в рамках данной работы образцы магнитов имели форму цилиндра. Основание образца Y25 находилось в базисной плоскости, т.е. ось текстуры постоянного магнита направлена вдоль образующей цилиндра, в то время как ось текстуры образца *AlNiCo* была направлена поперёк образующей цилиндра. Геометрические размеры ферритового магнита составили: высота h = 2 мм, радиус r = 1,5 мм, а для магнита *AlNiCo*: h = 1,1 мм, r = 2,4 мм.

Таким образом, целью настоящей работы является установление корреляций между магнитными характеристиками постоянных магнитов (Y25 и *AlNiCo*) и фрактальной размерностью магнитооптических изображений их полей рассеяния.

2. Методы исследования

Методом вибрационного магнитометра были получены основные магнитные характеристики исследуемых образцов. Для образца Y25 определены остаточная магнитная индукция B_r = 0,36 Тл и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ = 53 кДж/м^3, а для образца *AlNiCo* – остаточная магнитная индукция B_r = 0,06 Тл и максимальное

энергетическое произведение $(BH)_{\max} = 34$ кДж/м^3. Качественный и количественный анализ состава образцов постоянных магнитов (см. Таблицы 1 и 2) был проведен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью детектора INCA-energy (аналитической приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL 6610LV на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с площадью активной зоны детектора 20 мм^2).

Методика, реализованная на базе горизонтального металлографического микроскопа МИМ-8, позволяет наблюдать и регистрировать магнитооптические изображения полей рассеяния постоянных магнитов, полученные с помощью магнитооптической индикаторной плёнки методом Керра, после воздействия внешнего импульсного магнитного поля величиной до 3 Тл. Импульсное магнитное поле создаётся с помощью генератора импульсных магнитных полей оригинальной конструкции. Дискретность установки величины импульса составляет 10 мТл. Полученные изображения для последующего анализа предварительно контрастировали до бинарного (черно-белого) на основе алгоритма Оцу [21].

Таблица 1. Концентрация химических элементов в образце ферритового магнита марки Y25.

Химический элемент	*O*	*Fe*	*Sr*
ат. %	65,2	32,1	2,7

Таблица 2. Концентрация химических элементов в образце магнита *AlNiCo*.

Химический элемент	*Al*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	прочие
ат. %	16,9	45,5	21,3	12,8	3,4	0,1

Фрактальная размерность D_L определялась методом подсчета кубов с помощью программного обеспечения [22]. Подробно методика определения фрактальной размерности описана в [10-12]. На полученных черно-белых изображениях области противоположного контраста соответствуют участкам пленки, намагниченным в противоположные стороны. Состоянию насыщения соответствует магнитооптическое изображение, на котором плоскость постоянного магнита окрашена однородно и не содержит областей обратного контраста. При этом размагниченное состояние соответствует изображениям, на которых количество белых и черных пикселей совпадает. Относительная намагниченность M_{mo} оценивалась по разности областей противоположного контраста.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1. представлены результаты эксперимента по

перемагничиванию образца Y25 в импульсном магнитном поле. На рис. 1 приведены графики полевых зависимостей M_{mo} и соответствующие им зависимости фрактальной размерности.

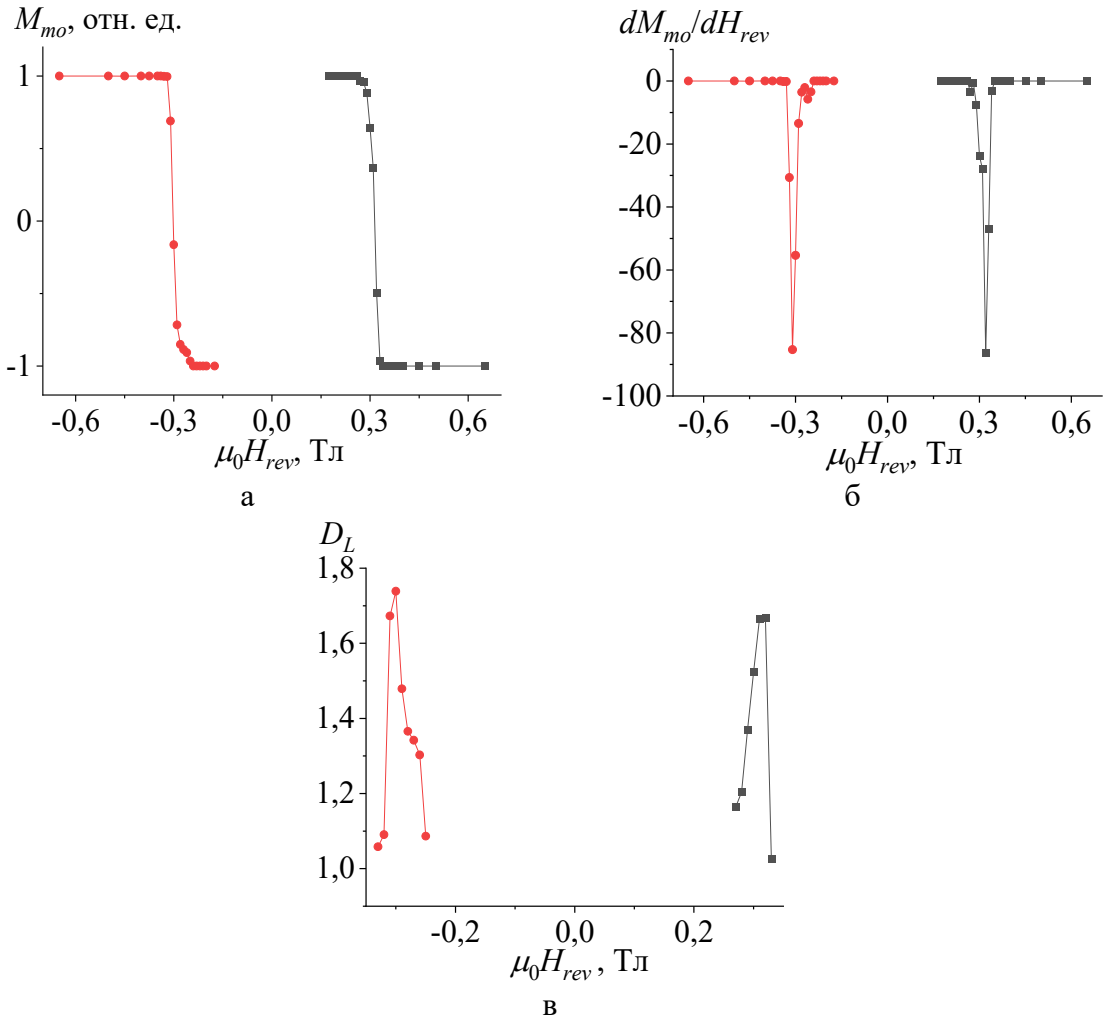


Рис. 1. Зависимость относительной намагниченности, рассчитанной по магнитооптическим данным $M_{mo}(H_{rev})$ (а), производной $dM_{mo}(H_{rev})/dH_{rev}$ (б) и фрактальной размерности $D_{L:}(H_{rev})$ (в) от внешнего импульсного магнитного поля ферритового постоянного магнита марки Y25.

Поведение зависимости $M_{mo}(H_{rev})$ имеет ряд общих черт с аналогичными зависимостями, зарегистрированными нами для постоянного магнита *NdFeB* марки N35 [11], но величины размагничивающих полей у образца Y25 намного меньше. Это свидетельствует о схожих механизмах перемагничивания у данных магнитов. В то же время, поведение $M_{mo}(H_{rev})$ магнита *SmCo* марки КС37 [12], имеющего другой механизм перемагничивания, отличается. Из рис. 1 а и б видно, что форма графика полевой зависимости фрактальной размерности $D_{L:}(H_{rev})$ совпадает с формой графика $dM_{mo}(H_{rev})/dH_{rev}$, что согласуется с результатами эксперимента [10].

На рис. 2 представлены результаты эксперимента по перемагничиванию образца *AlNiCo* в импульсном магнитном поле. Данный эксперимент отличается от представленного выше и экспериментов [11, 12] тем, что ось текстуры магнита ориентирована не вдоль, а поперёк оси лёгкого намагничивания индикаторной висмутсодержащей феррит-гранатовой плёнки и направлению внешнего магнитного поля. Тем не менее как видно из рис. 2, представленная в данной статье методика эксперимента позволяет анализировать процесс перемагничивания и в этом случае.

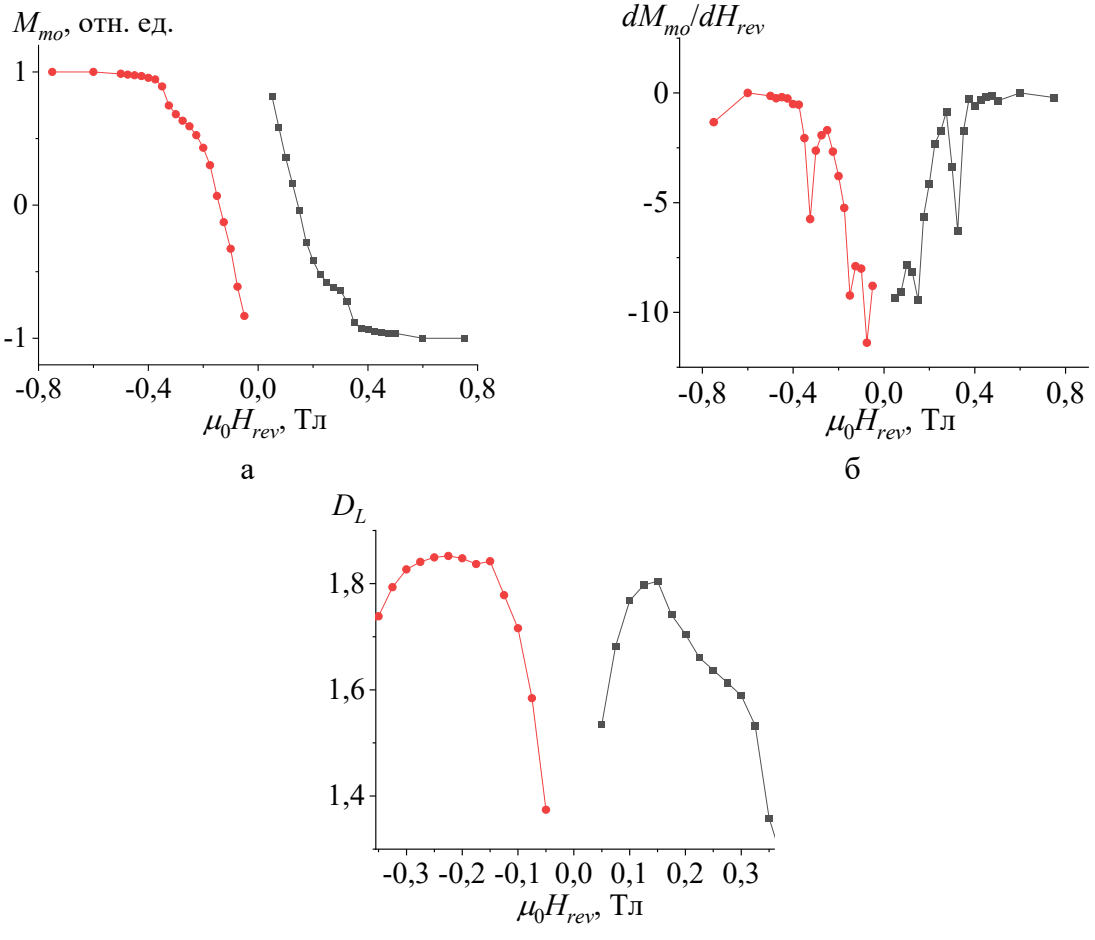


Рис. 2. Зависимость относительной намагниченности, рассчитанной по магнитооптическим данным $M_{mo}(H_{rev})$ (а), производной $dM_{mo}(H_{rev})/dH_{rev}$ (б) и фрактальной размерности $D_{L:}(H_{rev})$ (в) от внешнего импульсного магнитного поля постоянного магнита *AlNiCo*.

Предельные значения фрактальной размерности: 1,76 для ферритового магнита и 1,85 для магнита *AlNiCo* согласуются с результатами полученными для магнитов *NdFeB* и *SmCo* [11, 12], как и поведение полевой зависимости фрактальной размерности в целом. Это свидетельствует об оправданности использования фрактальной размерности магнитооптических изображений как морфологического

параметра при изучении процессов перемагничивания постоянных магнитов различных составов.

4. Заключение

Метод анализа магнитооптических изображений (аппарат фрактальной геометрии), полученных с использованием висмутсодержащей феррит-гранатовой индикаторной плёнки, был применён для исследования процессов перемагничивания постоянных магнитов в импульсном внешнем магнитном поле. Показано, что зависимости первой производной остаточной намагниченности по величине внешнего импульсного поля $dM_{mo}(H_{rev})/dH_{rev}$ коррелируют с поведением фрактальной размерности профиля соответствующих магнитооптических изображений. Полученные зависимости согласуются с аналогичными полученными нами ранее в работах [11, 12] постоянных магнитов *NdFeB* и *SmCo*. Таким образом, на примере постоянных магнитов различных составов (ферритовый магнит Y25, *AlNiCo*, *NdFeB* и *SmCo*) установлена взаимосвязь между изменением магнитного состояния магнитного материала (остаточной намагниченностью) и фрактальной размерностью магнитооптических изображений полей рассеяния его поверхности.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006). Исследования проведены в лабораториях электронной микроскопии и магнитных материалов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В, Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.
2. **Zhou, W.** Fractal analysis on surface topography of thin films: a review / W. Zhou, Y. Cao, H. Zhao et al. // Fractal and fractional. – 2022. – V.6. – I. 3. – Art. № 135. – 30 p. DOI: 10.3390/ fractalfract6030135.
3. **Иванов, Г.С.** Фрактальная геометрическая модель микроповерхности / Г.С. Иванов, Ю.В. Брылкин // Геометрия и графика. – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 4-11. DOI: 10.12737/18053.
4. **Брылкин, Ю.В.** Тестирование алгоритма моделирования рельефа шероховатой поверхности на основе теории фракталов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов, А.В. Флоров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2014. – Т. IV. – № 5. – С. 86-89.
5. **Иванова, А.И.** Влияние дефектов на магнитные характеристики феррит-гранатовых пленок / А.И. Иванова, Е.М. Семенова, Г.Г. Дунаева, С.В. Овчаренко, С.А. Третьяков, А.Д. Зигерт // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 103-112. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.103.
6. **Зигерт, А.Д.** Фрактальный анализ лабиринтной доменной структуры феррит-гранатовых пленок в процессе перемагничивания / А.Д. Зигерт, Г.Г. Дунаева, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 134-145. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.134.
7. **Довбня, Л.А.** Фрактальная модель перемагничивания напряженной феррогранатовой пленки /

Л.А. Довбня, Д.Е. Наумов, Б.В. Храмов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 73. – Вып. 7. – С. 410-413.
8. **Zigert, A.D.** Fractal dimension behaviour of maze domain pattern in ferrite-garnet films during magnetisation reversal / A.D. Zigert, G.G. Dunaeva, E.M. Semenova et al. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2022. – V. 35. – I. 8. – P. 2187-2193. DOI: 10.1007/s10948-022-06301-w.
9. **Зигерт, А.Д.** Поведение фрактальной размерности доменных структур в феррит-гранатовых пленках / А.Д. Зигерт, Г.Г. Дунаева, Н.Б. Кузьмин, Е.М. Семенова, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 97-107. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.098.
10. **Зигерт, А.Д.** Фрактальный анализ магнитооптических изображений поверхности магнита после воздействия импульсным полем / А.Д. Зигерт, Е.М. Семенова, Н.Б. Кузьмин, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 101-107. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.101.
11. **Зигерт, А.Д.** Закономерности изменения фрактальной размерности магнитооптических изображений магнитов после воздействия импульсным полем / А.Д. Зигерт, Н.Б. Кузьмин, Е.М. Семенова и др. // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – Вып. 15. – С. 2121-2124. DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56738.5091k.
12. **Зигерт, А.Д.** Фрактальный анализ магнитооптической визуализации перемагничивания постоянного магнита в импульсном поле / А.Д. Зигерт, Н.Б. Кузьмин, Н.Ю. Сдобняков и др. / Известия РАН. Серия физическая. – 2023. – Т. 87. – № 10. – С. 1385-1388. DOI: 10.31857/S0367676523702423.
13. **Kim, D.-H.** Correlation between fractal dimension and reversal behavior of magnetic domain in Co/Pd nanomultilayers / D.-H. Kim, Y.-C. Cho, S.-B. Choe, S.-C. Shin // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82. – № 21. – P. 3698-3700. DOI: 10.1063/1.1578185.
14. **Комогорцев, С.В.** Влияние фрактальной размерности на кривую намагничивания обменно-связанного кластера магнитных наночастиц / С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, В.А. Фельк // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 155. – Вып. 5. – С. 886-893. DOI: 10.1134/S0044451019050122.
15. **Polyakova, O.P.** Remagnetization of a fractal magnetic structure / O.P. Polyakova, M.L. Akimova, P.A. Polyakova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – V. 84. – I. 2. – P. 166-168. DOI: 10.3103/S106287382002029X.
16. **Han, B.-S.** Fractal study of magnetic domain patterns / B.-S. Han, D. Li, D.-J. Zheng, Y. Zhou // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – I. 1. – P. 014433-1-014433-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.014433.
17. **Persson, B.N.J.** On the fractal dimension of rough surfaces / B.N.J. Persson // Tribology Letters. – 2014. – V. 54. – I. 1. – P. 99-106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4.
18. **Bathany, C.** Morphogenesis of maze-like magnetic domains / C. Bathany, M.L. Romancer, J.N. Armstrong, H.D. Chopra // Physical Review B. – 2010. – V. 82. – I. 18. – P. 184411-1-184411-14. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.184411.
19. **Fei, W.D.** Fractal characteristic of the microstructure in Alnico8 / W.D. Fei, W.G. Chu, D.Z. Yang // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – V. 19. – I. 14. – P. 1221-1223. DOI: 10.1023/A:1006700908456.
20. **Zhukov, A.S.** Structural studies of additive hard magnetic alloy Alnico24 / A.S. Zhukov, B.K. Barakhtin, V.V. Bobyr, A.D. Titova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 919. – Art. № 022021. – 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/919/2/022021.
21. **Otsu, N.** A threshold selection method from gray-level histograms / N. Otsu // IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics. – 1979. – V. 9. – I. 1. – P. 62-66. DOI: 10.1109/TSMC.1979.4310076.
22. **Свидетельство № 2023660111 Российская Федерация**. Fractal domains Pro: программа анализа 2D микрофотографий поверхности и определения ее фрактальной размерности / Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, А.Д. Зигерт, Н.Б. Кузьмин; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2023617714; заявл. 26.04.2023; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 17.05.2023. 1 с.

References:

1. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskikh plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State Unibersity Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
2. Zhou W., Cao Y., Zhao H. et al. Fractal analysis on surface topography of thin films: a review, *Fractal and fractional*, 2022, vol. 6, issue 3, art. no. 135, 30 p. DOI: 10.3390/ fractalfract6030135.
3. Ivanov G.S., Brylkin Yu.V. Fraktal'naya geometricheskaya model' mikropoverkhnosti [Fractal geometric

microsurface model], *Geometriya i grafika [Geometry & Graphics]*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 4-11. DOI: 10.12737/18053. (In Russian).
4. Brylkin Yu.V., Kusov A.L., Florov A.V. Testirovanie algoritma modelirovaniya rel'efa sherokhovatoj poverkhnosti na osnove teorii fraktalov [Testing a rough surface relief modeling algorithm based on fractal theory, *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta], [Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University]*, 2014, vol. IV, no. 5, pp. 86-89. (In Russian).
5. Ivanova A.I., Semenova E.M., Dunaeva G.G., Ovcharenko S.V., Tretyakov S.A., Zigert A.D. Vliyanie defektov na magnitnye kharakteristiki ferrit-granatovykh plenok [Influence of defects on magnetic characteristics of ferrite-garnet films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 103-112. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.103. (In Russian).
6. Zigert A.D., Dunaeva G.G., Sdobnyakov N.Yu. Fraktal'nyj analiz labirintnoj domennoj struktury ferrit-granatovykh plenok v protsesse peremagnichivaniya [Fractal analysis of the maze-like domain structure of ferrite-garnet films in the process of magnetization], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 11, pp. 134-145. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.134. (In Russian).
7. Dovbnya L.A., Naumov D.E., Khramov B.V. Fractal model of magnetization reversal in a strained garnet ferrite film, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2001, vol. 73, issue 7, pp. 366-369. DOI: 10.1134/1.1378121.
8. Zigert A.D., Dunaeva G.G., Semenova E.M. et al. Fractal dimension behaviour of maze domain pattern in ferrite-garnet films during magnetisation reversal, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2022, vol. 35, issue 8, pp. 2187-2193. DOI: 10.1007/s10948-022-06301-w.
9. Zigert A.D., Dunaeva G.G., Kuz`min N.B., Semenova E.M., Sdobnyakov N.Yu. The fractal dimension behaviour of the domain patterns in ferrite-garnet films, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 98-107. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.098. (In Russian).
10. Zigert A.D., Semenova E.M., Kuz`min N.B., Sdobnyakov N.Yu. Fractal analysis of magneto-optical images of a magnet surface after exposure to a pulsed field, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 101-107. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.101. (In Russian).
11. Zigert A.D., Kuz‘min N.B., Semenova E.M. et al. Patterns of the fractal dimension evolution of magneto-optical imagesof magnets after exposure to a pulsed field, *Physics of the Solid State*, 2023, vol. 65, issue 12, pp. 2037-2039. DOI: 10.61011/PSS.2023.12.57657.5091k.
12. Zigert A.D., Kuz’min N.B., Sdobnyakov N.Yu. et al. Fractal analysis of magneto-optical visualization of the remagnetization of a permanent magnet in a pulsed field // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – V. 87. – I. 10. – P. 1421-1424. DOI: 10.3103/S1062873823703422.
13. Kim D.-H., Cho Y.-C., Choe S.-B., Shin S.-C. Correlation between fractal dimension and reversal behavior of magnetic domain in Co/Pd nanomultilayers, *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, no. 21, pp. 3698-3700. DOI: 10.1063/1.1578185.
14. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Fel’k V.A. Fractal dimension effect on the magnetization curves of exchange-coupled clusters of magnetic nanoparticles, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2019, vol. 128, issue 5, pp. 754-760. DOI: 10.1134/S1063776119040095.
15. Polyakova O.P., Akimova M.L., Polyakova P.A. Remagnetization of a fractal magnetic structure, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2020, vol. 84, issue 2, pp. 166-168. DOI: 10.3103/S106287382002029X.
16. Han B.-S., Li D., Zheng D.-J., Zhou Y. Fractal study of magnetic domain patterns, *Physical Review B*, 2002, vol. 66, issue 1, pp. 014433-1-014433-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.014433.
17. Persson B.N.J. On the fractal dimension of rough surfaces, *Tribology Letters*, 2014, vol. 54, issue 1, pp. 99-106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4.
18. Bathany C., Romancer M.L., Armstrong J.N., Chopra H.D. Morphogenesis of maze-like magnetic domains, *Physical Review B*, 2010, vol. 82, issue 18, pp. 184411-1-184411-14. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.184411. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.184411.
19. Fei W.D., Chu W.G., Yang D.Z. Fractal characteristic of the microstructure in Alnico8, *Journal of Materials Science Letters*, 2000, vol. 19, issue 14, pp. 1221-1223. DOI: 10.1023/A:1006700908456.
20. Zhukov A.S., Barakhtin B.K., Bobyr V.V., Titova A.D. Structural studies of additive hard magnetic alloy Alnico24, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 919, art. № 022021, 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/919/2/022021.
21. Otsu N. A threshold selection method from gray-level histograms, *IEEE Transactions on Systems, Man, and*

Cybernetics, 1979, vol. 9, issue 1, pp. 62-66. DOI: 10.1109/TSMC.1979.4310076.
22. Sdobnyakov N.Yu., V.A. Anofriev, A.D. Zigert, N.B. Kuz`min *Fractal domains Pro: programma analiza 2D mikrofotografij poverkhnosti i opredeleniya ee fraktal'noj razmernosti* [Fractal domains Pro: program for analyzing 2D microphotographs of a surface and determining its fractal dimension]. Certificate RF, no. 2023660111, 2023. (In Russian).

Original paper

Correlation of magnetic characteristics and fractal dimension of magneto-optical images of permanent magnets

A.D. Zigert, N.B. Kuz`min, E.M. Semenova, A.Yu. Karpenkov, A.I. Ivanova, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.119

Abstract: The article continues a series of studies of permanent magnets with different magnetization reversal mechanisms (nucleation, domain boundary displacement). In this work, a correlation is established between magnetic characteristics of permanent magnets (Y25 and *AlNiCo*) and the fractal dimension of magneto-optical images of their stray fields. Bismuth-containing ferrite-garnet films were used as an indicator. It is shown that the limiting values of the fractal dimension: 1,76 for a ferrite magnet and 1,85 for an *AlNiCo* magnet, are consistent with the results obtained for *NdFeB* (grade N35) and *SmCo* (grade KC37) magnets, as is the behavior of the field dependence of the fractal dimension. The behavior of the field dependence of magnetization $M_{mo}(H_{rev})$ has similar features to a similar dependence recorded for a permanent magnet *NdFeB* (grade N35), but the values of the demagnetizing fields for the Y25 sample are much smaller. The paper discusses the relationship between the mechanisms of magnetization reversal of permanent magnets and the behavior of the $M_{mo}(H_{rev})$ dependence.

Keywords: permanent magnets, fractal dimension, magneto-optics, $dM(H_{rev})/dH_{rev}$ dependence.

Зигерт Александр Дмитриевич – старший преподаватель кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Кузьмин Николай Борисович – студент 2 курса магистратуры кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Карпенков Алексей Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Alexandr D. Zigert – Senior Lecturer, Applied Physics Department, Tver State University
Nickolay B. Kuz`min – 2nd year graduate student, Physical Chemistry Department, Tver State University
Elena M. Semenova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Alexey Yu. Karpenkov – Ph. D., Docent, Head of Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 20.08.2024; после рецензирования/revised: 15.09.2024; принята/accepted: 20.09.2024.

УДК 53.087:538.93 *Краткое сообщение*

Голографический метод диагностики наночастиц в плотных наносуспензиях

В.И. Иванов, А.В. Мяготин

ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщений»
680021, Россия, Хабаровский край, Хабаровск, ул. Серышева, 47
valivi@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.128

Аннотация: Проанализирована эффективность записи динамических голограмм в дисперсных жидкофазных средах с высокой концентрацией наночастиц. Оптическая нелинейность среды обусловлена электрострикционными силами, действующими на частицы дисперсной фазы в градиентном световом поле. Массоперенос рассмотрен в случае надтепловых интенсивностях излучения, когда светоиндуцированное изменение концентрации наночастиц больше первоначальной и достигает насыщения. Показано, что при высоких уровнях интенсивности излучения запись динамической голограммы осуществляется в существенно нелинейном режиме, когда фазовая решетка становится несинусоидальной. При этом амплитуда первой гармоники резко возрастает с увеличением интенсивности, что позволяет добиться значительного повышения эффективности записи голограмм. Полученные результаты актуальны для динамической голографии дисперсных жидкофазных сред, а также для оптической диагностики таких сред.

Ключевые слова: электрострикция, кубичная нелинейность, наносуспензия, динамические голограммы, надтепловая интенсивность излучения, оптическая диагностика.

Методы нелинейной оптики широко используются для оптической диагностики наноматериалов. В основе таких методов лежат различные светоиндуцированные механизмы оптической нелинейности. В наносуспензиях такие механизмы могут обеспечиваться светоиндуцированными потоками, вызывающими перераспределение концентрации дисперсных частиц. Эти потоки могут быть обусловлены термодиффузией или электрострикционными силами [1-4]. В последнем случае нелинейность проявляется даже в прозрачной дисперсной среде. Запись и считывание динамических голограмм на основе такого концентрационного механизма кубичной нелинейности исследовалась теоретически и экспериментально [5-8]. Обычно анализ нелинейного отклика в такой среде ограничивается случаем слабой интенсивности излучения, однако современные источники непрерывного излучения позволяют достичь и надтепловых режимов облучения, при которых изменение концентрации наночастиц нельзя считать малым [9].

В данной работе анализируется дифракционная эффективность динамических голограмм при относительно больших интенсивностях излучения, когда изменение концентрации может быть больше или сравнимо с начальной.

Рассматривается наносуспензия, представляющая собой прозрачную

© В.И. Иванов, А.В. Мяготин, 2024

жидкофазную среду с непоглощающими наночастицами. Простейшая голограмма создается двумя когерентными пучками света с плоскими волновыми фронтами. В таком случае пространственное распределение интенсивности падающего излучения в плоскости слоя среды принимает следующий вид:

$$I(x) = I + I\cos Kx\,,\ -\infty < x < \infty\,, \qquad (1)$$

где I – интенсивность световой волны, $K = 2\pi/\Lambda$ – волновой вектор интерференционной решетки, Λ – ее период, x – координата в плоскости слоя среды. Распределение концентрации наночастиц в пространстве зависит от решения уравнения диффузии при наличии внешнего поля [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - div(\gamma C(1-C)\nabla I)\,, \qquad (2)$$

где $C(x,t)$ – объемная доля нанофазы, D – коэффициент диффузии, $\gamma = \dfrac{4\pi\beta D}{\bar{c}k_B T}$, β – поляризуемость наночастицы, k_B – постоянная Больцмана, n – эффективный показатель преломления среды, $\bar{c}$ – скорость света в вакууме.

При малых интенсивностях излучения изменение концентрации наночастиц незначительно по сравнению с исходной концентрацией. В то же время амплитуда модуляции концентрации наночастиц прямо пропорциональна интенсивности излучения, что соответствует обычному случаю кубической нелинейности среды с коэффициентом $n_2 = (\partial n/\partial I)$.

Когда концентрация частиц значительно изменяется, можно проанализировать уравнение (2) в стационарном состоянии:

$$-D\nabla C + \gamma C(1-C)\nabla I = 0\,. \qquad (3)$$

Введем безразмерный параметр $\alpha = I/I_s$ который демонстрирует, насколько интенсивность превышает уровень интенсивности насыщения $I_s = \gamma^{-1}D$ («тепловая» интенсивность), при которой изменения концентрации становятся сопоставимыми с её начальным значением.

Общее решение уравнения (3), описывающее зависимость концентрации частиц от приведённой координаты $y = Kx$:

$$C(y) = Be^{\alpha\cos y}(1 + Be^{\alpha\cos y})^{-1}\,. \qquad (4)$$

где B – это константа, которая определяется с учетом условия сохранения числа частиц.

$$\int_0^{\Lambda} C dx = \Lambda C_0\,. \qquad (5)$$

Дальнейшее вычисление амплитуды концентрационных решеток с использованием формулы (4-5) было выполнено в Mathcad. Были получены зависимости для различных интенсивностей излучения ($\alpha_1 = 0{,}2$; $\alpha_2 = 1$; $\alpha_3 = 5$) в наносуспензиях с различной начальной концентрацией

наночастиц (см. рис. 1, 2).

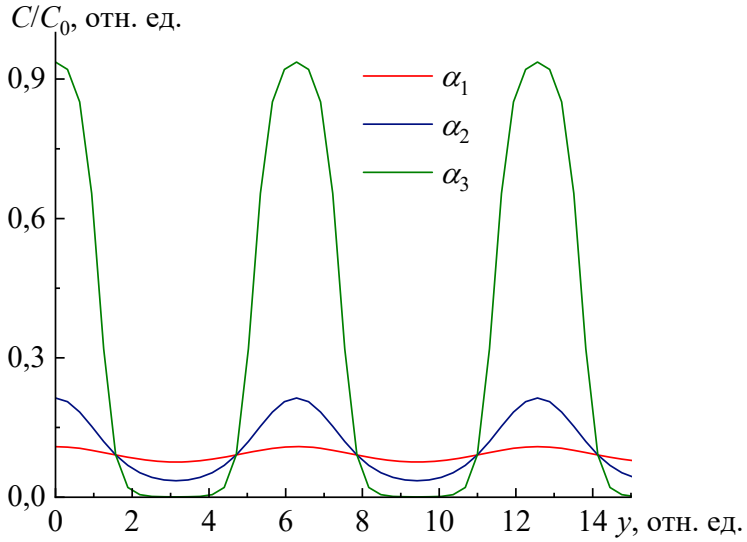


Рис. 1. Зависимость концентрации от приведенной координаты для $C_0 = 0{,}1$.

Видно, что при высоких уровнях интенсивности излучения запись динамической голограммы осуществляется в существенно нелинейном режиме, когда фазовая решетка становится несинусоидальной.

Для частиц с радиусом, много меньшим длины волны излучения π, показатель преломления среды пропорционален концентрации частиц [1]:

$$n = n_1(1 + \Phi\delta), \qquad (6)$$

где $\delta = (n_2 - n_1)/n_1$, $\Phi = \nu_0 C$ – объемная доля дисперсной среды, $\nu_0 = (4/3)\pi a^3$ – объем одной наночастицы.

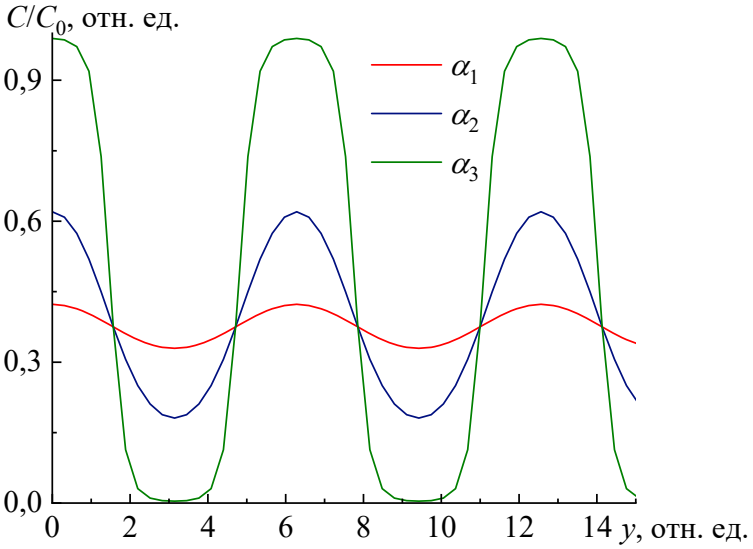


Рис. 2. Зависимость концентрации от приведенной координаты для $C_0 = 0{,}5$.

Для тонких фазовых голограмм дифракционная эффективность

находится как [3]:

$$\eta = t_0^2 J_1^2(\phi_1), \tag{7}$$

где t_0 – амплитудное пропускание неосвещенной голограммы, ϕ_1 – амплитуда фазовой модуляции прошедшего излучения, J_n – бесселева функция n-го порядка.

Если среда прозрачна и амплитуда фазовой модуляции мала ($\phi_1 << 1$), из (6)-(7) для 1-й гармоники получаем:

$$\eta = \left\{2\pi n_1 f_0 \delta L C_1 \lambda^{-1}\right\}^2, \tag{8}$$

где L – толщина слоя среды.

Зависимость амплитуды концентрационной решетки от приведенной интенсивности показана на рис. 3.

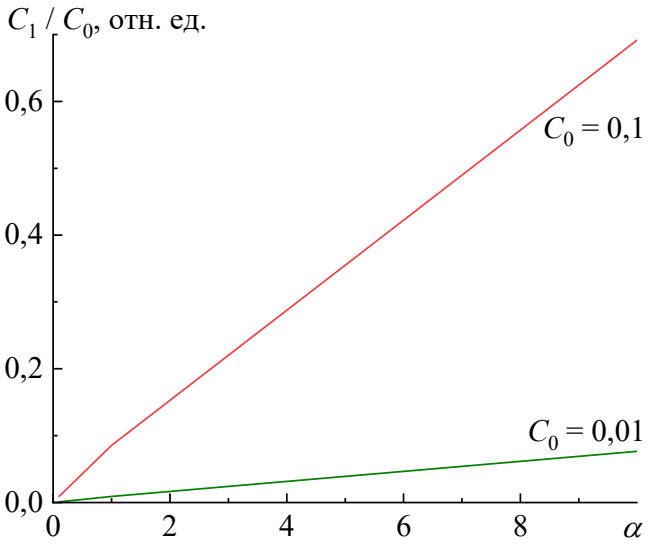


Рис. 3. Зависимость амплитуды концентрационной решетки от приведенной интенсивности.

Таким образом, показано, что при высоких уровнях интенсивности излучения запись динамической голограммы осуществляется в существенно нелинейном режиме, когда фазовая решетка становится несинусоидальной. При этом амплитуда первой гармоники резко возрастает с увеличением интенсивности, что позволяет добиться значительного повышения эффективности записи голограмм. В этом случае максимальная интенсивность может превышать интенсивность насыщения, что представляет особый интерес для импульсных режимов записи голограмм в дисперсных средах.

Полученные результаты позволяют повысить точность и эффективность методов оптической диагностики наноматериалов [8-12].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Хабаровского края Российской Федерации в рамках гранта (98С/2024) в области

научно-исследовательской деятельности.

Библиографический список:

1. **Lee, W.** Nonlinear optical response of colloidal suspensions / R. El-Ganainy, D. Christodoulides, K. Dholakia, E. Wright // Optics Express. – 2009. – V. 17. – I. 12. – P. 10277-10289. DOI: 10.1364/OE.17.010277.
2**. Ivanov, V.** A thermal lens response of the two components liquid in a thin him cell / V. Ivanov, G. Ivanova // Journal of Physics: Conference Series, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia. – 2016. – V. 735. – Art. № 012037. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012037.
3. **Vicary, L.** Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion // Philosophical Magazine B. – 2002. – V. 82. – I. 4. – P. 447-452. DOI: 10.1080/13642810208223133.
4. **Ivanov, V.I.** Thermal lens response in the two-component liquid layer / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, V.K. Khe // Proceedings of the SPIE. – 2015. – V. 9680. – Art. № 968042. – 4 p. DOI: 10.1117/12.2205722.
5. **Ivanov, V.I.** The concentration mechanisms of cubic nonlinearity in dispersive media / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, S.I. Kirjushina, A.V. Mjagotin // Journal of Physics: Conference Series, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia. – 2016. – V. 735. –Art. № 012013. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012013.
6. **Pai, C.** Non-linear optical studies of colloidal nanofluids / C. Pai, M. Shalini, P. Agnel et al. // International Journal of Chemical and Physical Sciences. – 2014. – V. 3. – №. 5. – P. 44-51.
7. **Myagotin, A.V.** Transient gratings in the transparent nanoliquid / A.V. Myagotin, V.I. Ivanov, G.D. Ivanova // Proceedings of the SPIE. – 2017. – V. 10176. – Art. № 101761Z. – 6 p. DOI: 10.1117/12.2268272.
8. **Pai, C.** Nonlinear and magneto-optical effects in magnetic nanofluids / C. Pai , H. Muthurajan, N. Momin, M. Shalini, S. Radha // ScienceJet. – 2015. – V. 4. – Art. № 114. – 6 p.
9. **El-Ganainy, R.** Optical beam instabilities in nonlinear nanosuspensions // R. El-Ganainy, D.N. Christodoulides, Z.H. Musslimani et al. // Optics Letters. – 2007. – V. 32. – I. 21. – P. 3185-3187. DOI: 10.1364/OL.32.003185.
10. **Pobegalov, G.** Low-power optical bistability and hysteresis in the laser system with absorbing nanosuspension / G. Pobegalov, P. Agruzov, I. Ilichev, A. Shamray // Optics Letters. – 2014. – V. 39. – I. 9. – P. 2819-2822. DOI: 10.1364/OL.39.002819.
11. **El-Ganainy, R.** Soliton dynamics and self-induced transparency in nonlinear nanosuspensions / R. El-Ganainy, D.N. Christodoulides, C. Rotschild, M. Segev // Optics Express. – 2007. – V. 15. – I. 16. – P. 10207-10218. DOI: 10.1364/OE.15.010207.
12. **Kelly, T.S.** Guiding and nonlinear coupling of light in plasmonic nanosuspensions / T.S. Kelly, Y.-X. Ren, A. Samadi et al. // Optics Letters. – 2016. – V. 41. – I. 16. – P. 3817-3820. DOI: 10.1364/OL.41.003817.

References:

1. Lee W., El-Ganainy R., Christodoulides D., Wright E. Nonlinear optical response of colloidal suspensions, *Optics Express*, 2009, vol. 17, issue 12, pp. 10277-10289. DOI: 10.1364/OE.17.010277.
2. Ivanov V., Ivanova G. A thermal lens response of the two components liquid in a thin him cell, *Journal of Physics: Conference Series*, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia, 2016, vol. 735, art. no. 012037, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012037.
3. Vicary L. Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion, *Philosophical Magazine B,* 2002, vol. 82, issue 4, p. 447-452. DOI: 10.1080/13642810208223133.
4. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Khe V.K. Thermal lens response in the two-component liquid layer, *Proceedings of the SPIE*, 2015, vol. 9680, art. no. 968042, 4 p. DOI: 10.1117/12.2205722.
5. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Kirjushina S.I., Mjagotin A.V. The concentration mechanisms of cubic nonlinearity in dispersive media, *Journal of Physics: Conference Series*, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia, 2016, vol. 735, art. no. 012013, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012013.
6. Pai C., Shalini M., Agnel P. et. al. Non-linear optical studies of colloidal nanofluids, *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2014, vol. 3, no. 5, pp. 44-51.
7. Myagotin A.V., Ivanov V.I., Ivanova G.D. Transient gratings in the transparent nanoliquid, *Proceedings of the SPIE*, 2017, vol. 10176, art. no. 101761Z, 6 p. DOI: 10.1117/12.2268272.
8. Pai C., Muthurajan H., Momin N., Shalini M., Radha S. Nonlinear and magneto-optical effects in magnetic

nanofluids, ScienceJet, 2015, vol. 4, art. № 114, 6 p.
9. El-Ganainy R., Christodoulides D.N., Musslimani Z.H. et al. Optical beam instabilities in nonlinear nanosuspensions, *Optics Letters,* 2007, vol. 32, issue 21, pp. 3185-3187. DOI: 10.1364/OL.32.003185.
10. Pobegalov G., Agruzov P., Ilichev I., and Shamray A. Low-power optical bistability and hysteresis in the laser system with absorbing nanosuspension, *Optics Letters*, 2014, vol. 39, issue 9, pp. 2819-2822. DOI: 10.1364/OL.39.002819.
11. El-Ganainy R., Christodoulides D.N., Rotschild C., Segev M. Soliton dynamics and self-induced transparency in nonlinear nanosuspensions, *Optics Express*, 2007, vol. 15, issue 16, pp.10207-10218. DOI: 10.1364/OE.15.010207.
12. Kelly T.S., Ren Y.-X., Samadi A. et al. Guiding and nonlinear coupling of light in plasmonic nanosuspensions, *Optics Letters,* 2016, vol. 41, issue 16, pp. 3817-3820. DOI: 10.1364/OL.41.003817.

Short Communication

The holographic method for diagnostics of nanoparticles in dense nanosuspensions

V.I. Ivanov, A.V. Myagotin
Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.128

Abstract: The efficiency of the recording dynamic holograms in dispersed liquid-phase media with a high concentration of nanoparticles is analyzed. The optical nonlinearity of the medium is due to the electrostriction forces acting on the particles of the dispersed phase in a gradient light field. Mass transfer is considered in the case of suprathermal radiation intensities, when the light-induced change in the concentration of nanoparticles is greater than the initial one and reaches saturation. It is shown that at high levels of the radiation intensity, the recording of a dynamic hologram is carried out in a significantly nonlinear mode, when the phase lattice becomes non-sinusoidal. At the same time, the amplitude of the first harmonic increases sharply with increasing intensity, which makes it possible to achieve a significant increase in the efficiency of the hologram recording. The results obtained are relevant for dynamic holography of dispersed liquid-phase media, as well as for optical diagnostics of such media.

Keywords: electrostriction, cubic nonlinearity, nanosuspension, dynamic holograms, suprathermal radiation intensity, optical diagnostics.

Иванов Валерий Иванович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и теоретической механики ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщений»
Мяготин Артем Владимирович – старший преподаватель кафедры физики и теоретической механики ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщений»

Valery I. Ivanov – Dr. Sc., Professor, Department of Physics and Theoretical Mechanics, Far Eastern State Transport University
Artiom V. Myagotin – Senior Lecturer, Department of Physics and Theoretical Mechanics, Far Eastern State Transport University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 10.10.2024; принята/accepted 12.10.2024.

УДК 53.087:538.93 *Краткое сообщение*

Модуляционный метод светоиндуцированной псевдо-призмы в наносуспензии

В.И. Иванов[1], И.Н. Егоршин[2]

[1]*ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщений»*
680021, Россия, Хабаровский край, Хабаровск, ул. Серышева, 47
[2]*ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет»*
680035, Россия, Хабаровский край, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136
valivi@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.134

Аннотация: В данной работе предлагается модуляционный метод создания псевдо-призмы в нанодисперсной жидкофазной среде, основанный на использовании светового давления излучения. Обычно метод псевдо-призмы применяется для исследования стационарного седиментационного профиля в дисперсной среде. Для наночастиц и макроскопических размеров кюветы характерные времена установления равновесия составляют десятки часов. Даже при значительных силах светового давления, превосходящих гравитационные, характерное время установления седиментационного профиля остается очень большим. Поэтому достижения равновесного распределения требует длительного эксперимента, что предъявляет высокие требования к стабильности всех условий и практически мало реализуемо из-за наличия конвективных течений. Модуляция опорного пучка позволяет исследовать динамику псевдо-призмы на коротких временах, что значительно повышает точность метода оптической диагностики. В статье представлен теоретический анализ процесса светоиндуцированного массопереноса в дисперсной жидкофазной среде, находящейся в однородном световом поле, модулированном по времени. В результате аналитического решения задачи о светоиндуцированном массопереносе получено выражение, позволяющее определить амплитуду угла отклонения сигнального луча в псевдо-призме.

Ключевые слова: метод псевдо-призмы, давление света, наножидкости, оптическая диагностика, седиментация, наночастицы.

1. Введение

Наносуспензии часто служат модельными системами для изучения процессов перколяции, фазового разделения и динамических явлений в системах с притягивающими взаимодействиями. С другой стороны, они находят широкое применение в различных областях, таких как пищевая промышленность, фармацевтика, производство средств личной гигиены и косметики, где они используются в качестве стабилизаторов сложных составов, предотвращая макроскопическое разделение фаз. При этом изучение таких материалов часто выполняют с применением оптических методов исследования. Среди последних широко применяются нелинейно-оптические методы диагностики материалов, основанные на разнообразных механизмах светоиндуцированной модуляции оптических констант среды [1-5].

Многие исследования были посвящены изучению седиментационного поведения наносуспензий, в ходе которых было

© В.И. Иванов, И.Н. Егоршин, 2024

выявлено множество интересных, но всё ещё не до конца изученных явлений, таких как замедленное осаждение. Процессы осаждения представляют собой широко распространённое явление в природе, имеющее важное значение как для технологии, так и для науки. В промышленности и лабораторных условиях используются осветлители и гравитационные отстойники для отделения частиц от потоков. Однако помимо практического интереса, исследования осадконакопления на модельных системах также предоставили фундаментальную информацию о структурных свойствах коллоидных суспензий.

Для изучения кинетики осаждения наносуспензий применяется метод псевдо-призмы, при котором в качестве измеряемого сигнала используется угол отклонения сигнального луча в слое среды с градиентом показателя преломления [6]. В частности, термоиндуцированная псевдо-призма в наносуспензии была использована для изучения термодиффузии наночастиц [7]. В данной работе предлагается использовать светоиндуцированную псевдо-призму, образованную светом давлением опорного излучения в прозрачной наносуспензии. Данный метод применим даже для наносуспензий, для которых из-за малого размера частиц наблюдение гравитационного осаждения проблематично. В то же время даже при значительных силах светового давления, превосходящих гравитационные, характерное время установления седиментационного профиля остается очень большим.

Целью данной работы является теоретический анализ отклонения луча в светоиндуцированной псевдо-призме при модулированном по времени опорном излучении, что значительно сокращает время наблюдения и увеличивает точность оптической диагностики.

2. Описание метода

Рассмотрим жидкофазную среду с наночастицами, представляющую собой дисперсную фазу, находящуюся под воздействием эталонного лазерного излучения с равномерным профилем интенсивности I_0 (см. рис. 1). Под воздействием сил светового давления в ячейке формируется градиент концентрации частиц и, как следствие, показателя преломления. Сигнальный луч I_s распространяется перпендикулярно опорному лучу и претерпевает отклонение в сформированной псевдо-призме.

Со стороны интенсивного опорного луча на наночастицу действует сила светового давления [7]:

$$F_P = AI_0\left(1+\cos\Omega t\right), \tag{1}$$

где

$$A = \frac{128\pi^5 a^6 n_1}{3c_0\lambda^4}\frac{m^2-1}{m^2+1}, \tag{2}$$

здесь n_1 и n_2 – показатели преломления веществ дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно ($m = n_1/n_2$), a – радиус частицы, λ – длина волны излучения, c_0 – скорость света.

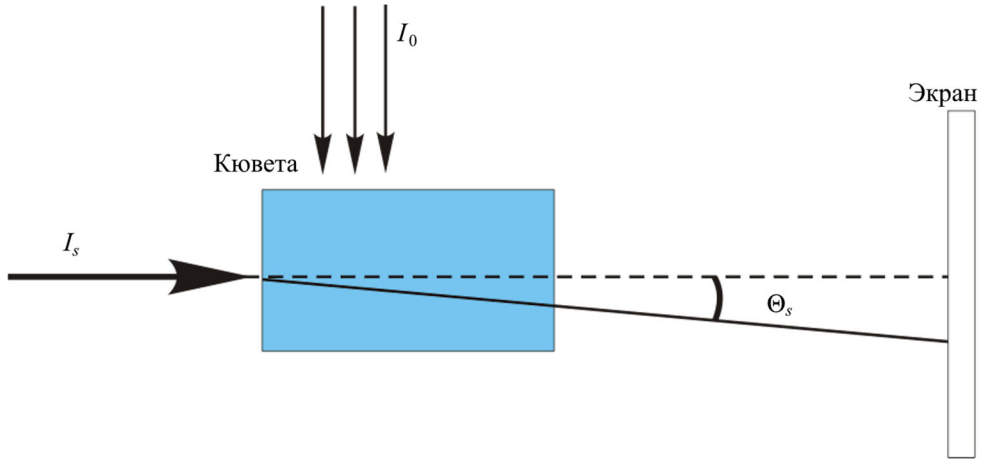


Рис. 1. Оптическая схема псевдо-призмы.

В [3] описано балансное уравнение, которое характеризует динамику концентрации наночастиц в жидкофазной среде с учётом диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - V\nabla C\,. \tag{3}$$

Здесь приняты следующие обозначения: $C(r,t)$ – объемная концентрация дисперсных частиц, D – коэффициент диффузии, V – скорость частицы:

$$V = \mu F_P\,,$$

где $\mu = (6\pi\eta a)^{-1}$ – коэффициент подвижности частиц, η – вязкость жидкости.

Для постоянной силы одномерное уравнение (3) после решения с учетом малых изменений концентрации дает нам:

$$C \approx C_0\left\{(Vl/D)z + (Vl/D)\sum_{k=1}^{\infty} 2\cos(k\pi z/l)/k^2\pi^2\right\}\exp(-k^2\pi^2 Dt/l^2)\,, \tag{4}$$

где C_0 – начальная концентрация наночастиц, l – высота кюветы.

Характерное время релаксации τ_κ гармоники с номером κ:

$$\tau_\kappa = l^2/k^2\pi^2 D\,. \tag{5}$$

Для наночастиц и макроскопических размеров кюветы характерные времена достигают десятки часов. Поэтому достижения равновесного распределения требует длительного эксперимента, что предъявляет высокие требования к стабильности всех условий и практически мало реализуемо из-за наличия конвективных течений [8]. Поэтому использование модуляции опорного излучения и регистрации соответствующей частотной составляющей сигнала псевдо-призмы обладает рядом преимуществ.

Для амплитуды первой гармоники, которая формирует главный вклад в псевдо-призму на полувысоте кюветы имеем:

$$C_1 = C_0 \left(Vl / \pi D\right) 4 \cos\left(\frac{\pi z}{l}\right) / \left[1 + \left(\Omega \tau_1\right)^2\right]. \quad (6)$$

Из полученного уравнения (6) для градиента концентрации наночастиц получаем:

$$\nabla C = C_0 \left(V / D\right) 2 \sin\left(\frac{\pi z}{l}\right) / \left[1 + \left(\Omega \tau_1\right)^2\right]. \quad (7)$$

Для расчета угла отклонения луча в псевдо-призме используем выражение [7]:

$$\vartheta_1 = \left(l / n\right) \nabla n, \quad (8)$$

где d – ширина кюветы вдоль пути пробного луча.

Для частиц с радиусом, много меньшим длины волны излучения π, показатель преломления среды пропорционален концентрации частиц [1]:

$$n = n_1 \left(1 + \Phi \delta\right), \quad (9)$$

где $\delta = \left(n_2 - n_1\right) / n_1$, $\Phi = \nu_0 C$ – объемная доля дисперсной среды, $\nu_0 = \left(4/3\right) \pi a^3$ – объем одной наночастицы.

Отсюда можно записать

$$\nabla n = n_1 \delta \nu_0 \nabla C. \quad (10)$$

Окончательно получаем для амплитуды угла отклонения пробного луча на полувысоте кюветы:

$$\vartheta_1 \left(\Omega\right) = \left(V \delta \nu_0 d / D\right) C_0 2 / \left[1 + \left(\Omega \tau_1\right)^2\right]. \quad (11)$$

Полученное выражение позволяет определить отклик псевдо-призмы на модулированный опорный световой пучок, что значительно расширяет возможности метода и открывает новые возможности для исследований.

3. Заключение

Предлагаемая схема светоиндуцированной псевдо-призмы основана на светоиндуцированных явлениях и не требует наличия гравитации или поглощения среды. Это, в свою очередь, минимизирует влияние тепловой конвекции, которая обычно мешает проведению подобных исследований. В результате получено выражение для амплитуды угла отклонения луча в светоиндуцированной псевдо-призме в прозрачной дисперсной среде, такой как наносуспензия. Результаты, полученные в данной работе, имеют значение для развития нелинейной оптики дисперсных жидкофазных сред, а также для оптической диагностики таких сред [8-14].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Хабаровского края Российской Федерации в рамках гранта (98С/2024) в области научно-исследовательской деятельности.

Библиографический список:

1. **Lee, W.** Nonlinear optical response of colloidal suspensions / R. El-Ganainy, D. Christodoulides, K. Dholakia, E. Wright // Optics Express. – 2009. – V. 17. – I. 12. – P. 10277-10289. DOI: 10.1364/OE.17.010277.
2. **Ivanov, V.I.** Thermal lens response in the two-component liquid layer / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, V.K. Khe // Proceedings of the SPIE. – 2015. – V. 9680. – Art. № 968042. – 4 p. DOI: 10.1117/12.2205722.
3. **Ivanov, V.I.** The concentration mechanisms of cubic nonlinearity in dispersive media / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, S.I. Kirjushina, A.V. Mjagotin // Journal of Physics: Conference Series, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia. – 2016. – V. 735. –Art. № 012013. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012013.
4. **Vicary, L.** Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion // Philosophical Magazine B. – 2002. – V. 82. – I. 4. – P. 447-452. DOI: 10.1080/13642810208223133.
5. **Ivanov, V.** A thermal lens response of the two components liquid in a thin him cell / V. Ivanov, G. Ivanova // Journal of Physics: Conference Series, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia. – 2016. – V. 735. – Art. № 012037. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012037.
6. **Buzzaccaro, S.** Kinetics of sedimentation in colloidal suspensions / S. Buzzaccaro, A. Tripodi, R. Rusconi et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V. 20. – № 49. – Art. № 494219. – 9 p. DOI: 10.1088/0953-8984/20/49/494219.
7. **Ivanov, V.I.** Diagnostics of nanosuspension by the light-induced pseudo-prism method / V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, V. I. Krylov, V. K. Khe // Proceedings of the SPIE. – 2016. – V. 10176. – P. 1017607-1-1017607-8. DOI: 10.1117/12.2268280.
8. **Anghel, S.** Optical studies on sedimentation of suspensions / S. Anghel, I. Iova, S. Levai et al. // Proceedings of the SPIE. – 1998. – V. 3405. – P. 1027-1031. DOI: 10.1117/12.312708.
9. **Ivanova, G.** Light-induced sedimentation in nanoliquids / G. Ivanova, V. Khe, V. Ivanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1115. – I. 3. – Art. № 032086. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032086.
10. **Wongsuwarn, S.** Giant thermophoresis of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles / S. Wongsuwarn, D. Vigolo, R. Cerbino et al. // Soft Matter. – 2012. – V. 8. – I. 21. – P. 5857-5863. DOI: 10.1039/C2SM25061F.
11. **Khe, V.K**. Sedimentation of particles by the light pressure in nanosuspension / V.K. Khe, V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, P.G. Chigrin // Proceedings of the SPIE. – 2017. – V. 10466. – Art. № 104664K. – 7 p. DOI: 10.1117/12.2288774.
12. **Vigolo, D.** Thermophoresis: microfluidics characterization and separation / D. Vigolo, R. Rusconi, H.A. Stone, R. Piazza // Soft Matter. – 2010. – V. 6. – I. 15. – P. 3489-3493. DOI: 10.1039/C002057E.
13. **El-Ganainy, R.** Soliton dynamics and self-induced transparency in nonlinear nanosuspensions / R. El-Ganainy, D.N. Christodoulides, C. Rotschild, M. Segev // Optics Express. – 2007. – V. 15. – I. 16. – P. 10207-10218. DOI: 10.1364/OE.15.010207.
14. **Pai, C.** Nonlinear and magneto-optical effects in magnetic nanofluids / C. Pai, H. Muthurajan, N. Momin, M. Shalini, S. Radha // ScienceJet. – 2015. – V. 4. – Art. № 114. – 6 p.

References:

1. Lee W., El-Ganainy R., Christodoulides D., Wright E. Nonlinear optical response of colloidal suspensions, *Optics Express*, 2009, vol. 17, issue 12, pp. 10277-10289. DOI: 10.1364/OE.17.010277.
2. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Khe V.K. Thermal lens response in the two-component liquid layer, *Proceedings of the SPIE*, 2015, vol. 9680, art. no. 968042, 4 p. DOI: 10.1117/12.2205722.
3. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Kirjushina S.I., Mjagotin A.V. The concentration mechanisms of cubic nonlinearity in dispersive media, *Journal of Physics: Conference Series*, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia, 2016, vol. 735, art. no. 012013, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012013.
4. Vicary L. Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion, *Philosophical Magazine B,* 2002, vol. 82, issue 4, p. 447-452. DOI: 10.1080/13642810208223133.
5. Ivanov V., Ivanova G. A thermal lens response of the two components liquid in a thin him cell, *Journal of Physics: Conference Series*, International Conference of Young Scientists and Specialists «Optics-2015», 12-16 October 2015, St. Petersburg, Russia, 2016, vol. 735, art. no. 012037, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/735/1/012037.

6. Buzzaccaro S., Tripodi A., Rusconi R. et al. Kinetics of sedimentation in colloidal suspensions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 49, art. no. 494219, 9 p. DOI: 10.1088/0953-8984/20/49/494219.
7. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Krylov V.I., Khe V.K. Diagnostics of nanosuspension by the light-induced pseudo-prism method, *Proceedings of the SPIE,* 2016, vol. 10176, pp. P. 1017607-1-1017607-8. DOI: 10.1117/12.2268280.
8. Anghel S., Iova I., Levai S. et al. Optical studies on sedimentation of suspensions, *Proceedings of the SPIE*, 1998, vol. 3405, pp. 1027-1031 DOI: 10.1117/12.312708.
9. Ivanova G., Khe V., Ivanov V. Light-induced sedimentation in nanoliquids, *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1115, issue 3, art. no. 032086, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032086.
10. Wongsuwarn S., Vigolo D., Cerbino R. et al. Giant thermophoresis of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles, *Soft Matter*, 2012, vol. 8, issue 21, pp. 5857-5863. DOI: 10.1039/C2SM25061F.
11. Khe V.K., Ivanov V. I., Ivanova G.D., Chigrin P.G. Sedimentation of particles by the light pressure in nanosuspension, *Proceedings of the SPIE,* 2017, vol. 10466, art. no. 104664K, 7 p. DOI: 10.1117/12.2288774.
12. Vigolo D., Rusconi R., Stone H.A., Piazza R. Thermophoresis: microfluidics characterization and separation, *Soft Matter*, 2010, vol. 6, issue 15, pp. 3489-3493. DOI: 10.1039/C002057E.
13. El-Ganainy R., Christodoulides D.N., Rotschild C., Segev M. Soliton dynamics and self-induced transparency in nonlinear nanosuspensions, *Optics Express*, 2007, vol. 15, issue 16, pp.10207-10218. DOI: 10.1364/OE.15.010207.
14. Pai C., Muthurajan H., Momin N., Shalini M., Radha S. Nonlinear and magneto-optical effects in magnetic nanofluids, ScienceJet, 2015, vol. 4, art. № 114, 6 p.

Short Communication

A modulation method of light-induced pseudo-prism in nanosuspension

V.I. Ivanov[1], I.N. Egorshin[2]
[1]*Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia*
[2]*Pacific State University, Khabarovsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.134

Abstract: In this paper, a modulation method for creating a pseudo-prism in a nanodispersed liquid-phase medium is proposed, based on using the light pressure of radiation. Usually, the pseudo-prism method is used to study a stationary sedimentation profile in a dispersed medium. For nanoparticles and macroscopic cell sizes, the typical equilibrium times are tens of hours. Even with significant light pressure forces that exceed gravitational pressures, the characteristic time of settling the sedimentation profile remains very long. Therefore, achieving an equilibrium distribution requires a long experiment, which places high demands on the stability of all conditions and is practically unrealizable due to the presence of convective flows. Modulation of the reference beam makes it possible to study the dynamics of the pseudo-prism at short times, which significantly increases the accuracy of the optical diagnostic method. The article presents a theoretical analysis of the process of light-induced mass transfer in a dispersed liquid-phase medium located in a homogeneous time-modulated light field. As a result of the analytical solution of the problem of light-induced mass transfer, an expression was obtained that makes it possible to determine the amplitude of the angle of deflection of the signal beam in a pseudo-prism.

Keywords: pseudoprism method, light pressure, nanofluids, optical diagnostics, separation, nanoparticles.

Иванов Валерий Иванович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и теоретической механики ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщений»
Егоршин Иван Николаевич – старший преподаватель высшей школы физико-математических наук ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет»

Valery I. Ivanov – Dr. Sc., Professor, Department of Physics and Theoretical Mechanics, Far Eastern State Transport University
Ivan N. Egorshin – Senior Lecturer, Higher School of Physical and Mathematical Sciences, Pacific State University

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 05.10.2024.

УДК 621.785.53; 539.25 *Оригинальная статья*

Рентгеновские дифракционные исследования процесса роста тонких пленок высокоэнтропийного сплава TiNbZrTaHfCu in situ с использованием синхротронного излучения

Ю.Ф. Иванов[1], Ю.Х. Ахмадеев[1], А.А. Клопотов[2], Н.А. Прокопенко[1], Е.А. Петрикова[1], О.В. Крысина[1], В.В. Шугуров[1], А.Н. Шмаков[3], В.Ю. Лавров[2]

[1]ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
634055, Россия, Томская область, Томск, пр-т Академический, 2/3
[2]ФГБОУВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
634003, Россия, Томская область, Томск, пл. Соляная, 2
[3]ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова» Сибирского отделения РАН
630090, Россия, Новосибирская область, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5
yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.140

Аннотация: Высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких металлов, обладающие необычным сочетанием физико-механических, трибологических, электрофизических и т. д. свойств, могут быть рекомендованы для использования в различных областях промышленности и медицины. Целью работы является исследование процесса роста пленок высокоэнтропийных сплавов системы *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* в режиме реального времени методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения. Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на установке ВЭИПС-1, разработанной в Институте сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук для исследования процессов формирования пленок и покрытий на источнике синхротронного излучения. Процесс формирования структуры тонких пленок in situ с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (Институт ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук). Показано, что осаждение на подложку ВК8 плазмы состава *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного фазами состава (предположительно) *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu*, *TiZr*, *NbZr* и *CuTiZr*, формирующимися на различных этапах напыления пленки. Основной является фаза состава *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu*.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, тугоплавкие металлы, синхротронное излучение, фазовый состав, легирование медью.

1. Введение

Концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС, HEAs – high entropy alloys), сплавов, состоящих из 5 и более основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных соотношениях (от 5 до 35 ат.%), впервые была сформулирована в работах [1, 2]. Одним из направлений разработки ВЭС являются сплавы на основе тугоплавких металлов *Hf*, *Ta*, *Ti*, *Nb*, *Zr*, *W*, *Mo* [3-6]. В 2010 году был разработан ВЭС состава *TiNbZrTaHf*, который до сих пор считается одним из наиболее удачных тугоплавких ВЭС (RHEAs – refractory high-entropy alloys) [4].

ВЭС состава *TiNbZrTaHf* обладает необычным набором свойств. В [6-

© Ю.Ф. Иванов, Ю.Х. Ахмадеев, А.А. Клопотов, Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, А.Н. Шмаков, В.Ю. Лавров, 2024

8] показано, что сплав $TiNbZrTaHf$ сочетает высокие значения прочности и пластичности при комнатной температуре, демонстрируя предел текучести (800-1000) МПа и деформацию сжатия, превышающую 50% [8]. В работах [9-12] показано, что ВЭС $TiNbZrTaHf$ обладает высокой коррозионной стойкостью. Являясь сверхпроводником II типа с температурой перехода $Tc \approx 7{,}3$ К, как было обнаружено в [13], сплав может быть рекомендован для использования в сильных сверхпроводящих электромагнитах, таких как сканеры магнитно-резонансной томографии (МРТ), ядерно-магнитные резонансные (ЯМР) машины и ускорители частиц.

Сплав $TiNbZrTaHf$ содержит только биосовместимые элементы, следовательно, он может быть использован также в биомедицинских целях [12, 14-17]. Для придания медицинским изделиям антибактериальных свойств, на их поверхности формируют тонкие пленки таких металлов как серебро [18, 19], цинк [20, 21] или медь [22, 23]. Показано, что данные металлы могут подавлять жизнедеятельность бактерий и патогенных микроорганизмов, устойчивых к различным видам антибиотиков [24, 25]. По сравнению с наночастицами металлосодержащие тонкие плёнки обладают относительно низкой токсичностью, сохраняя при этом высокие показатели антибактериальной активности [26, 27]. Медь при этом обладает наименьшей цитотоксичностью. Так в работе [28] было показано, что ионы меди по сравнению с ионами серебра и цинка обладают более низкой цитотоксичностью по отношению к фибробластам мыши L929. В то же время антибактериальные свойства ионов меди в отношении бактерий ATCC35984 незначительно слабее, чем у ионов серебра.

Ранее нами электродуговым плазменно ассистированным одновременным независимым распылением катодов был осуществлен синтез на твердой подложке пленок толщиной до 5 мкм на основе высокоэнтропийного сплава $AlNbTiZrCu$ [30]. Было установлено, что пленки ВЭС имеют слоистое строение с аморфно-кристаллической структурой. Было показано, что облучение импульсным электронным пучком ВЭС пленок приводит к дальнейшей кристаллизации с образованием двухфазного состояния. Основной фазой является соединение с ОЦК кристаллической решеткой на основе сплава $AlNbTiZrCu$. В свете вышесказанного, для понимания механизмов образования ВЭС пленок с фундаментальной и практических точек зрения представляет интерес исследовать in situ особенности процессов формирования структуры тонких пленок.

Целью работы является исследование процесса роста пленок системы $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ в режиме реального времени методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения.

2. Материал и методика исследования

Материалом исследования являлся высокоэнтропийный сплав *TiNbZrTaHf* состава, близкого к эквиатомному, легированный атомами меди и синтезированный в виде тонких (до 2,5 мкм) пленок. Подложкой являлись образцы твердого сплава ВК8 размерами 10×10×5 мм. Формирование пленки осуществляли осаждением из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом испарении катодов состава *TiNbZrTaHf* и *Cu* в режиме с плазменным ассистированием (*Ar*). Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на установке ВЭИПС-1, разработанной в ИСЭ СО РАН для исследования процессов формирования пленок и покрытий на источнике синхротронного излучения [29]. Процесс формирования структуры тонких пленок in situ с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН. Исследование проводили при нормальных условиях, используя сканирующий дифрактометр высокого разрешения (ИЯФ СО РАН); программное обеспечение – комплекс для структурного анализа MAUD (Material Analysis Using Diffraction), программа для обработки результатов измерений Fitykv.1.3.1. Характеристики синхротронного излучения: рабочая длина волны излучения $\lambda = 0{,}101$ нм; диапазон углов дифракции 2Θ: (20-80) градусов. Съемка и запись рентгенограмм осуществлялись в непрерывном режиме каждую минуту в течение 130 мин. Процесс формирования пленки состоял из следующих этапов (в скобках указана длительность процесса):

– очистка подложки плазмой аргона (1-23 мин.);

– напыление металлического подслоя состава *TiNbZrTaHf* (24-29 мин.);

– напыление металлического слоя с двух катодов состава *TiNbZrTaHf* и *Cu* (30-62 мин);

– охлаждение системы «пленка/подложка» в вакууме (63-120 мин.);

– охлаждение системы «пленка/подложка» при атмосфере (121-130 мин.).

Элементный состав и дефектную субструктуру пленки ВЭС изучали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV).

3. Результаты исследования и обсуждение

Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что сформированная пленка содержит 6 химических элементов, относительное содержание которых изменяется в пределах от 5,3 ат.% (*Ti*) до 28,9 ат.% (*Hf*), т.е. по относительному содержанию химических элементов пленка может быть отнесена к ВЭС (см. Таблицу 1).

Поверхность пленки характеризуется наличием частиц капельной

фракции; размеры частиц изменяются в пределах до 40 мкм (см. рис. 1).

Таблица 1. Элементный состав напыленной пленки, выявленный методами микрорентгеноспектрального анализа.

Химический элемент	Относительное содержание		Химический элемент	Относительное содержание	
	вес.%	ат.%		вес.%	ат.%
Zr	4,1	6,0	*Hf*	39,0	28,9
Nb	5,9	8,4	*Cu*	11,6	24,0
Ti	1,9	5,3	*Ta*	37,5	27,4

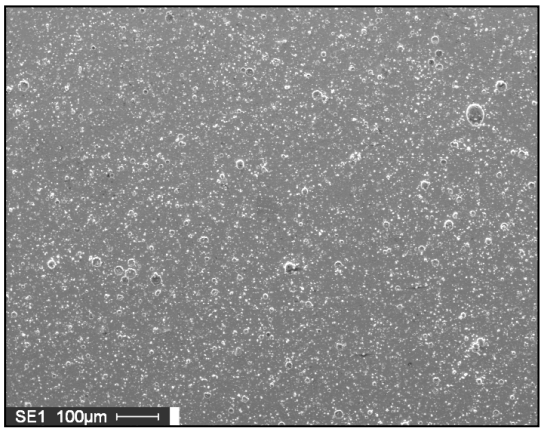


Рис. 1. Изображение пленки ВЭС состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$, полученное методами сканирующей электронной микроскопии.

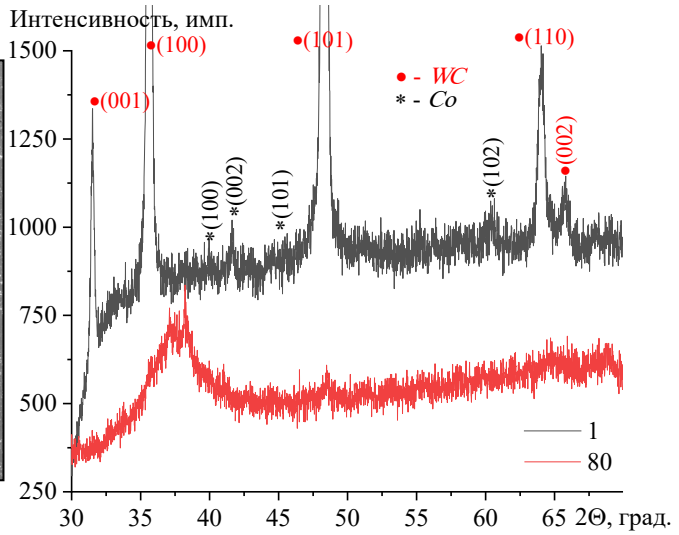


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм, полученных на первой минуте (обозначено 1) процесса формирования пленки (стадия очистки поверхности подложки) и на стадии охлаждения системы «пленка/подложка» в вакууме (обозначено 80).

Процесс формирования пленки в режиме реального времени изучали методами рентгенофазового анализа, используя источник синхротронного излучения. На рис. 2 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных на первой минуте процесса (стадия очистки подложки) и на стадии охлаждения системы «пленка/подложка» в вакууме. Отчетливо видно, что сформировавшаяся пленка является рентгеноаморфным материалом. На рентгенограмме в интервале углов $2\Theta = (33\text{-}43)$ град. выявляется аморфное гало, содержащее дифракционные максимумы, характерные для кристаллического материала. Поминутные съемки рентгенограмм позволяют провести анализ эволюции фазового состояния пленки в процессе ее формирования.

На первом этапе эксперимента проводилась очистка поверхности подложки плазмой аргона в вакуумной камере исследовательского стенда ВЭИПС-1. Процесс проходил в течение первых 23 минут. Как и следовало

ожидать, данный процесс не привел к изменению рентгенограммы образца (см. рис. 3).

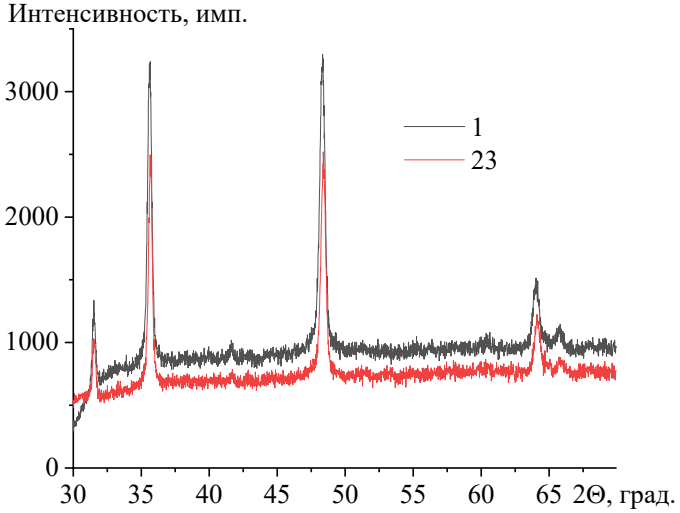
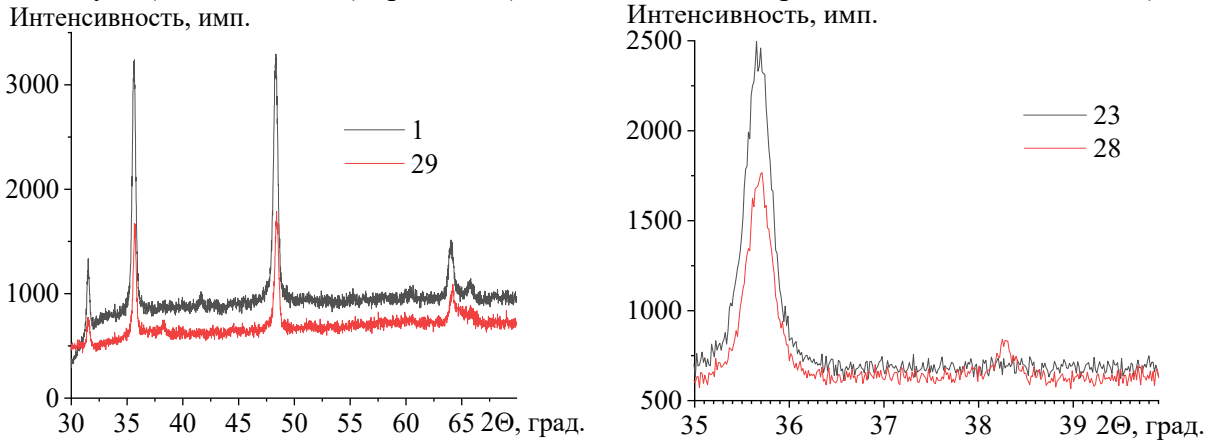


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм, полученных на первой минуте (обозначено 1) процесса формирования пленки (стадия очистки поверхности подложки) и на 23 минуте (обозначено 23) процесса (стадия окончания процесса очистки подложки).



а б

Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм, полученных на различных стадиях напыления пленки; цифрами и числами указана длительность процесса в минутах.

Напыление пленки осуществлялось последующие 40 мин. После включения генератора плазмы катода ВЭС *TiNbZrTaHf* на поверхности подложки в течение 5 мин. формируется пленка данного элементного состава (см. рис. 4). Наблюдается падение интенсивности рефлексов подложки, что связано, очевидно, с оседанием на поверхности образца тяжелых металлов и образованием слоя, сильно поглощающего излучение. Фон формирующейся рентгенограммы при этом не увеличивается, хотя появление пленки должно вызвать повышение фона. Можно предположить, что на первых этапах пленка еще достаточно тонкая, чтобы давать заметное рассеяние интенсивности. В интервале углов $2\Theta = (38\text{-}38{,}6)$ град. формируется дифракционный максимум, отвечающий, очевидно, кристаллической решетке ВЭС (см. рис. 4 б). Максимальная

интенсивность дифракционной линии в данном угловом интервале достигается на сороковой минуте протекания процесса (см. рис. 5).

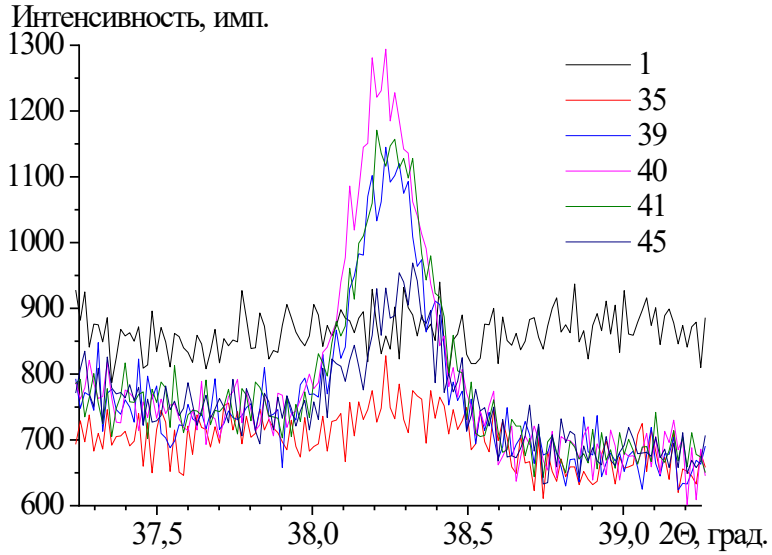


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм, полученных на различных стадиях напыления пленки; цифрами и числами указана длительность процесса в минутах.

На 29 мин. процесса был включен генератор плазмы катода меди. С этого момента на поверхность подложки проводилось осаждение плазмы элементного состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

На 33 мин. процесса напыления в угловом интервале $2\Theta = (54{,}3\text{-}54{,}8)$ град. (см. рис. 6 а) и $2\Theta = (59{,}8\text{-}60{,}3)$ град. (см. рис. 6 б) формируются дифракционные линии, максимальная амплитуда которых достигается к 36 мин. напыления (см. рис. 6). Можно предположить, что дифракционный максимум, сформировавшийся в интервале углов $2\Theta = (38\text{-}38{,}6)$ град., имеет индексы (110) ВЭС, а в интервале углов $2\Theta = (54{,}3\text{-}54{,}8)$ град. – (002) ВЭС, т.е. формирующийся при осаждении плазмы элементного состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ ВЭС имеет ОЦК кристаллическую решетку, как и ВЭС состава $TiNbZrTaHf$. Дифракционный максимум, сформировавшийся в интервале углов $2\Theta = (59{,}8\text{-}60{,}3)$ град. может указывать на формирование в пленке фаз состава $TiZr$, $NbZr$ или $CuTiZr$.

На (39-42) мин. напыления в угловом интервале $2\Theta = (35{,}6\text{-}36{,}9)$ град. наблюдается подъем фона в области рефлекса (100)WC, указывающий на формирование в пленке аморфного состояния (см. рис. 7). Одновременно с этим в угловом интервале $2\Theta = (36{,}9\text{-}37{,}3)$ град. формируется низкоинтенсивный дифракционной максимум, достигающий наибольшей интенсивности на 42 мин. напыления пленки, который может соответствовать фазе $TiZr$ (см. рис. 7 б).

Таким образом, можно предположить, что осаждение на подложку ВК8 плазмы состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного

фазами состава (предположительно) $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ (ВЭС), $TiZr$, $NbZr$ или $CuTiZr$, формирующимися на различных этапах напыления пленки. Основной фазой, как следует из анализа результатов, представленных рис. 2 и рис. 8, является ВЭС состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

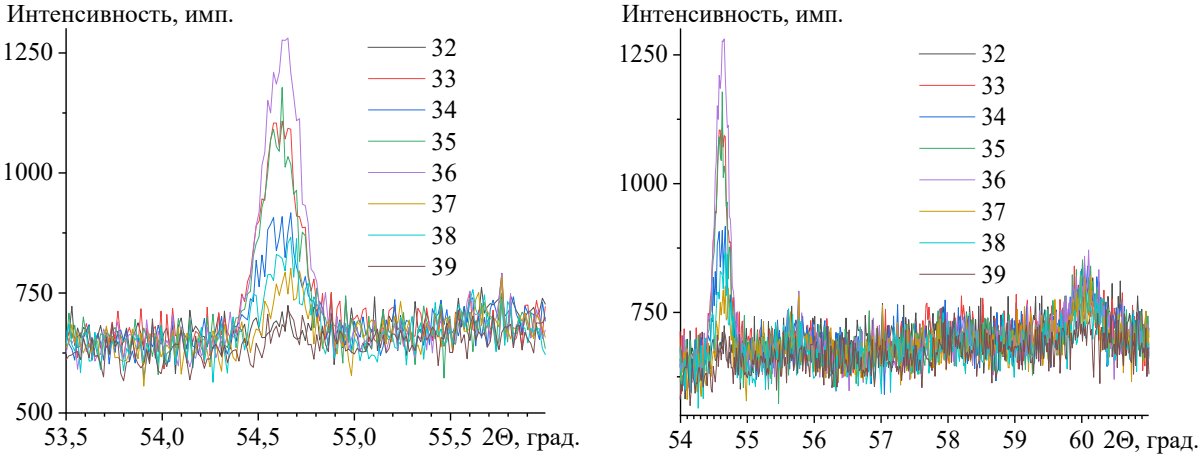


Рис. 6. Фрагменты рентгенограмм процесса формирования пленки в интервале времени (32-39) мин. напыления пленки.

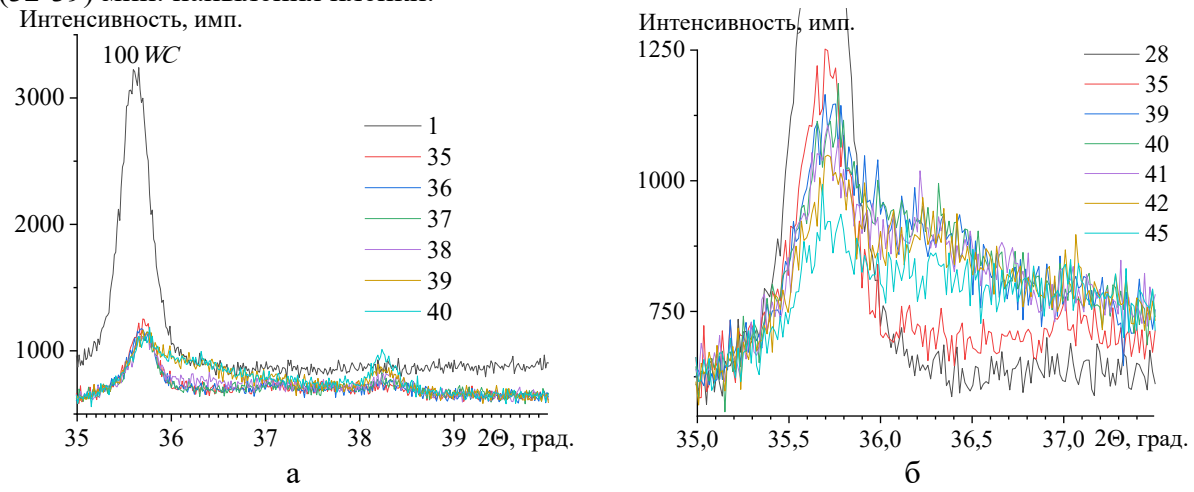


Рис. 7. Фрагменты рентгенограмм, полученных при исследовании процесса формирования пленки состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

Анализ двойных диаграмм состояния при термодинамически равновесных условиях из компонентов, которые входят в состав синтезируемых пленок, показывает, что во всех бинарных системах, в состав которых не входит Cu (это системы $Nb-Hf$, $Nb-Ta$, $Nb-Ti$, $Nb-Zr$, $Hf-Ta$, $Hf-Ti$, $Hf-Zr$, $Ta-Ti$, $Ta-Zr$, $Ti-Zr$) между компонентами существует полная взаимная растворимость в жидком состоянии, а при кристаллизации происходит образование непрерывного ряда твердых растворов на основе ОЦК решетки в высокотемпературной области [31]. В двойных системах, в состав которых входит Cu: ($Cu-Hf$, $Cu-Ta$, $Cu-Ti$,

$Cu-Zr$) образуется от пяти до шести интерметаллических соединений.

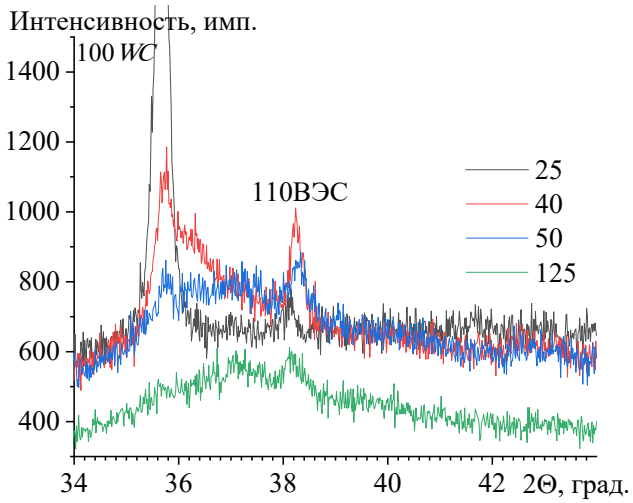


Рис. 8. Фрагменты рентгенограмм, полученных на различных этапах процесса формирования пленки элементного состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$.

Из известных в литературе тройных диаграмм состояний характерным является существование обширных трехкомпонентных твердых растворов на основе ОЦК решетки $\beta(Nb,Ti,Zr)$, $\beta(Nb,Hf,Ti)$, $\beta(Nb,Hf,Zr)$ в высокотемпературной области (см. рис. 9 а).

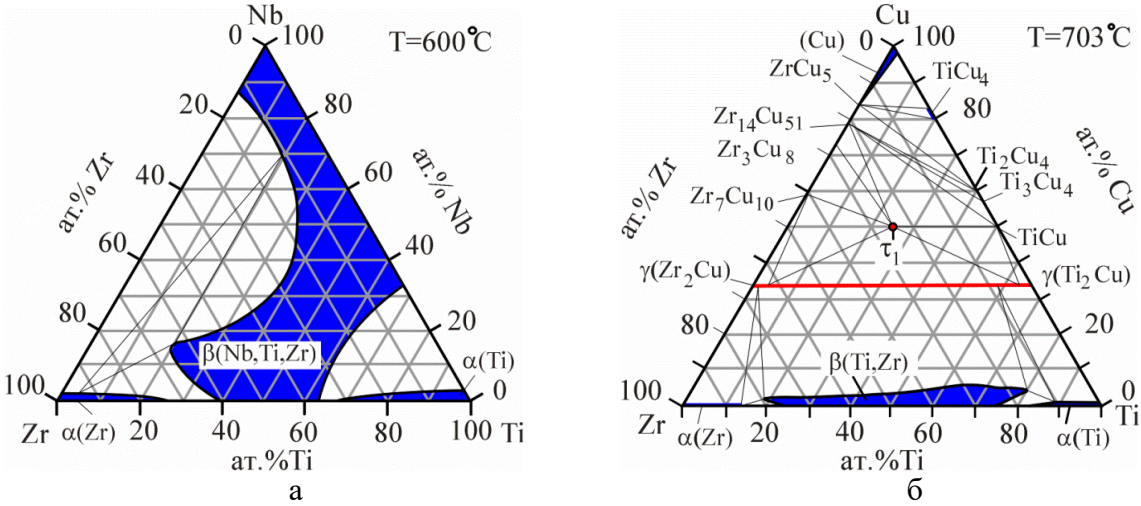


Рис. 9. Изотермические сечения тройных систем $Nb-Ti-Zr$ [32] (а) и $Cu-Ti-Zr$ при 703°C [33] (б).

В тройных диаграммах состояния, в состав которых входит Cu, происходит образование областей трехкомпонентных твердых растворов на основе ОЦК решетки только на одной стороне изотермического треугольника: в системе $Cu-Ti-Zr$ на стороне $Ti-Zr$ (см. рис. 9 б); в системе $Cu-Ti-Nb$ на стороне $Ti-Nb$; системе $Cu-Hf-Ti$ на стороне $Hf-Ti$ и т.д. В тройной системе $Cu-Ti-Zr$ на стороне изотермического треугольника $Ti-Zr$ обнаружена протяженная область трехкомпонентного твердого раствора $\beta-(ZrTiCu)$ на основе ОЦК решетки (см. рис. 9 б).

Наличие меди в составе системы $Cu-Ti-Zr$ приводит к более сложному распределению фаз внутри изотермического треугольника: установлено существование одного интерметаллического соединения $\tau_1-(ZrTiCu_2)$ со структурой фазы Лавеса $C14$ (символ Пирсона $hP12$, пространственная группа $P6_3/mmc$) в строго локальном месте с узкой областью гомогенности и протяженной области соединения со структурой $C11_b$ вдоль сечения Zr_2Cu-Ti_2Cu с изоморфным замещением компонента Ti на Zr.

Проведенный анализ двойных и тройных диаграмм состояний систем позволяет сделать вывод, что в пятикомпонентной системе $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf$ при определенном соотношении компонент возможно образование пятикомпонентного твердого раствора $\beta-(Nb,Hf,Ta,Ti,Zr)$, на основе ОЦК кристаллической решетки. Добавление в пятикомпонентную смесь атомов Cu, имеющей относительно меньший атомный радиус ($r_{Zr}>r_{Hf}>r_{Nb}>r_{Ta}>r_{Ti}>r_{Cu}$ и соответственно численные значения радиусов атомов элементов в нм 0,1602 > 0,1580 > 0,1468 > 0,1467 > 0,1462 > 0,1278) может способствовать уменьшению искажения кристаллической решетки сплава. Также, атом Cu имеет значительно отличающееся электронное строение относительно элементов Nb, Hf, Ta, Ti, Zr, которые находятся пределах IVA и VA групп Периодической системы элементов, тогда как Cu расположена в группе IB. Как показано в [34], одним из определяющих факторов, приводящих к изменению структурно-фазового состояния конкретного сплава, является его электронное строение. Поэтому введение в состав пятикомпонентного ВЭС дополнительно шестого компонента Cu, с такими значительно отличающимися параметрами от основных элементов, вероятно, способствовало увеличению стеклообразующей способности и отразилось в образовании аморфной фазы.

4. Заключение

Выявлены закономерности формирования фазового состава пленки ВЭС $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$, осажденной на подложку ВК8 из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом распылении катодов состава $TiNbZrTaHf$ и Cu в режиме с плазменным ассистированием Ar. Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на установке ВЭИПС-1, разработанной в ИСЭ СО РАН для исследования процессов формирования пленок и покрытий на источнике синхротронного излучения. Процесс формирования структуры тонких пленок in situ с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Показано, что осаждение на подложку ВК8 плазмы состава

$Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$ сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного фазами состава (предположительно) $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$, $TiZr$, $NbZr$ и $CuTiZr$, формирующимися на различных этапах напыления пленки. Основной, как следует из анализа полученных результатов, является фаза состава $Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu$. Применение in situ исследований методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения позволило выявить временные интервалы формирования и перестройки обнаруженных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

Библиографический список:

1. **Cantor, B.** Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V. 375-377. – P. 213-218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
2. **Yeh, J.-W.** Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin et al. // Advanced Engineering Materials. – 2004. – V.6. – I. 5. – P. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
3. **Senkov, O.N.** Development and exploration of refractory high entropy alloys – a review / O.N. Senkov, D.B. Miracle, K.J. Chaput, J.-P. Couzinie // Journal of Materials Research. – 2018. – V. 33. – I. 19. – P. 3092-3128. DOI: 10.1557/jmr.2018.153.
4. **Senkov, O.N.** Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle et al. // Intermetallics. – 2010. – V. 18. – I. 9. – P. 1758-1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
5. **Schuh, B.** Thermodynamic stability and mechanical properties of nanocrystalline high-entropy alloys / B. Schuh // Doctoral Thesis. – Leoben: Erich Schmid Institute of Materials Science, 2018. – XII+126 p.
6. **Senkov, O.N.** Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova et al. // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – I. 9. – P. 4062-4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.
7. **Senkov, O.N.** Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 20. – P. 6043-6048. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.171.
8. **Coury, F.G.** Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys / F.G. Coury, M. Kaufman, A.J. Clarke // Acta Materialia. – 2019. – V. 175. – P. 66-81. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.006.
9. **Jayaraj, J.** Corrosion behavior and surface film characterization of TaNbHfZrTi high entropy alloy in aggressive nitric acid medium / J. Jayaraj, C. Thinaharan, S. Ningshen et al. // Intermetallics. – 2017. – V. 89. – P. 123-132. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.002.
10. **Manea, C.A.** New HfNbTaTiZr high-entropy alloy coatings produced by electrospark deposition with high corrosion resistance / C.A. Manea, M. Sohaciu, R. Stefănoiu et al. // Materials. – 2021. – V. 14. – I. 15. – Art. № 4333. – 10 p. DOI: 10.3390/ma14154333.
11. **Cheng, Z.** Irradiation effects in high-entropy alloys and their applications / Z. Cheng, J. Sun, X. Gao et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 930. – Art. № 166768. – P.71. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166768.
12**. Slobodyan, M.** Recent advances and outstanding challenges for implementation of high entropy alloys as structural materials / M. Slobodyan, E. Pesterev, A. Markov // Materials Today Communications. – 2023. – V. 36. – Art.№ 106422. – 82 p. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106422.
13. **Koželj, P.** Discovery of a superconducting high-entropy alloy / P. Koželj, S. Vortnik, A. Jelen et al. // Physical Review Letters. – 2014. – V. 113. – I. 10. – P. 107001-1-107001-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.107001.
14. **Zýka, J.** Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy / J. Zýka, J. Málek, Z. Pala et al. // 24th International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2015), June 3-5, 2015, Brno, Czech

Republic: conference paper. – Ostrava: TANGER Ltd., 2015. – P. 1687-1692.
15. **Eisenbarth, E.** Biocompatibility of stabilizing elements of titanium alloys / E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller et al. // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – I. 26. – P. 5705-5713. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.
16. **Grandin, H.M.** A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants / H.M. Grandin, S. Berner, M. Dard // Materials. – 2012. – V. 5. – I. 8. – P. 1348-1360. DOI: 10.3390/ma5081348.
17. **Biesiekierski, A.** A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys / A. Biesiekierski, J. Wang, M.A.-H. Gepreel, C. Wen // Acta Biomaterialia. – 2012. – V.8. – I. 5. – P. 1661-1669. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
18. **Alven, S.** Electrospun nanofibers/nanofibrous scaffolds loaded with silver nanoparticles as effective antibacterial wound dressing materials / S. Alven, B. Buyana, Z. Feketshane, B.A. Aderibigbe // Pharmaceutics. – 2021. – V. 13. – I. 7. – Art. № 964. – 18 p. DOI: 10.3390/pharmaceutics13070964.
19. **Lee, D.** Preparation of antibacterial chitosan membranes containing silver nanoparticles for dental barrier membrane applications / D. Lee, S.J. Lee, J.-H. Moon et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – V. 66. – P. 196-202. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.030.
20. **Canales, D.A.** Fabrication and assessment of bifunctional electrospun poly(l-lactic acid) scaffolds with bioglass and zinc oxide nanoparticles for bone tissue engineering / D.A. Canales, N. Piñones, M. Saavedra et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – V. 228. – P. 78-88. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.195.
21. **Khan, A. ur R.** Exploration of the antibacterial and wound healing potential of a PLGA/silk fibroin based electrospun membrane loaded with zinc oxide nanoparticles / A. ur R. Khan, K. Huang, Z. Jinzhong et al. // Journal of Materials Chemistry B. – 2021. – V. 9. – I. 5. – P. 1452-1465. DOI: 10.1039/D0TB02822C.
22. **Al-Saeedi, S.I.** Antibacterial potency, cell viability and morphological implications of copper oxide nanoparticles encapsulated into cellulose acetate nanofibrous scaffolds / S.I. Al-Saeedi, N.S. Al-Kadhi, G.M. Al-Senani et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – V. 182. – P. 464-471. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.04.013.
23. **Hashmi, M.** Copper oxide (CuO) loaded polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications / M. Hashmi, S. Ullah, I.S. Kim // Current Research in Biotechnology. – 2019. – V. 1. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.crbiot.2019.07.001.
24. **Rai, M.** Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / M. Rai, A. Yadav, A. Gade // Biotechnology Advances. – 2009. – V.27. – I. 1. – P. 76-83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
25. **Wang, L.** The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future / L. Wang, C. Hu, L. Shao // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – V. 12. – P. 1227-1249. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
26. **Lenis, J.A.** Structure, morphology, adhesion and in vitro biological evaluation of antibacterial multi-layer HA–Ag–SiO_2–TiN–Ti coatings obtained by RF magnetron sputtering for biomedical applications / J.A. Lenis, P. Rico, J.L.G. Ribelles et al. // Materials Science and Engineering: C. – 2020. – V. 116. – Art. № 111268. – 50 p. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111268.
27. **He, X.** Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO2/CuO coating on titanium / X. He, G. Zhang, X. Wang et al. // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – No. 18. – P. 16185-16195. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.196.
28. **Heidenau, F.** A novel antibacterial titania coating: metal ion toxicity and in vitro surface colonization / F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, H. Gollwitzer // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2005. – V. 16. – I. 10. – P. 883-888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.
29. **Ivanov, Yu.F.** Structure and properties of a HfNbTaTiZr cathode and a coating formed through its vacuum arc evaporation / Yu.F. Ivanov, Yu.H. Akhmadeev, N.A. Prokopenko et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – V. 87. – I. 2. suppl. – P. S250-S256. DOI: 10.1134/S1062873823704701.
30. **Иванов, Ю.Ф.** Особенности структурно-фазового состояния пленки на основе высокоэнтропийного сплава AlNbTiZiCu, синтезированной путем осаждения многоэлементной металлической плазмы / Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Абзаев, А.А. Клопотов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 693-707. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.693.
31. Binary alloy phase diagrams; ed. by T.B. Massalski: in 2 volumes. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1986. – XIII+2224 p.
32. **Khegai, I.K.** Examination of the Ti–Zr–Nb system / I.K. Khegai, P.B. Budberg // Russian Metallurgy (Metally). – 1971. – № 1. – P. 141-144.
33. **Arroyave, R.** Kaufman L. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system / R. Arroyave, T.W. Eagar,

L. Kaufman // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 351. – I. 1-2. – P. 158-170. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01035-6.
34. **Григорович, В.К.** Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов: К 100-летию со дня открытия периодического закона / В.К. Григорович; ред. А. М. Самарин. – М.: Наука, 1966. – 287 с.

References:

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A,* 2004, vol. 375-377, pp. 213-218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials,* 2004, vol. 6, issue 5, pp. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
3. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J., Couzinie J.-P. Development and exploration of refractory high entropy alloys – a review, *Journal of Materials Research*, 2018, vol. 33, issue 19, pp. 3092-3128. DOI: 10.1557/jmr.2018.153.
4. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B. et al. Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 2010, vol. 18, issue 9, pp. 1758-1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
5. Schuh B. *Thermodynamic stability and mechanical properties of nanocrystalline high-entropy alloys*, Doctoral Thesis. Leoben, Erich Schmid Institute of Materials Science, 2018, XII+126 p.
6. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, issue 9, pp. 4062-4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.
7. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, issue 20, pp. 6043-6048. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.171.
8. Coury F.G., Kaufman M., Clarke A.J. Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys, *Acta Materialia*, 2019, vol. 175, pp. 66-81. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.006.
9. Jayaraj J., Thinaharan C., Ningshen S. et al. Corrosion behavior and surface film characterization of TaNbHfZrTi high entropy alloy in aggressive nitric acid medium, *Intermetallics*, 2017, vol. 89, pp. 123-132. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.002.
10. Manea C.A., Sohaciu M., Stefănoiu R. et al. New HfNbTaTiZr high-entropy alloy coatings produced by electrospark deposition with high corrosion resistance, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 15, art. no. 4333, 10 p. DOI: 10.3390/ma14154333.
11. Cheng Z., Sun J., Gao X. et al. Irradiation effects in high-entropy alloys and their applications, Journal of Alloys and Compounds, 2023. vol. 930, art. 166768, 71 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166768.
12. Slobodyan M., Pesterev E., Markov A. Recent advances and outstanding challenges for implementation of high entropy alloys as structural materials. *Materials Today Communications*, 2023, vol. 36, art. no. 106422, 82 p. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106422.
13. Koželj P., Vrtniĉ S., Djelen A. et al. Discovery of a superconducting high-entropy alloy, *Physical Review Letters*, 2014, vol. 113, issue 10, pp. 107001-1-107001-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.107001.
14. Zýka J., Málek J., Pala Z. et al. Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy, *24th International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2015)*, June 3-5, 2015, Brno, Czech Republic, conference paper. Ostrava, TANGER Ltd., 2015, pp. 1687-1692.
15. Eisenbarth E., Velten D., Müller M. et al. Biocompatibility of stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, issue 26, pp. 5705-5713. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.
16. Grandin H.M., Berner S., Dard M. A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants, *Materials*, 2012, vol. 5, issue 8, pp. 1348-1360. DOI: 10.3390/ma5081348.
17. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M.A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, Acta Biomaterialia, 2012, vol. 8, issue 5, pp. 1661-1669. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
18. Alven S., Buyana B., Feketshane Z., Aderibigbe B.A. Electrospun nanofibers/nanofibrous scaffolds loaded with silver nanoparticles as effective antibacterial wound dressing materials, *Pharmaceutics*, 2021, vol. 13, issue 7, art. no. 964, 18 p. DOI: 10.3390/pharmaceutics13070964.
19. Lee D., Lee S.J., Moon J.-H. et al. Preparation of antibacterial chitosan membranes containing silver nanoparticles for dental barrier membrane applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, vol. 66, pp. 196-202. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.030.
20. Canales D.A., Piñones N., Saavedra M. et al. Fabrication and assessment of bifunctional electrospun

poly(l-lactic acid) scaffolds with bioglass and zinc oxide nanoparticles for bone tissue engineering, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 228, pp. 78-88. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.195.
21. Khan A. ur R., Huang K., Jinzhong Z. et al. Exploration of the antibacterial and wound healing potential of a PLGA/silk fibroin based electrospun membrane loaded with zinc oxide nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, vol. 9, issue 5, pp. 1452-1465. DOI: 10.1039/D0TB02822C.
22. Al-Saeedi S.I., Al-Kadhi N.S., Al-Senani G.M. et al. Antibacterial potency, cell viability and morphological implications of copper oxide nanoparticles encapsulated into cellulose acetate nanofibrous scaffolds, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 182, pp. 464-471. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.04.013.
23. Hashmi M., Ullah S., Kim I.S. Copper oxide (CuO) loaded polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications, *Current Research in Biotechnology*, 2019, vol. 1, pp. 1-10. DOI: 10.1016/j.crbiot.2019.07.001.
24. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*, 2009, vol. 27, issue 1, pp. 76-83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
25. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future, *International Journal of Nanomedicine*, 2017. vol. 12, pp. 1227-1249. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
26. Lenis J.A., Rico P., Ribelles J.L.G. et al Structure, morphology, adhesion and in vitro biological evaluation of antibacterial multi-layer HA–Ag–SiO_2–TiN–Ti coatings obtained by RF magnetron sputtering for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, 2020, vol. 116, art. no. 111268, 50 p. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111268.
27. He X., Zhang G., Wang X. et al. Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO2/CuO coating on titanium, *Ceramics International*, 2017, vol. 43, issue 18, pp. 16185-16195. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.196.
28. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R. et al. A novel antibacterial titania coating: metal ion toxicity and in vitro surface colonization, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2005, vol. 16, issue 10, pp. 883-888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.
29. Ivanov Yu.F., Akhmadeev Yu.H., Prokopenko N.A. et al. Structure and properties of a HfNbTaTiZr cathode and a coating formed through its vacuum arc evaporation, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2023, vol. 87, issue 2 supplement, pp. S250-S256. DOI: 10.1134/S1062873823704701.
30. Ivanov Y.F., Abzaev Yu.A., Klopotov A.A. et.al. Osobennosti strukturno-fazovogo sostoyaniya plenki na osnove vysokoentropijnogo splava AlNbTiZiCu, sintezirovannoj putem osazhdeniya mnogoelementnoj metallicheskoj plazmy [Features of the structural phase state of a film based on a high-entropy AlNbTiZrCu alloy synthesized by deposition of a multi-element metal plasma], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp.693-707. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.693. (In Russian).
31. *Binary alloy phase diagrams*, ed. by T.B. Massalski, 2 volumes. Ohio, ASM International, Materials Park, 1986, XIII+2224 p.
32. Khegai I.K., Budberg P.B. Examination of the Ti–Zr–Nb system, *Russian Metallurgy (Metally)*, 1971, no. 1, pp. 141-144.
33. Arroyave R., Eagar T.W., Kaufman L. Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 351, issue 1-2, pp. 158-170. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01035-6.
34. Grigorovich V.K. *Periodicheskij zakon Mendeleeva i elektronnoe stroenie metallov: K 100-letiyu so dnya otkrytiya periodicheskogo zakona* [Mendeleev's Periodic Law and the Electronic Structure of Metals: On the 100th Anniversary of the Discovery of the Periodic Law], ed. by A.M. Samarin. Moscow, Nauka Publ., 1966, 287 p. (In Russian).

Original paper

X-ray diffraction studies of the growth process of thin films of high-entropy TiNbZrTaHfCu alloy in situ using synchrotron radiation

Yu.F. Ivanov[1], Yu.Kh. Akhmadeev[1], A.A. Klopotov[2], N.A. Prokopenko[1], E.A. Petrikova[1], O.V. Krysina[1], V.V. Shugurov[1], A.N. Shmakov[3], V.Yu. Lavrov[2]

[1]*Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia*

[2]*Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia*

[3]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.140

Abstract: High-entropy alloys based on refractory metals, possessing an unusual combination of physical, mechanical, tribological, electrophysical, etc. properties, can be recommended for use in various fields of industry and medicine. The aim of the work is to study the growth process of high-

entropy alloys films of the *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* system in real time by X-ray phase analysis using synchrotron radiation. Experiments on the deposition of multielement metal films were carried out on the VEIPS-1 setup developed at the Institute of high current electronics Siberian branch of the Russian academy of sciences for studying the processes of the film and coating formation on a synchrotron radiation source. The process of in situ thin film structure formation with high time resolution was studied using a synchrotron radiation source – the VEPP-3 electron storage ring, the Institute of nuclear physics, Siberian branch of the Russian academy of sciences. It is shown that the deposition of *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* plasma on a HG40 substrate is accompanied by the formation of an amorphous-crystalline state represented by phases of the composition (presumably) *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu*, *TiZr, NbZr*, and *CuTiZr*, formed at different stages of film deposition. The main phase is the *Ti-Nb-Zr-Ta-Hf-Cu* composition.
Keywords: high-entropy alloy, refractory metals, synchrotron radiation, phase composition, copper alloying.

Иванов Юрий Федорович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
Ахмадеев Юрий Халяфович – к.т.н., заведующий лабораторией плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
Клопотов Анатолий Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры Прикладной механики и материаловедения ФГБОУВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
Прокопенко Никита Андреевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
Петрикова Елизавета Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН
Крысина Ольга Васильевна – к.т.н., научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН
Шугуров Владимир Викторович – научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения РАН»
Шмаков Александр Николаевич – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова» Сибирского отделения РАН
Лавров Валентин Юрьевич – студент 2 курса магистратуры, кафедра Прикладной механики и материаловедения ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет».

Yuri F. Ivanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS
Yuri Kh. Akhmadeev – Ph. D., Head of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS
Anatoly A. Klopotov – Dr. Sc., Professor, Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building
Nikita A. Prokopenko – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS
Elizaveta A. Petrikova – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS
Olga V. Krysina – Ph. D., Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS
Vladimir V. Shugurov – Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the RAS
Alexander N. Shmakov – Dr. Sc., Chief Researcher, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the RAS
Valentin Yu. Lavrov – 2nd year graduate student, Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 28.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 53.086 *Оригинальная статья*

Применение ионных жидкостей в исследованиях микроструктуры диэлектриков методом сканирующей электронной микроскопии

А.И. Иванова, А.В. Дудиловская, О.Е. Журавлев, А.Д. Кафтанов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
Ivanova.AI@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.154

Аннотация: В настоящей статье представлены результаты исследования непроводящих биологических, кристаллических объектов, порошков, а также образцов стеклокомпозитов с помощью ионной жидкости методом сканирующей электронной микроскопии. Ионные жидкости на основе дицианамидов *N* -алкилпиридиния, изученные в работе, получены по реакции метатезиса. В качестве проводящего покрытия для диэлектриков был использован раствор ионной жидкости в ацетоне. Установлено, что применение ионных жидкостей является альтернативой методам металлического и углеродного напыления на диэлектрические образцы. Представлены электронные изображения образцов, полученные такими методами микроскопии, как режим низкого вакуума, использование металлического напыления (*Pt*) на образцы, а также исследование образцов без проводящего покрытия. Проведен сравнительный анализ результатов, полученных традиционными методами и методом нанесения на образцы ионной жидкости. Показано, что использование электропроводящих ионных жидкостей, обладающих термической и химической стабильностью, дает возможность получать электронно-микроскопические изображения с высоким разрешением, а также позволяет визуализировать топографический и композиционный контраст исследуемых диэлектрических образцов.

Ключевые слова: ионная жидкость, пробоподготовка, диэлектрические образцы, микроструктура поверхности, сканирующая электронная микроскопия

1. Введение

Современные экспериментальные методики и перспективные технологические процессы создания и изучения микро- и наноструктур, наноматериалов, устройств и систем на их основе неразрывно связаны с аналитическими методами фундаментальных и прикладных исследований. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – один из наиболее распространенных прямых исследовательских методов в современной науке: от нанотехнологий и материаловедения до биологии и физики полупроводников [1, 2]. Особенностью электронной микроскопии является то, что исследования проводятся в вакууме для предотвращения рассеяния электронного пучка газообразными молекулами в камере, что затрудняет наблюдение влагосодержащих образцов. Кроме того, поверхность образца должна быть электропроводящей для получения идеального изображения.

Исследования диэлектрических (непроводящих) образцов в сканирующем электронном микроскопе сопровождаются эмиссией электронов в вакуум, поляризацией молекул, образованием сильных приповерхностных электрических полей и потенциалов. Зарядка

© А.И. Иванова, А.В. Дудиловская, О.Е. Журавлев, А.Д. Кафтанов, 2024

поверхности может приводить к искажениям контраста изображений, дефокусировке и ошибкам при проведении количественного микроанализа. Для преодоления этих ограничений разрабатываются новые системы и методы электронной микроскопии, а также новые приемы пробоподготовки. В работе [3] представлены первые результаты наблюдения ионной жидкости с помощью сканирующего электронного микроскопа без накопления электронных зарядов. Это открытие позволило использовать ионную жидкость в качестве материала для обеспечения электропроводности диэлектрических образцов вместо углеродного или металлического покрытия.

Ионные жидкости (ИЖ) – низкотемпературные расплавы органических солей, состоящие из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Синтез ионных жидкостей включает в себя стадию формирования катиона и обмена аниона. Природа аниона влияет на следующие свойства ионных жидкостей: температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность, вязкость. Полярность, гидрофильность и гидрофобность ионных жидкостей можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион. Варьируя природой катиона и аниона, можем синтезировать ионные жидкости с заданными свойствами [4]. В итоге, ионные жидкости обладают множеством преимуществ: относительно высокой ионной проводимостью, благоприятной термической и электрохимической стабильностью, незначительным давлением паров и антистатической природой.

На сегодняшний день в научной литературе описаны более двух тысяч ИЖ, химические и физические свойства которых отличаются богатством и своеобразием. Среди них особо выделяют жидкие при комнатной температуре (ИЖКТ, RTIL – room-temperature ionic liquids) [5]. Ионные жидкости комнатной температуры являются примером новых решений для практического применения. Благодаря уникальному набору полезных свойств ионные жидкости активно используются в аналитической химии, электрохимии, химической инженерии, фармакологии, материаловедении [5-13]. Кроме того, появились научные работы по применению ИЖ в электронной микроскопии для наблюдения биологических объектов и микроорганизмов [14-18]. В этих исследованиях представлен новый протокол подготовки биологических образцов для сканирующей электронной микроскопии с использованием метода обработки ионной жидкостью при комнатной температуре. Растворы на основе ИЖ могут быть приняты в качестве альтернативы длительным и трудоемким традиционным способам подготовки для СЭМ из-за их уникальных низкопаровых и проводящих свойств. Авторами [19, 20]

изучена возможность применения в СЭМ ионных жидкостей в качестве токопроводящих покрытий для диэлектрических образцов, таких как, пьезоэлектрическая керамика, минералы, микросхемы на диэлектрических подложках. Показано, что подобные покрытия могут служить эффективным средством для предотвращения накопления электрических зарядов на непроводящих образцах, что необходимо для качественного проведения электронно-микроскопических исследований.

Целью данной работы является поиск новых путей пробоподготовки образцов для электронной микроскопии, развитие метода ИЖ для СЭМ, расширение спектра изучаемых образцов и ионных жидкостей.

2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе были синтезированы ионные жидкости на основе дицианамидов *N* -алкилпиридиния. Дицианамиды *N* -бутил- и *N* -децилпиридиния были получены по реакции метатезиса из соответствующего бромида *N* -алкилпиридиния и дицианамида серебра (см. рис. 1). Структура всех синтезированных соединений была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии.

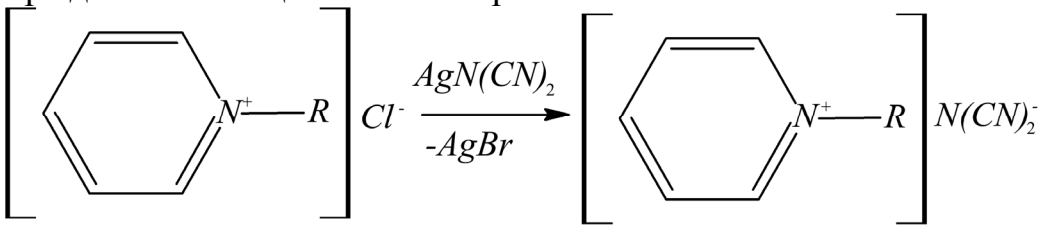


Рис. 1. Схема синтеза ИЖ, где $R: C_4H_9, C_{10}H_{21}$.

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0,01 моль бромида *N* -алкилпиридиния. Затем добавили эквимолярное количество свежеполученного и высушенного дицианамида серебра ($AgN(CN)_2$). Смесь перемешивали в течение 24 ч. на магнитной мешалке при комнатной температуре в темноте. По окончании реакции осадок был отделен, а фильтрат выпарен на роторном испарителе, высушен в вакууме в течение 48 ч. Полученные соединения жидкости при комнатной температуре имеют светло-желтый цвет, хорошо растворимы в воде и полярных органических растворителях.

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JEOL 6610LW с аналитической приставкой энергодисперсионного анализа Oxford INCA Energy 350. Визуализация объектов осуществлялась в режиме вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ, а также в режиме низкого вакуума (97 Па) при 15-25 кВ. Для создания проводящего тонкого слоя металла (Pt) на поверхности диэлектриков была использована вакуумная установка

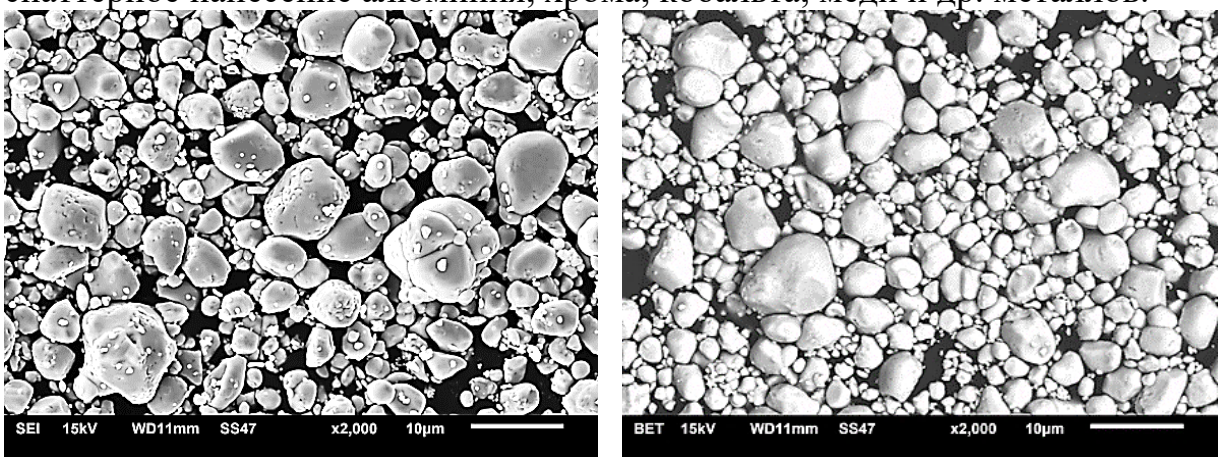
магнетронного напыления JFC-1600 (JEOL).

Объекты исследования – биологические образцы, пробы горных пород (керн), образцы сегнетокерамики, порошки диэлектрических материалов, кристаллические материалы, стекловолокно.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Поверхность образцов обрабатывали 10% раствором ионной жидкости в ацетоне, время обработки составляло 1-2 минуты, после чего образцы подвергали быстрой сушке на воздухе с испарением растворителя, затем крепили на токопроводящий скотч, чтобы обеспечить электрический контакт образца со столиком прибора, помещали в камеру микроскопа и проводили съемку микроструктуры поверхности. В ходе исследований проводился сравнительный анализ СЭМ-изображений образцов с ИЖ покрытием и металлическим напылением.

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения порошка диоксида теллура (парателлурита TeO_2), полученные с помощью напыления тонкого слоя платины (а) и нанесения ионной жидкости (б). Парателлурит – диэлектрический кристаллический материал, получаемый из расплава способом Чохральского, широко применяется в акустооптике и лазерной технике. Микроскопические исследования как самих кристаллов, так и порошка, из которого эти кристаллы выращивают, позволяют определить морфологические особенности, наличие примесей и дефектность образцов. Как правило, для визуализации в СЭМ на образцы парателлурита наносят металлические покрытия благородных металлов или проводят ион-спаттерное нанесение алюминия, хрома, кобальта, меди и др. металлов.



а б

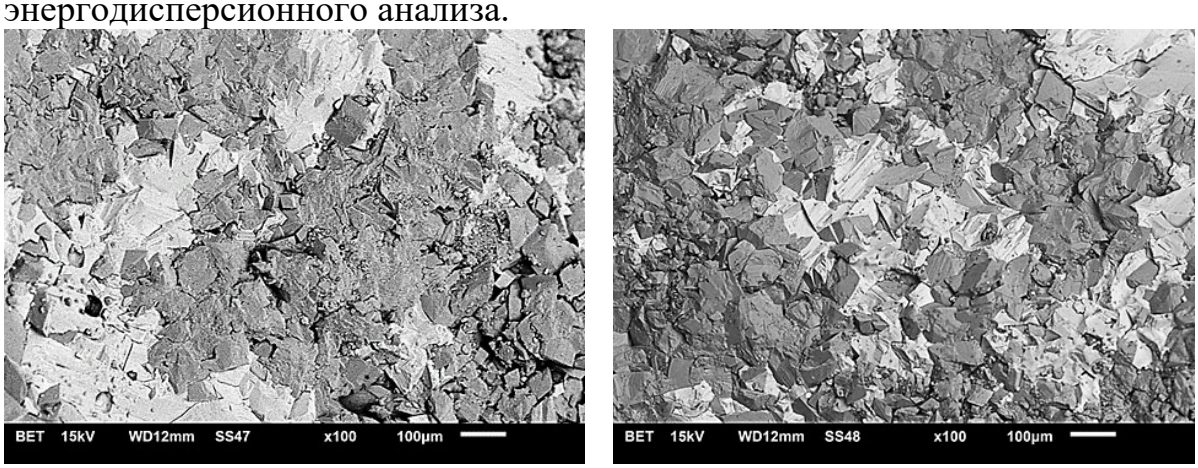
Рис. 2 СЭМ-изображение порошка парателлурита: а – с металлическим напылением, б – метод ИЖ.

Из рис. 2 хорошо видно, что СЭМ-изображения порошка диоксида теллура, обработанного электропроводной ионной жидкостью, носят

качественный и информативный характер.

Пробоподготовка сколов и изломов различных кристаллических материалов, а также объектов со сложным рельефом методом ионной жидкости дает хороший результат, сравнимый с традиционными способами обработки образцов. В случае гладких полированных поверхностей лучший результат дают меньшие концентрации ионной жидкости. Значения толщины слоя ИЖ коррелируют с толщиной единичного слоя напыляемого металла (25-35 нм), что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии.

Известно, что режим низкого вакуума в СЭМ позволяет получать качественные изображения диэлектриков без специальной подготовки в сигнале отраженных электронов, но имеет ряд ограничений: ухудшение разрешающей способности при больших увеличениях, отсутствие возможности работать в сигнале вторичных электронов, а значит, отсутствие топографического контраста. Хорошей альтернативой здесь является использование метода ИЖ, который позволяет фиксировать как топографический, так и композиционный контраст объектов, изучаемых в СЭМ. На рис. 3 представлены СЭМ-изображения образцов керна, которые имеют сложный рельеф и неоднородны по химическому составу. Как правило, в таких случаях на образцы наносят углеродное или металлическое напыление, используя дополнительное дорогостоящее оборудование. Эксперименты с применением ИЖ-покрытия демонстрируют хорошее качество изображений, а также не нарушают композиционный контраст, что является важным для проведения энергодисперсионного анализа.

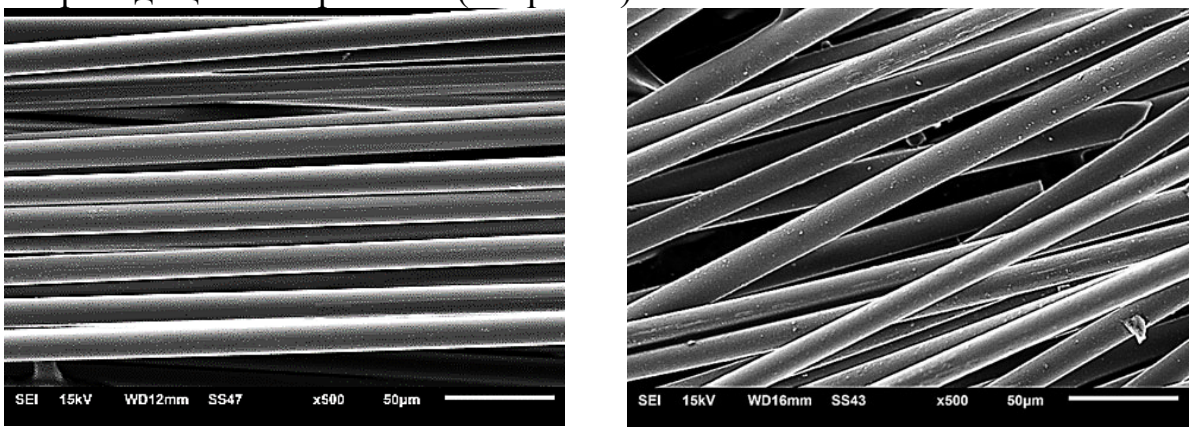


а б

Рис. 3. СЭМ-изображение керновой породы: а – режим низкого вакуума, б –метод ИЖ.

Изучение влияния агрессивных сред на стеклокомпозиты обычно сопровождается электронно-микроскопическими исследованиями микро- и наноструктуры образцов. Образцы из стеклопластика и стеклокомпозитов,

обычно быстро накапливают поверхностный статический заряд в камере микроскопа, что приводит к дефокусировке образца. СЭМ-изображения полиэфирных стеклопластиковых образцов и полиамидных фибридов демонстрируют возможность применения метода ионной жидкости для химических волокон, а также других объектов, имеющих гладкие непроводящие поверхности (см. рис. 4).



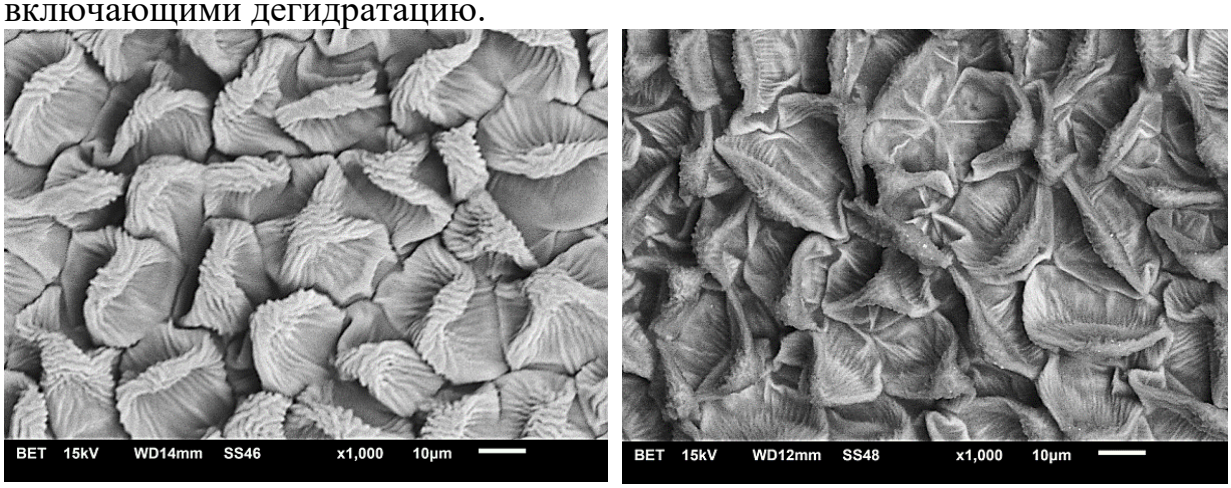
а б

Рис. 4. СЭМ-изображение волокна полигексаметилен изофталамида: а – напыление Pt, б – метод ИЖ.

Одним из главных применений ИЖ-покрытий, конечно, являются объекты биологического происхождения. Именно с этих образцов начались эксперименты по применению ИЖ в электронной микроскопии. Метод ИЖ был применен для обработки звездообразных ракушек, что позволило значительно снизить эффекты зарядки в СЭМ [3]. Авторами был использован простой метод погружения образца в ИЖ, затем избыточная жидкость удалялась, что позволяло эффективно и четко отображать особенности микроструктуры ракушки. Нами были проведены эксперименты по обработке ионной жидкостью насекомых, микроорганизмов, растительных фрагментов. В отличие от [3], пробоподготовка заключалась в нанесении раствора ИЖ в ацетоне на поверхности образцов и кратковременной сушке (1-3 мин). На рисунке 5 представлены СЭМ-изображение лепестка растения, полученные в режиме низкого вакуума (а) и с помощью метода ИЖ (б). В данном случае использование ионной жидкости дает лучший результат, выявляя тонкую структуру лепестка. Практически все биологические образцы, обработанные в ИЖ, визуализируются в электронном микроскопе в отличном качестве как в сигналах вторичных, так и отраженных электронов.

Необходимо отметить, что морфология биологических образцов при сушке может претерпевать изменения. В случае влажных объектов исследования также может быть применен метод ионной жидкости,

подобные эксперименты были проведены авторами в [16,18]. Более того, был сделан вывод, что обработка ИЖ лучше сохраняет естественную микро- и наноструктуру некоторых биоматериалов, что приводит к минимальному изменению микроморфологии исследуемых в СЭМ объектов, по сравнению с традиционными схемами подготовки, включающими дегидратацию.



а б

Рис. 5. СЭМ-изображение лепестка: а – напыление Pt, б – метод ИЖ.

4. Заключение

В статье описаны ионные жидкости на основе дицианамидов *N* - алкилпиридиния, которые позволяют уменьшить накопление зарядов на поверхности непроводящих образцов, что способствует получению качественных изображений микро- и наноструктуры поверхности диэлектрических образцов в сканирующей электронной микроскопии. В работе проведены исследования биологических материалов, образцов горных пород, функциональных материалов, таких как стекловолокно, кристаллы-диэлектрики

Экспериментальные исследования позволяют сделать вывод, что метод ИЖ является альтернативой длительным и трудоемким традиционным способам подготовки диэлектриков для СЭМ и может быть использован для визуализации непроводящих объектов без дегидратации или металлического покрытия. Применение ИЖ вместо металлических и углеродных покрытий обеспечивает сравнимое с традиционными методами подготовки образцов разрешение, топографический и композиционный контраст. Метод нанесения ионной жидкости на диэлектрики приводит к увеличению проводимости образца, работает в режимах вторичных и отраженных электронов, прост в использовании, не требует дорогостоящего оборудования, позволяет получать однородные покрытия на образцах со сложным рельефом.

Проведенные в настоящей работе эксперименты по применению

ионной жидкости в качестве токопроводящего покрытия для диэлектрических образцов, способствуют развитию новых идей и подходов в электронной микроскопии и материаловедении.

Данная работа выполнена на оборудовании научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии ЦКП Тверского государственного университета. Синтез ионной жидкости проведен в лаборатории органической химии химико-технологического факультета ТвГУ. Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Goldstein, J.I.** Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J.I Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael et al.; 4th ed. – New York: Springer, 2018. – XXIII, 550 p. DOI:10.1007/978-1-4939-6676-9.
2. **Зеер, Г.М**. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения / Г.М. Зеер, О.Ю. Фоменко, О.Н. Ледяева // Журнал Сибирского Федерального университета. Химия. – 2009. – Т. 2. – № 4. – P. 287-293.
3**. Kuwabata, S**. Observation of ionic liquid by scanning electron microscope / S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto // Chemistry Letters. – 2006. – V. 35. – I. 6. – P. 600-601. DOI: 10.1246/cl.2006.600.
4. **Выгодский, Я.С.** Синтез полимеров в ионных жидкостях / Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII. – №. 6. – С. 40-50.
5. **Плетнев, И.В.** Новые направления применения ионных жидкостей в аналитической химии. 1. Жидкостная экстракция / И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, Н.В. Шведене // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 7. – С. 483-526. DOI: 10.1134/S0044450219070077.
6. **Tiago, G.A**. Application of ionic liquids in electrochemistry – recent advances / G.A. Tiago, I.A. Matias, A.P. Ribeiro, L.M. Martins // Molecules. – 2020. – V. 25. – I. 24. – Art. no. 5812. – 27 p. DOI: 10.3390/molecules25245812.
7. **Song, M.H.** Ionic liquid-assisted cellulose coating of chitosan hydrogel beads and their application as drug carriers / M.H. Song, T.P. Pham, Y.S. Yun // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – I. 1. – Art. № 13905. – 8 p. DOI: 10.1038/s41598-020-70900-7.
8**. Lei, Z.** Introduction: Ionic liquids / Z. Lei, B. Chen, Y.M. Koo, D.R. MacFarlane // Chemical Reviews. – 2017. – V. 117. – I. 10. – P. 6633-6635. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.
9. **Singh, S.K.** Ionic liquids synthesis and applications: An overview / S.K. Singh, A.W. Savoy // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 297. – Art. № 112038. – 62 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
10. **Armand, M.** Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future / M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati // Nature Materials. – 2009. – V. 8. – I. 8. – P. 621-629. DOI: 10.1038/nmat2448.
11. **Abbott, A.P.** Why use ionic liquids for electrodeposition? / A.P. Abbott, F. Endres, D.R. Macfarlane // In book: Electrodeposition from ionic liquids. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017. – Ch. 1. – P. 1-15. DOI: 10.1002/9783527682706.ch1.
12**. Roosen, C.** Ionic liquids in biotechnology: applications and perspectives for biotransformations / C. Roosen, P. Müller, L. Greiner // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2008. – V. 81. – P. 607-614. DOI: 10.1007/s00253-008-1730-9.
13. **Chagas, L.G.** Ionic liquid-based electrolytes for sodium-ion batteries: tuning properties to enhance the electrochemical performance of manganese-based layered oxide cathode / L.G. Chagas, S. Jeong, I. Hasa, S. Passerini // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11. – I. 25. – P. 22278-22289. DOI: 10.1021/acsami.9b03813.
14. **DiCecco, L.A.** Electron microscopy imaging applications of room temperature ionic liquids in the biological field: A review / L.A. DiCecco, A. D'Elia, C. Miller, K.N. Sask, L. Soleymani, K. Grandfield // ChemBioChem. – 2021. – V. 22. – I. 15. – P. 2488-2506. DOI: 10.1002/cbic.202100041.
15**. Arimoto, S.** Development of new techniques for scanning electron microscope observation using ionic liquid / S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata // Electrochimica Acta. – 2008. – V. 53. – I. 21. – P. 6228-6234. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.001.

16. **DiCecco, L.A**. Ionic liquid treatment for efficient sample preparation of hydrated bone for scanning electron microscopy / L.A. DiCecco, A. D'Elia, C. Quenneville, L. Soleymani, K. Grandfield // Micron. – 2022. – V. 153. – Art. № 103192. – 9 p. DOI: 10.1016/j.micron.2021.103192.
17. **Asahi, Y.** Simple observation of Streptococcus mutans biofilm by scanning electron microscopy using ionic liquids / Y. Asahi, J. Miura, T. Tsuda et al. // AMB Express. – 2015. – V. 5. – Art. № 6. – 9 p. DOI: 10.1186/s13568-015-0097-4.
18. **Tsuda, T.** SEM observation of wet biological specimens pretreated with room-temperature ionic liquid / T. Tsuda, N. Nemoto, K Kawakami, E. Mochizuki et al. // ChemBioChem. – 2011. – V. 12. – I. 17. – P. 2547-2550. DOI: 10.1002/cbic.201100476.
19**. Zhuravlev, O.E.** Preparation of samples for SEM studies using an ionic liquid / O.E. Zhuravlev, A.I. Ivanova, R.M. Grechishkin // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – I. 5.– P. 904-907. DOI: 10.1134/S1027451015050213.
20. Пат. 2557179 Российская Федерация, **МПК G01N 1/28, H01J 37/256, C23C 26/00.** Способ подготовки диэлектрического образца для исследования на растровом электронном микроскопе / Журавлев О.Е., Иванова А.И., Гречишкин Р.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2014107757/02, заявл. 28.02.2014; опубл. 20.07.2015, Бюл. № 20. – 6 с.

References:

1. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis,* 4th ed.. New York, Springer, 2018. XXIII, 550 p. DOI.:10.1007/978-1-4939-6676-9.
2. Zeer G.M., Fomenko O.Yu., Ledyaeva O.N. Primenenie skaniruyushchej elektronnoj mikroskopii v reshenii aktual'nykh problem materialovedeniya [Application of scanning electron microscopy in material science], *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Khimiya*, *[Journal of the Siberian Federal University. Chemistry],* 2009, vol. 2, issue 4, pp. 287-293. (In Russian).
3. Kuwabata S., Kongkanand A., Oyamatsu D., Torimoto T. Observation of ionic liquid by scanning electron microscope, *Chemistry Letters*, 2006, vol. 35, issue 6, pp. 600-601. DOI: 10.1246/cl.2006.600.
4. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. Sintez polimerov v ionnykh zhidkostyakh [Synthesis of polymers in ionic liquids], *Rossijskij khimicheskij zhurnal, [Russian Chemical Journal],* 2004, vol. XLVIII, no. 6, pp. 40-50. (In Russian).
5. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Shvedene N.V. New directions in using ionic liquids in analytical chemistry. 1: Liquid–liquid extraction, *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, issue 7, pp. 625-658. DOI: 10.1134/S1061934819070062.
6. Tiago G.A., Matias I.A., Ribeiro A.P., Martins L.M. Application of ionic liquids in electrochemistry recent advances, *Molecules*, 2020, vol. 25, issue 24, art. no. 5812, 27 p. DOI: 10.3390/molecules25245812.
7. Song M.H., Pham T.P.T., Yun Y.S. Ionic liquid-assisted cellulose coating of chitosan hydrogel beads and their application as drug carriers, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, issue 1, art. no. 13905, 8 p. DOI: 10.1038/s41598-020-70900-7.
8. Lei Z., Chen B., Koo Y.M., MacFarlane D.R. Introduction: Ionic liquids*, Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, issue 10, pp. 6633-6635. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.
9. Sing S.K., Savoy A.W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *Journal of Molecular Liquids.* 2020, vol. 297, art. no. 112038, 62 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
10. Armand M., Endres, F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Materials*, 2009, vol. 8, issue 8, pp. 621-629. DOI:10.1038/nmat2448.
11. Abbott A.P., Endres F., Macfarlane D.R. Why use ionic liquids for electrodeposition?, *Electrodeposition from ionic liquids.* Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017, pp. 1-15. DOI: 10.1002/9783527682706.ch1.
12. Roosen C., Müller P., Greiner L. Ionic liquids in biotechnology: applications and perspectives for biotransformations, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, vol. 81, pp. 607-614. DOI: 10.1007/s00253-008-1730-9.
13. Chagas L.G., Jeong S., Hasa I., Passerini S. Ionic liquid-based electrolytes for sodium-ion batteries: tuning properties to enhance the electrochemical performance of manganese-based layered oxide cathode, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, issue 25, pp. 22278-22289. DOI: 10.1021/acsami.9b03813.
14. DiCecco L.A., D'Elia A., Miller C., Sask K.N. et al. Electron microscopy imaging applications of room temperature ionic liquids in the biological field: A review, *ChemBioChem*, 2021, vol. 22, issue 15, pp. 2488-2506. DOI: 10.1002/cbic.202100041.
15**.** Arimoto S., Sugimura M., Kageyama H., Torimoto T., Kuwabata S. Development of new techniques for scanning electron microscope observation using ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, issue 21,

pp. 6228-6234. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.001.
16 DiCecco L.A., D'Elia A., Quenneville C., Soleymani L., Grandfield K. Ionic liquid treatment for efficient sample preparation of hydrated bone for scanning electron microscopy, *Micron*, 2022, vol. 153, art. no. 103192, 9 p. DOI: 10.1016/j.micron.2021.103192.
17. Asahi Y., Miura J., Tsuda T. et al. Simple observation of Streptococcus mutans biofilm by scanning electron microscopy using ionic liquids, *AMB Express*, 2015, vol. 5, art. no. 6, 9 p. DOI: 10.1186/s13568-015-0097-4.
18. Tsuda T., Nemoto N., Kawakami K., Mochizuki E. et al. SEM Observation of wet biological specimens pretreated with room-temperature ionic liquid, *ChemBioChem,* 2011, vol. 12, issue 17, pp. 2547-2550. DOI: 10.1002/cbic.201100476.
19. Zhuravlev O.E., Ivanova A.I., Grechishkin R.M. Preparation of samples for SEM studies using an ionic liquid, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, vol. 9, issue 5, pp. 904-907. DOI: 10.1134/S1027451015050213.
20. Zhuravlev O.E., Ivanova A.I., Grechishkin R.M. *Sposob podgotovki dielektricheskogo obraztsa dlya issledovaniya na rastrovom elektronnom mikroskope* [A method for preparing a dielectric sample for examination on a scanning electron microscope]. Patent RF, no. 2557179, 2015. (In Russian).

Original paper

Application of ionic liquids in scanning electron microscopy studies of dielectric microstructure

A.I. Ivanova, A.V. Dudilovskaya, O.E. Zhuravlev, A.D. Kaftanov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.154

Abstract: This article presents the results of studying non-conducting biological, crystalline objects, powders, and glass composite samples using an ionic liquid by scanning electron microscopy. Ionic liquids based on alkylpyridinium dicyanamides studied in the work were obtained by a metathesis reaction. A solution of ionic liquid in acetone was used as a conductive coating for dielectrics. It was found that the use of ionic liquid is an alternative to the methods of metal and carbon sputtering on dielectric samples. Scanning electron microscopy images of samples obtained by such microscopy methods as low vacuum mode, the use of metal sputtering (*Pt*) on samples, and a study of samples without a conductive coating are presented. A comparative analysis of the results obtained by traditional methods and the method of applying ionic liquid to samples is carried out. It is shown that the use of electrically conductive ionic liquids with the thermal and chemical stability makes it possible to obtain high-resolution electron microscopic images and also allows visualization of the topographic and compositional contrast of the studied dielectric samples.

Keywords: ionic liquid, sample preparation, dielectric samples, surface microstructure, scanning electron microscopy

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Дудиловская Александра Валерьевна – студентка 4 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Журавлев Олег Евгеньевич – к.х.н., доцент кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Кафтанов Арсений Дмитриевич – аспирант 4 года обучения, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University
Aleksandra V. Dudilovskaya – 4th year student, Physical-Technical Faculty, Tver State University
Oleg E. Zhuravlev – Ph. D., Docent Organic Chemistry Department, Tver State University
Arseniy D. Kaphtanov – 4th year postgraduate student, Chemical-Technological Faculty, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 04.10.24; принята/accepted: 06.10.2024.

УДК 537.9 *Краткое сообщение*

Термоэдс магниторезистивных композитов на основе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$

Ю.В. Кабиров[1], А.А. Утоплов[1], Н.В. Лянгузов[1], Е.Н. Сидоренко[1], Н.В. Пруцакова[2], Е.В. Чебанова[2]

[1]ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

344006, Россия, Ростовская область, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42

[2]ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

344000, Россия, Ростовская область, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

shpilevay@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.164

Аннотация: В работе проведены исследования зависимости магниторезистивности и коэффициента Зеебека композитного магниторезистивного состава вблизи порога перколяции 80%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/20%GeO_2, от напряженности постоянного магнитного поля до 3,8 кЭ и температуры в диапазоне от 25°С до 150°С. Образцы 80%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/20%GeO_2 имеют *p*-тип проводимости, положительный знак коэффициента Зеебека и диэлектрический характер изменения электрического сопротивления от температуры. Энергия активации таких составов около 0,35 эВ. Магниторезистивность такого состава уменьшается с увеличением разности температур горячего и холодного краев и исчезает в области температур фазового перехода 90°С. Установлено, что в постоянном внешнем магнитном поле напряженностью 3,8 кЭ наблюдается уменьшение коэффициента Зеебека составов 80%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/20%GeO_2 на 11% при разности температур 10 К. Зависимость коэффициента Зеебека от магнитного поля с увеличением температуры горячего края уменьшается и также исчезает в области температур 90°С, что связано с фазовым переходом ферромагнетик-парамагнетик манганита лантана $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ и подавлением спин-зависимого туннелирования электронов.

Ключевые слова: коэффициент Зеебека, магниторезистивный композит, постоянное магнитное поле, манганит лантана-стронция, перколяция.

1. Введение

Керамические композитные материалы типа ферромагнетик/неферромагнетик, синтезированные вблизи порога перколяции, могут проявлять магниторезистивность (МР) – изменение электрического сопротивления во внешнем постоянном магнитном поле. Магниторезистивность таких неупорядоченных материалов, состоящих из поликристаллического компонента – ферромагнетика, например, манганит лантана-стронция $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ($LSMO$) и второго компонента в состоянии, близком к аморфному – расплава оксида германия, GeO_2, связана со спин-зависимым межгранульным туннелированием электронов в постоянном магнитном поле [1-3]. Важно отметить изотропность магниторезистивного эффекта в таких составах.

С другой стороны, в полупроводящих средах и неупорядоченных материалах при разности температур двух сторон образца наблюдается термоэлектрический эффект [4, 5]. Появление термоэдс в неупорядоченных материалах обычно связывают с диффузией электронов

© Ю.В. Кабиров, А.А. Утоплов, Н.В. Лянгузов, Е.Н. Сидоренко, Н.В. Пруцакова, Е.В. Чебанова, 2024

от горячего края к холодному, а также с фононным увлечением электронов [4, 5]. Следует отметить, что во многих работах исследуется термоэдс твердых растворов манганитов в ферромагнитной фазе, особенно вблизи фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик (ФМ-ПМ) и при высокой температуре [6-9]. Композитные составы $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$, синтезированные вблизи порога перколяции, проявляют значительную туннельную магниторезистивность. Об этом свидетельствует тот факт, что наивысшие величины МР проявляются именно вблизи порога протекания. Скорее всего, при комнатной температуре, вдали от фазового перехода ФМ-ПМ, который наблюдается при 360 К для $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) не проявляется и его учет не является необходимым, в отличие от мнения авторов работы [10].

Композитные составы, проявляющие туннельную магниторезистивность, представляют интерес для нового направления – так называемой термоспинтроники. В ферромагнетике при рассеянии спин-поляризованных электронов наблюдаются такие эффекты, как спиновый эффект Зеебека и Холла, в том числе и обратный спиновый эффект Холла [11-14]. Эти явления обсуждаются в научной литературе, и, по-видимому, решающую роль в таких кинетических эффектах при движении носителей заряда имеет их спиновая поляризация. В статье [6] показано резкое возрастание величин удельного коэффициента Зеебека (S) вблизи фазового (120 К) перехода одного из манганитов $Nd_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$ – до 1042 мкВ/(К×см^3) и зависимость S от объема образца. Авторы связывают гигантскую величину S с суммарным вкладом примесных ферронов. В работах [7, 8] отслеживается смена знака S в манганитах $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ ($x = 0{,}2;\ 0{,}3$), $La_{(1-x)}A_xMnO_3$ ($A = Sr$, Ba, Pb, Ca) вблизи фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик.

Выше перехода ФМ-ПМ в манганите $La_{(1-x)}Ba_xMnO_3$ $(0{,}02 < x < 0{,}35)$ отмечается отрицательный знак коэффициента Зеебека, связанный, вероятно, с электронным типом проводимости [9]. Зависимости коэффициента Зеебека от температуры связываются при этом с существованием поляронов и магнонов в этих сильно коррелированных электронных системах. Целью нашей работы является установление возможности управления величиной коэффициента Зеебека и влияния фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик в *LSMO* в составе композита $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$ на температурные зависимости термоэдс и электрического сопротивления.

2. Методика эксперимента и описание результатов

Композиты $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$ (% масс.) приготовлены по

технологии работы [3]. Там же представлена полевая зависимость магниторезистивности (МР) этого состава. Магниторезистивность МР композитов рассчитывалась по формуле:

$$MP = \Delta R / R(H), \quad (1)$$

где $\Delta R = R(H) - R(0)$, $R(H)$ – сопротивление образца в постоянном магнитном поле, $R(0)$ – сопротивление образца без постоянного магнитного поля. Композиты имеют цилиндрическую форму диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Электроды наненсены методом вжигания серебра с помощью реакции восстановления нитрата серебра при температуре 550°С. Методика измерений технически описана в нашей работе [10], с тем отличием, что вся установка помещена в постоянное магнитное поле электромагнита. Температурная зависимость магниторезистивности состава $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$ показана на рис. 1. При этом по оси $< x >$ отложена разность температур между холодным и горячим краями образца. Температура холодного края t_0 = 30°С.

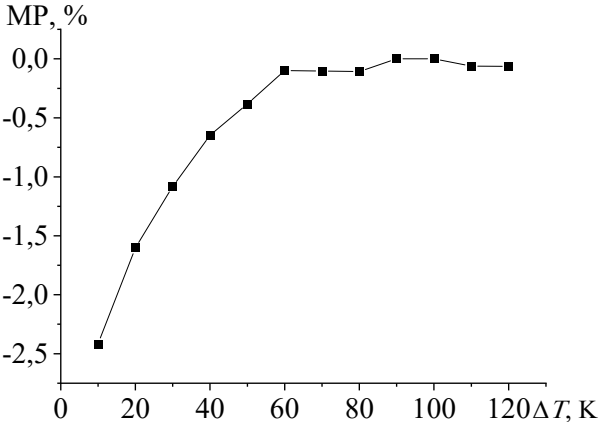


Рис. 1. Зависимость магниторезистивности композита $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$ от разности температур между горячим и холодным краями образца в постоянном магнитном поле 3,8 кЭ.

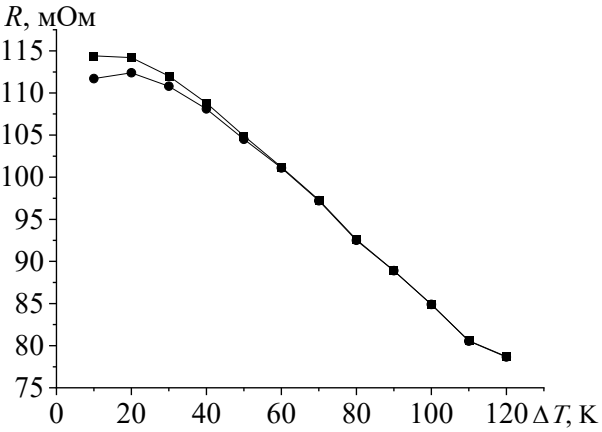


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления композита $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$ от разности температур горячего и холодного края, ● – в постоянном магнитном поле 3,8 кЭ, ■ – без внешнего магнитного поля.

После фазового перехода вблизи 90°C магниторезистивность, наблюдаемая в ферромагнитной фазе *LSMO* состава $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$, исчезает. Это связано с исчезновением возможности спин-зависимого туннелирования носителей заряда после фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик.

На рис. 2 представлена зависимость электрического сопротивления образца от разности температур горячего и холодного краев. Характер поведения термоэдс во внешнем магнитном поле и без него в зависимости от разности температур показан на рис. 3.

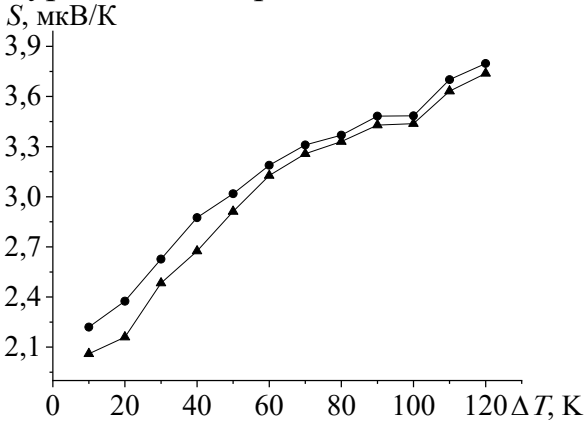


Рис. 3. Зависимость коэффициента Зеебека от разности температур для состава $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$ во внешнем постоянном магнитном поле (●) и без него (▲).

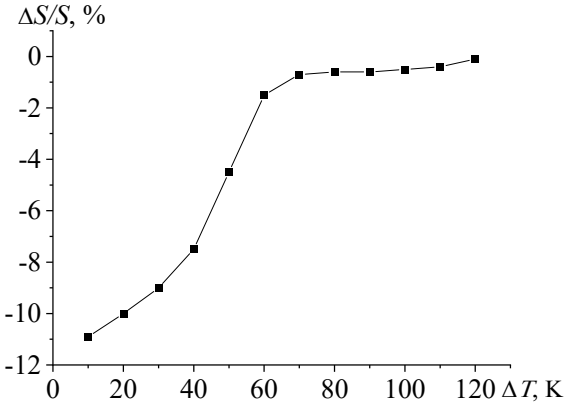


Рис. 4. Зависимость относительного коэффициента Зеебека, или магнитотермоэдс, от разности температур для состава $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$.

Следует отметить отсутствие особенностей зависимости S от разницы температур, в отличие от работ [7, 8]. Это связано с тем, что в наших составах в эффекте магниторезистивности участвуют лишь поляризованные по спину электроны в ферромагнитной фазе *LSMO*. Уменьшение коэффициента Зеебека в постоянном магнитном поле связано с уменьшением электрического сопротивления, а значит с увеличением плотности носителей заряда. Как видно из зависимости относительного изменения коэффициента Зеебека $\Delta S / S$ от разности температур на образце (по терминологии работы [6] – магнитотермоэдс), уменьшение $\Delta S / S$ с

ростом температуры происходит достаточно плавно, см. рис. 4, как и изменение сопротивления образцов, см. рис. 2, что характеризует переход в парамагнитную фазу *LSMO* как фазовый переход второго рода, с наличием фазы Гриффитса, то есть выше температуры Кюри в манганите имеются неупорядоченные ферромагнитные кластеры [15, 16].

На плавность изменений этих характеристик, вероятно, влияет и разброс размеров кристаллитов *LSMO* в композите [3].

Зависимость $\Delta S / S$ от разницы температур (до фазового перехода) можно описать эмпирической формулой (2):

$$\frac{\Delta S}{S} = k_0 \times \left(t_1 - t_0\right)^3 - b\,, \qquad (2)$$

где t_1 и t_0 – температуры горячего и холодного краев соответственно, k_0 и b – нормировочные константы, равные соответственно $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ и 13.

3. Заключение

Таким образом, в магниторезистивных образцах стеклокомпозитов $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\%GeO_2$, синтезированных вблизи порога перколяции, установлена зависимость термоэдс от температуры (до и после фазового перехода ФМ-ПМ), и от наличия постоянного магнитного поля. Относительное изменение коэффициента Зеебека (магнитотермоэдс) от разности температур горячего и холодного краев достигает 11% в магнитном поле 3,8 кЭ. Спин-зависимое туннелирование в магнитном поле влияет на величину коэффициента Зеебека и дает возможность для его управления до температуры фазового перехода *LSMO* ферромагнетик-парамагнетик.

Библиографический список:

1. **Гриднев, С.А.** Нелинейные явления в нано - и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. – М.: Бином, 2012. – 352 с.

2. **Волков, Н.В.** Магнитные туннельные структуры на основе манганитов / Н.В. Волков // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182. – Вып. 3. – С. 263-285. DOI: 10.3367/UFNr.0182.201203b.0263.

3. **Кабиров, Ю.В.** Отрицательная магниторезистивность композитной керамики $(1\text{-}x)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/x(GeO_2, Li_4P_2O_7)$ / Ю.В. Кабиров, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов и др. // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – Вып. 6. – С. 1-5.

4. **Иоффе, А.Ф.** Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – М.: – Л. АН СССР, 1956. – 104 с.

5. **Гриднев, С.А.** Перспективные термоэлектрические материалы / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.С. Шуваев // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 1-2 (118). – С. 117-125.

6. **Королёва, Л.И.** Связь гигантских термоэдс, магнитотермоэдс, магнитосопротивления и намагниченности с магнитнопримесными состояниями в $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ и $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ манганитах / Л.И. Королёва, И.К. Баташев, А.С. Морозов и др. // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – Вып. 2. – С. 228-233. DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45413.2358.

7. **Salazar, D.D.** Thermopower and electrical resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.2, 0.3): effect of nanostructure on small polaron transport / D. Salazar, D. Arias, O.J. Dura et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 583. – P. 141-144. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.106.

8. **Mandal, P.** Temperature and doping dependence of the thermopower in $LaMnO_3$ / P. Mandal // Physical

Review B. – 2000. – V. 61. – I. 21. – P. 14675-14680. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14675.
9. **Kozhevnikov, V.L.** High-temperature thermopower and conductivity of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.35$) / V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, E.B. Mitberg et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 172. – I. 1. – P. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00050-1.
10. **Kabirov, Yu.V.** Termoelectric properties of $CuO\text{-}LiCoO_2\text{-}La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ composition materials / Yu.V. Kabirov, M.V. Belokobylsky, V.R. Popov et al. // Письма о материалах. – 2023. – Т. 13. – № 2. – С. 153-157. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-153-157.
11. **Васильев, А.В.** Оценка туннельного магнитосопротивления в композитах манганит - ПММА / А.В. Васильев, А.А. Елисеев, Е.О. Анохин, Л.А. Трусов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 39-45.
12. **Wu, B.W.** Longitudinal spin Seebeck effect in a half-metallic $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ film / B.W. Wu, G.Y. Luo, J.G. Lin, S.Y. Huang // Physical Review B. – 2017. – V. 96. – I. 6. – P. 060402-1-060402-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.060402.
13. **Uchida, K.** Observation of the spin Seebeck effect / K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii et al. // Nature. – 2008. – V. 455. – P. 778-781. DOI: 10.1038/nature07321.
14. **Saitoh, E**. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect / E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, G. Tatara // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – I. 18. – P. 182509-1-182509-3. DOI: 10.1063/1.2199473.
15. **Ritsmann, U.** Magnetic field control of the spin Seebeck effect / U. Ritzmann, D. Hinzke, A. Kehlberger et al. // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – I. 17. – P. 174411-1-174411-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.174411.
16. **Самошкина, Ю.Э.** Определение области существования фазы, подобной фазе Гриффитса, в пленках $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$/YSZ / Ю.Э. Самошкина, М.В. Рауцкий, Е.А. Степанова и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – Т. 152. – Вып. 6. – С. 1279-1285. DOI: 10.7868/S0044451017120136.

References:

1. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stogney O.V. *Nelinejnye yavleniya v nano - i mikrogeterogennykh sistemakh* [Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems]. Moscow, Binom Publ., 2012, 352 p. (In Russian).
2. Volkov N.V. Spintronics: manganite-based magnetic tunnel structures, *Physics-Uspekhi*, 2012, vol. 55, no. 3, pp. 250-269. DOI: 10.3367/UFNr.0182.201203b.0263. (In Russian).
3. Kabirov Yu.V., Bogatin A.S., Lyanguzov N.V. et al. Negative magnetoresistance of composite ceramics $(1\text{-}x)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/x(GeO_2, Li_4P_2O_7)$, *Technical Physics Letters,* 2016, vol. 42, issue 3, pp. 278-279. DOI: 10.1134/S1063785016030214.
4. Ioffe A.F. *Poluprovodnikovye termoelementy* [*Semiconductor thermoelements*]. Moscow, Leningrad,. Academy of Sciences of the USSR Publ., 1956, 104 p. (In Russian).
5. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Shuvaev A.S. Perspektivnye termoelektricheskie materialy [Promising thermoelectric materials] *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [*Alternative Energy and Ecology*], 2013, no. 1-2 (118), pp. 117-125. (In Russian).
6. Koroleva L.I., Batashev I.K., Morozov A.S. et al. Relation of giant thermo-EMF, magnetothermo-EMF, magnetoresistance, and magnetization to magnetic impurity states in manganites $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ and $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, *Technical Physics*, 2018, vol. 88, issue 2, pp. 228-233. DOI: 10.1134/S1063784218020202.
7. Salazar D., Arias D., Dura O.J. et al. Thermopower and electrical resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.2, 0.3): effect of nanostructure on small polaron transport, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 583, pp. 141-144. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.106.
8. Mandal P. Temperature and doping dependence of the thermopower in $LaMnO_3$, *Physical Review B*, 2000, vol. 61, issue 21, pp. 14675-14680. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14675.
9. Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Mitberg E.B et al. High-temperature thermopower and conductivity of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.35$), *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, vol. 172, issue 1, pp. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00050-1.
10. Kabirov Yu.V., Belokobylsky M.V., Popov V.R. et al. Termoelectric properties of $CuO\text{-}LiCoO_2\text{-}La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, *Letters on Materials*, 2023, vol. 1, no. 2, pp. 153-157. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-153-157.
11. Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Anokhin E.O., Trusov L.A. Otsenka tunnel'nogo magnitosoprotivleniya v kompozitakh manganit - PMMA [The evaluation of the tunneling magnetoresistance manganite - PMMA composites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2013, issue 5, pp. 39-45. (In Russian).

12. Wu B.W., Luo G.Y., Lin J.G., Huang S.Y. Longitudinal spin Seebeck effect in a half-metallic $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ film, *Physical Review B*, 2017, vol. 96, issue 6, pp 060402-1-060402-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.060402.
13. Uchida K., Takahashi S., Harii K. et al. Observation of the spin Seebeck effect, *Nature*, 2008, vol. 455, pp. 778-781. DOI: 10.1038/nature07321.
14. Saitoh E., Ueda M., Miyajima H., Tatara G. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect, *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, issue 18, pp. 182509-1-182509-3. DOI: 10.1063/1.2199473.
15. Ritzmann U., Hinzke D., Kehlberger A. et al. Magnetic field control of the spin Seebeck effect, *Physical Review B*, 2015, vol. 92, issue 17, pp. 174411-1-174411-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.174411.
16. Samoshkina Y.E., Rautskii M.V., Stepanovaet E.A. al. Determination of the existence region of a Griffith-like phase in $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$/YSZ films, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2017, vol. 125, issue 6, pp. 1090-1095. DOI: 10.1134/S106377611712007X.

Short Communication

Thermopower of magnetoresistive composites based on $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$

Yu.V. Kabirov[1], A.A. Utoplov[1], N.V. Lyanguzov[1], E.N. Sidorenko[1], N.V. Prutsakova[2], E.V. Chebanova[2]

[1]*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
[2]*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.164

Abstract: The paper studies the dependence of the magnetoresistance and Seebeck coefficient of the composite magnetoresistive composition near the percolation threshold of 80%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/20%GeO_2 on the constant magnetic field strength up to 3,8 kOe and temperature in the range from 25°C to 150°C. The 80%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/20%GeO_2 samples have the *p*-type conductivity, ~~a~~ the positive sign of the Seebeck coefficient and a dielectric character of the change in the electrical resistance with temperature. The activation energy of such compositions is of about 0,35 eV. The magnetoresistance of such a composition decreases with an increase in the temperature difference between the hot and cold edges and disappears in the region of the phase transition temperatures of 90°C. It was found that in a constant external magnetic field of 3,8 kOe, a decrease in the Seebeck coefficient of the 80%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/20%GeO_2 compositions by 11% is observed at a temperature difference of 10 K. The dependence of the Seebeck coefficient on the magnetic field decreases with an increase in the hot edge temperature and also disappears in the temperature range of 90°C, which is associated with the ferromagnetic-paramagnetic phase transition of lanthanum manganite $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ and the suppression of spin-dependent electron tunneling.

Keywords: *Seebeck coefficient, magnetoresistive composite, constant magnetic field, lanthanum-strontium manganite, percolation.*

Кабиров Юрий Вагизович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Утоплов Андрей Александрович – студент 1 курса магистратуры физического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Лянгузов Николай Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры «Нанотехнология» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Сидоренко Евгений Никифорович – к.ф.-м.н., доцент кафедры «Радиофизика» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Пруцакова Наталья Викторовна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»
Чебанова Елена Владимировна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Yuri V. Kabirov – Dr. Sc., Professor, Department of General Physics, Southern Federal University
Andrey A. Utoplov – 1st year graduate student, Department of Physics, Southern Federal University
Nikolai V. Lyanguzov – Ph. D., Docent, Nanotechnology Department, Southern Federal University
Evgeniy N. Sidorenko – Ph. D., Docent, Radiophysics Department, Southern Federal University
Natalia V. Prutsakova – Ph. D., Docent, Physics Department, Don State Technical University
Elena V. Chebanova – Ph. D., Docent, Physics Department, Don State Technical University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 30.09.2024.

УДК 548.57 *Оригинальная статья*

Особенности динамического пироэлектрического отклика и локальная доменная структура в кристаллах PZN-PT

И.Л. Кислова[1], Д.А. Киселев[2], А.Л. Холкин[3,4], А.В. Солнышкин[1], О.А. Мухин[1], Г.Г. Колков[1]

[1]ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская обл., Тверь, Садовый пер., 35
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1
[3]Департамент физики, Институт материаловедения Авейру
3810-193, Португалия, Авейру, Кампус университета Сантьяго
[4]Институт физики твердого тела, Латвийский университет
LV-1063, Латвия, Рига, ул. Кенгарага, 8
inkis@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.171

Аннотация: В работе проведено исследование распределения поляризации по объему кристаллов $(1\text{-}x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3\text{-}xPbTiO_3$ направлений [001] и [111] методом динамического пироэлектрического отклика. Установлено, что величина пироэлектрического коэффициента у образцов обоих направлений одинакова. Доменная структура исследуемых кристаллов визуализирована методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Показано, что на поверхности у исходных монокристаллов указанных направлений существует мелкоразмерная от 50 до 500 нм лабиринтоподобная доменная структура, свойственная сегнетоэлектрикам-релаксорам. На глубине 50 мкм от поверхности кристаллов наблюдается более крупная доменная структура с характерным размером доменов микронного масштаба. Для определения средней толщины слоя с неоднородным распределением поляризации была использована теоретическая модель, которая аналитически описывает возможности динамического пироэлектрического метода для исследования приповерхностного слоя сегнетоэлектрических материалов. Проведенные теоретические расчеты показали, что данный метод позволяет получать точные данные о толщине слоя и его состоянии поляризации. Экспериментально установлено, что в монокристалле $0{,}955Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3\text{-}0{,}045PbTiO_3$ направления [001] вторичный пироэлектрический эффект вносит вклад в общий пироэлектрический отклик гораздо больше, чем для направления [111] из-за большой величины пьезоэлектрического коэффициента.

Ключевые слова: релаксоры, пироэлектрический эффект, поляризация, силовая микроскопия пьезоотклика, доменная структура.

1. Введение

Разупорядоченные перовскитоподобные соединения с размытым фазовым переходом – релаксоры – давно являются объектом пристального внимания и представляют немалый интерес с точки зрения фундаментальной науки, а также благодаря тому, что многие из них обладают уникальными физическими свойствами и вследствие этого являются перспективными технологическими материалами [1-5]. Монокристаллы на основе $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - xPbTiO_3$ $(PZN-PT)$ со

© И.Л. Кислова, Д.А. Киселев, А.Л. Холкин, А.В. Солнышкин, О.А. Мухин, Г.Г. Колков, 2024

структурой перовскита относятся к классу релаксорных сегнетоэлектриков.

Наибольший практический интерес представляют монокристаллы, ориентированные вдоль направлений с ориентацией [001] и [111]. Образцы с ориентацией [001] обладают наиболее ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами [3]. Исследованию диэлектрических свойств монокристаллов $PZN-PT$ посвящено достаточно большое число работ, наибольший интерес из которых представляют, к примеру, работы авторов [4-12].

2. Постановка задачи

Несомненный интерес представляет исследование пироэлектрического отклика кристалла $PZN-PT$, регистрируемого динамическим откликом, на воздействие модулированных тепловых потоков, поскольку именно такое исследование может дать информацию о характере распределения поляризации в кристалле.

Целью данной работы являлся анализ пироэлектрического отклика в монокристаллах $0,955PZN-0,045PT$ (или $PZN-4,5PT$) и выявление его закономерностей, связанных с локальными особенностями доменной структуры.

3. Образцы и методы исследования

Кристаллы $PZN-PT$ выращивались методом кристаллизации из расплава. В этом процессе использовалось оксидное сырье высокой чистоты Pb_3O_4, ZnO, Nb_2O_5 и TiO_2 в соответствии с желаемым молярным соотношением, но с избытком Pb_3O_4. Смешанные порошки загружали в платиновый тигель, который герметизируют для минимизации потерь оксида свинца при нагреве вследствие его высокой испаряемости. Процесс кристаллизации происходил при медленном охлаждении (1-5°C/ч) после выдерживания расплава при температуре (1100-1200°C) в течение нескольких часов.

В качестве объектов исследования использованы монокристаллические плоскопараллельные пластины $PZN-4,5PT$, ориентированные вдоль направления [001] и [111]. Толщина пластин составила 1,2 мм. Для исследования электрофизических свойств на противоположные поверхности пластин наносились электроды с использованием серебряной пасты.

Пироэлектрический эффект исследован динамическим методом с использованием модуляции теплового потока импульсами прямоугольной формы. В качестве источника облучения использовался лазер с длиной

волны излучения, равной 980 нм, и мощностью $W_0 = 220$ мВт.

Локальная доменная структура в приповерхностной области образцов исследована методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе PicoScan (Agilent, США) с использованием кантилеверов марки NCHR (Nanoworld, Швейцария).

4. Результаты и их обсуждение

В исходном состоянии образцы кристалла $PZN-4,5PT$ не обнаруживали пироэлектрический отклик. Это свидетельствует о том, что образцы, не подвергавшиеся внешнему воздействию, не обладали макроскопической поляризацией ввиду их полидоменности. После воздействия электрическим полем, напряженность которого значительно превышает коэрцитивное, появлялось устойчивое поляризованное состояния, что привело к возникновению ярко выраженного пироэлектрического отклика. На рис.1 приведены формы пироэлектрических откликов, полученных при различных частотах модуляции теплового потока для среза (111).

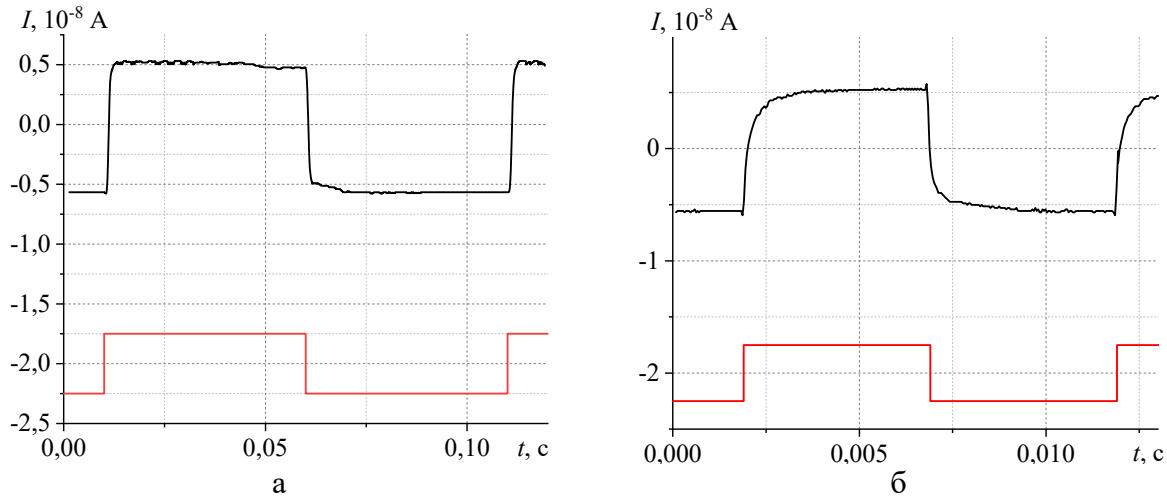
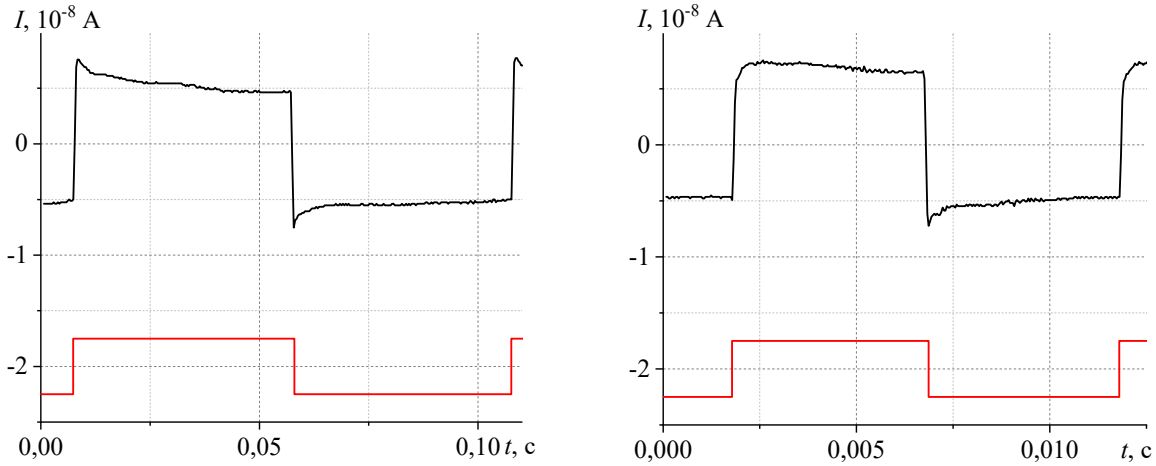


Рис. 1. Кинетика пироэлектрического тока (верхние кривые) образца кристалла $PZN-4,5PT$ среза (111) при воздействии модулированного теплового потока с частотами модуляции 10 Гц (а) и 100 Гц (б). Нижние кривые на рисунках – сигнал, воспроизводящий форму теплового потока. Температура измерений комнатная.

Как видно из представленных на рис. 1 осциллограмм, форма пироэлектрического сигнала является нарастающей как в начальный момент воздействия теплового потока, так и по его окончании, т.е. характеризуется не прямоугольной формой, а сглаженной с монотонным нарастанием. Особо ярко это проявляется на частотах 100 Гц (см. рис. 1 б) и выше. Это может свидетельствовать о том, что вблизи поверхности существует слой с сильно неоднородным распределением поляризации.

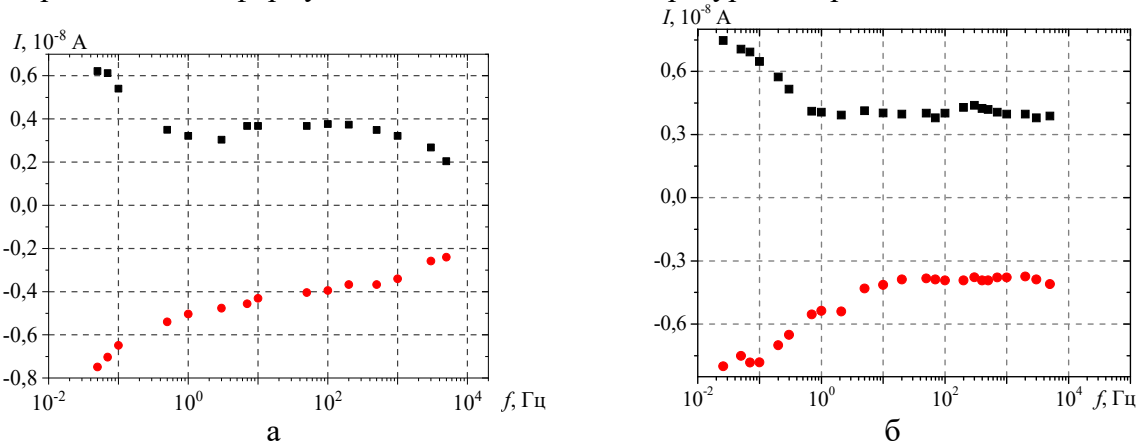
Пироэлектрическая активность этого слоя намного меньше пироэлектрической активности основного объема образца. В этом слое макроскопическая поляризация уменьшается с приближением к поверхности. Если бы поляризация была однородной, то форма сигнала воспроизводила бы форму теплового потока, а именно: была бы прямоугольной. Необходимо отметить, что описанное выше поведение пироэлектрического отклика в целом характерно и для противоположной поверхности образца.

На рис. 2 приведены формы пироэлектрических откликов, полученных при различных частотах модуляции теплового потока для образца среза (001).



а б

Рис. 2. Кинетика пироэлектрического тока (верхние кривые) образца кристалла $PZN-4,5PT$ среза (001) при воздействии модулированного теплового потока с частотами модуляции 10 Гц (а) и 100 Гц (б). Нижние кривые на рисунках – сигнал, воспроизводящий форму теплового потока. Температура измерений комнатная.



а б

Рис. 3. Зависимость амплитудного значения пироэлектрического отклика монокристаллической пластины $PZN-4,5PT$ среза (111) (а) и (001) (б).

Необходимо отметить, что на низких частотах модуляции форма сигнала является спадающей. Однако, на всех частотах модуляции

пироэлектрический отклик имеет ярко выраженный начальный выброс пиротока. Наличие данного сигнала может свидетельствовать о том, что в приповерхностной области исследуемого образца существует слой, поляризация которого больше, чем в остальной прогреваемой области кристалла. Таким образом, воздействие постоянного поляризующего электрического поля на образец среза (001) приводит к формированию приповерхностных слоев, обладающих повышенной пироэлектрической активностью.

На основе осциллограмм пироэлектрического тока, регистрируемого динамическим методом, построены частотные зависимости его амплитудного значения (см. рис. 3). Эти частотные зависимости позволяют оценить распределение поляризации по толщине образца. Частота модуляции теплового потока f в данном случае варьировалась в пределах 0,03 – $5 \cdot 10^3$ Гц. Верхняя кривая на рис. 3 построена на основе амплитудных значений пироэлектрического отклика для импульса затемнения, нижняя – для светового импульса.

При низкой частоте модуляции 0,03 Гц амплитуда максимальна и достигает значений $0{,}8 \cdot 10^{-8}$ А для среза (111) и $0{,}7 \cdot 10^{-8}$ А для среза (001). Видно, что образец среза (001) поляризовался более однородно. На обоих образцах с повышением частоты модуляции приблизительно на два порядка, до 5-10 Гц, амплитудное значение пироэлектрического тока монотонно убывает и принимает значение в два раза меньше, чем на низкой частоте модуляции. Это свидетельствует о том, что выполняется так называемый закон «двойки», который характерен для динамических пироэлектрических откликов, регистрируемых в режиме кроткого замыкания. Такое поведение наблюдается вследствие перехода от режима одиночных импульсов (низкие частоты модуляции теплового потока) к режиму регулярного нагрева (достаточно высокие частоты модуляции теплового потока). В режиме одиночного импульса длительность теплового воздействия такова, что тепловой поток полностью прогревает образец и тепловая волна выходит за пределы образца в прилегающую к тыльной поверхности образца среду, т.е. глубина проникновения тепловой волны превышает толщину образца. При этом ближе к окончанию импульса температура образца перестает изменятся и пироэлектрический ток стремится к нулю (спад пиротока в конце импульса света или затемнения). При регулярном нагреве (режиме) частота модуляции такова, что поглощенный тепловой поток не выходит за пределы образца, т.е. глубина проникновения тепловой волны меньше толщины образца. Если распределение поляризации в образце является однородным, то в режиме регулярного нагрева (в данном случае при $f > 5$ Гц) должна отсутствовать частотная зависимость амплитудного значения пироэлектрического

отклика. В образце среза (111) (см. рис. 3 а) на частотах свыше 10^3 Гц наблюдается выраженное уменьшение амплитуды пиротока. Это подтверждает наличие сформированных приповерхностных слоев с макроскопической поляризацией, значение которой меньше, чем в объеме образца.

Для количественного анализа пироэлектрических свойств монокристаллических пластин $PZN-4,5PT$ использована формула для расчета среднего по толщине пироэлектрического коэффициента γ:

$$\gamma = \frac{2I c_1 l}{\eta W}, \quad (1)$$

где I – амплитуда пироэлектрического тока, $c_1 = 714 \cdot 10^3$ Дж·м$^{-3}$·К$^{-1}$ соответствует теплоемкости единицы объема кристалла, l – толщина образца, $\eta = 0,5$ – коэффициент поглощения электрода, $W = 110$ мВт – мощность падающего на образец теплового потока.

Для образца среза (001) величина пирокоэффициента равна $(1,07\pm0,02)\cdot10^{-4}$ Кл/(м^2·К), для среза (111) $(1,14\pm0,02)\cdot10^{-4}$ Кл/(м^2·К). Ожидалось, что величина пирокоэффициента для среза (001) будет примерно в 2 раза меньше, чем для среза (111). Но, так как пирокоэффициенты практически совпадают, то это можно связать с тем, что для среза (001) вторичный пироэффект вносит вклад в пироотклик гораздо больше, чем для среза (111) из-за большой величины пьезокоэффициента.

Известно, что полный пирокоэффициент, измеряемый при постоянных механических напряжениях γ_i^σ, т.е. при условии, что кристалл может свободно изменять свою форму и объем, можно представить в виде [13]:

$$\gamma_i^\sigma = \gamma_i^u + d_{ijk}^T c_{jklm} \alpha_{lm}^\sigma, \quad (2)$$

где γ_i^u − пироэлектрический коэффициент, измеряемый при постоянной деформации, т.е. в случае, когда форма и объем кристалла не изменяются (кристалл зажат по объему и форме), d_{ijk} − пьезоэлектрические модули; c_{jklm} − коэффициенты жесткости кристалла, α_{lm} − коэффициенты теплового расширения. Пьезокоэффициент был рассчитан по формуле:

$$d'_{qlm} = C_{qi} C_{lj} C_{mk} d_{ijk}, \quad (3)$$

где C_{qi}, C_{lj}, C_{mk} – направляющие косинусы матриц перехода от одной системы координат (ориентации) в другую. Для среза (111) он оказался равным $d'_{333} = 750$ пКл/Н, а для среза (001) $d_{333} = 2000$ пКл/Н.

С целью определения средней толщины слоя с неоднородным распределение поляризации (в пределе с нулевой макроскопической

поляризацией) использована модель, рассмотренная в работе [14], где аналитически описаны возможности динамического пироэлектрического метода для исследования приповерхностного слоя. Рассматривается прямоугольная пироэлектрически активная пластинка толщиной l, находящаяся под периодическим воздействием тепловых импульсов прямоугольной формы. Образец разбивается на два параллельных друг другу слоя с различной поляризацией (см. рис. 4).

На рис. 4 введены обозначения: **P** и **P′** – средние значения макроскопической поляризации в слоях, b – толщина облучаемого слоя; направление облучения указано пунктирными стрелками. Предположив, что образец короткозамкнут:

$$\int_0^l E(x)dx = 0\,, \tag{4}$$

его сопротивление достаточно велико ($RC >> \tau_1$), а диэлектрическая проницаемость для обеих частей одинакова и не зависит от малых вариаций температуры, получим следующее выражение для пироэлектрического тока:

$$I = S\frac{dP}{dT} = -S\gamma\left[\int_0^1 \frac{\partial\Theta(x,t)}{\partial t}dx + (\xi - 1)\int_0^\delta \frac{\partial\Theta(x,t)}{\partial t}dx\right], \tag{5}$$

где S – площадь пластины, $\Theta(x,t)$ – изменение температуры, вызванное модулированным тепловым потоком, $\xi = P'/P$, $\delta = b/l$, $x = z/l$, z – действительная координата по толщине образца.

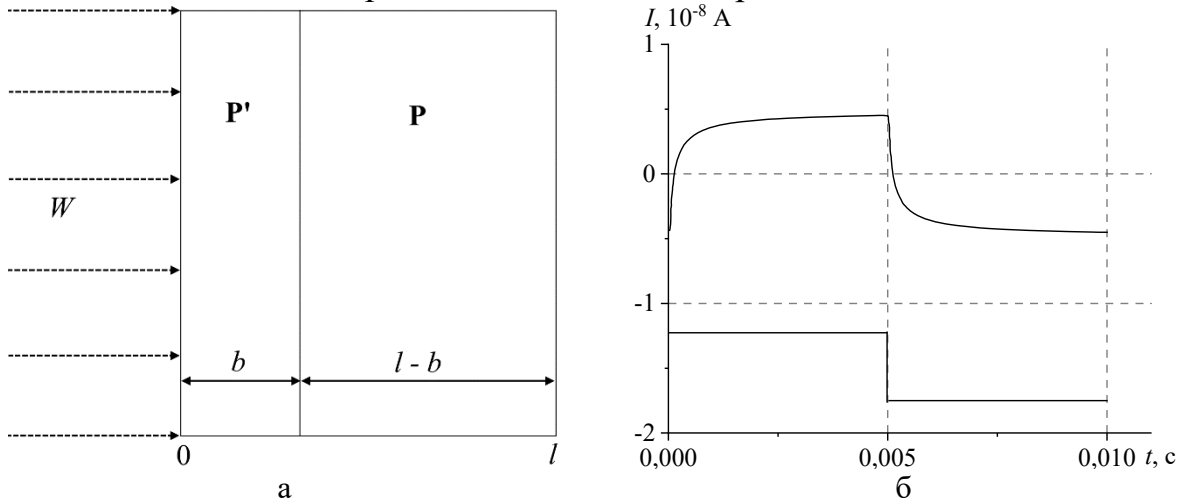


Рис. 4. Модель двухслойной пироэлектрической пластины (а) и результаты расчета (б) кинетики пироэлектрического тока – верхняя кривая, нижняя кривая соответствует форме модуляции теплового потока. Расчет выполнен при частоте модуляции 100 Гц.

Расчет зависимости пироэлектрического тока от времени $I(t)$, при воздействии теплового потока на поверхность образца выполнен с помощью программы MathCAD. Расчетные зависимости кинетики пироэлектрического тока для образцов $PZN-4{,}5PT$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. В качестве примера на рис. 4 б приведены

результаты расчета временной зависимости пироэлектрического тока для образца среза (111). Хорошее согласие с экспериментом для этого образца получено при условии наличия приповерхностного слоя с нулевой макроскопической поляризацией в слое толщиной 15 мкм, т.е. $\mathbf{P}' = 0$ и $b = 15$ мкм. Слой с нулевой макроскопической поляризацией в приповерхностной области может быть образован разветвленной доменной структурой с клинообразными доменами.

Исследования приповерхностной доменной структуры в образцах $PZN - 4,5PT$ методом СМП подтверждает высказанное выше предположение. На рис. 5 показано изменение исходной сегнетоэлектрической доменной структуры $PZN - 4,5PT$ для направлений [111] и [001] в зависимости от глубины от поверхности после ее полировки алмазной и коллоидной пастами. Установлено, что мягкая полировка не приводит к нарушению доменной структуры и наблюдаются только внутренние изменения размеров доменов.

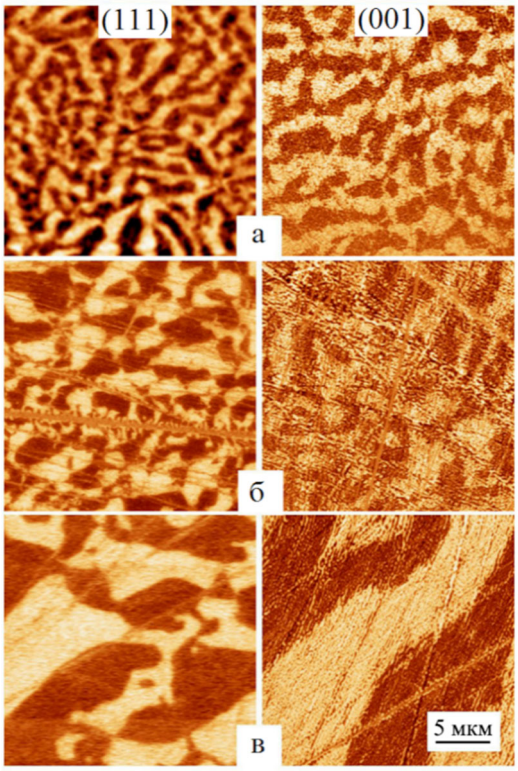


Рис. 5. Изображения поверхности монокристалла $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 4,5\%PbTiO_3$, полученные методом пьезоэлектрической силовой микроскопии: левый столбец (111) – ориентированный образец, правый (001) – ориентированный образец при различной глубине полировки. (а) – исходная поверхность образца, (б) – сошлифованная на глубину 25 мкм и (в) на 50 мкм от исходной поверхности. Размер сканирования для всех изображений составляет 25 × 25 мкм^2.

Как следует из данных исследований, вблизи поверхности образцов существует мелкоразмерная доменная структура с шириной доменов меньше 1 мкм, приблизительно 50 – 500 нм. При этом данная структура по

своей форме является лабиринтоподобной. Видно, что размер домена увеличивается с глубиной для обеих ориентаций кристалла, но лабиринтоподобная форма, которая является признаком релаксора, сохраняется. Результаты, приведенные выше, показывают, что в образцах $PZN-4,5PT$ существует периодическая доменная структура, которая разветвляется с приближением к поверхности образца. Это означает, что на поверхности образца происходит уменьшение периода доменной структуры. Такое ветвление доменов можно связать с появлением доменов противоположной поляризации для компенсации деполяризующего поля в приповерхностном слое образца.

5. Заключение

Установлено, что вблизи поверхности образцов $PZN-4,5PT$, имеющими плоскости срезов как (111), так и (001), существует мелкоразмерная лабиринтоподобная доменная структура 180°-ых доменов с противоположно направленной поляризацией. Итогом является близкое к нулю значение макроскопической поляризации приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что подобная ветвящаяся доменная структура наблюдается в исходных образцах, т.е. не подвергавшихся воздействию внешних электрических полей. При приложении поляризующих электрических полей появляется значительный пироэлектрический отклик, различающийся по форме для образцов с плоскостями срезов (001) и (111). Это свидетельствует о том, что под действием электрического поля изменение доменной структуры в этих направлениях имеет различный характер. Образцы $PZN-4,5PT$ среза (001) поляризуются практически однородно, о чем свидетельствует форма пироэлектрического отклика, являющаяся близкой к прямоугольной, и неизменность амплитуды пиротока в области частот 10-10^4 Гц. Тогда как образцы среза (111) характеризуются неоднородностью поляризации, которая особенно заметна для приповерхностных слоев, несмотря на действие электрических полей, превышающих коэрцитивное. В этих образцах не происходит монодоменизации приповерхностных областей и лабиринтоподобная доменная структура сохраняется. Именно этим объясняется уменьшение амплитудного значения пиротока, регистрируемого на высоких частотах модуляции теплового потока для образца среза (111).

Величины пирокоэффициентов у кристаллов $PZN-4,5PT$ обоих срезов практически совпадают. Это можно связать с тем, что для среза (001) вторичный пироэффект вносит вклад в пироотклик гораздо больше, чем для среза (111) из-за большой величины пьезокоэффициента.

Исследование пироэлектрического эффекта и расчет кинетики пироэлектрического

тока выполнены Солнышкиным А.В. (ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь) при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00224, https://rscf.ru/project/23-22-00224/). Исследования доменной структуры методом СМП выполнены Киселевым Д.А. (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва) при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSME-2024-0001).

Библиографический список:

1. **Iwata, M.** Temperature dependence of the aging effect of permittivity in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ single crystals / M. Iwata, K. Saitoh, R. Kotani et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2023. – V. 62. – №SM. – P. SM1001-1-SM1001-6. DOI: 10.35848/1347-4065/acdf69.
2. **Kholkin, A.L.** Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy / A.L. Kholkin, S.V. Kalinin, A. Roelofs et al. // Scanning Probe Microscopy. – 2007. – V. 1. – I. 1. – P. 173-214. DOI: 10.1007/978-0-387-28668-6_7.
3. **Rajan, K.K.** Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN–PT and PMN–PT single crystals / K.K. Rajan, M. Shanthi, W.S. Chang et al. // Sensors and Actuators A: Physical. – 2007. – V. 133. – I. 1. – P. 110-116. DOI: 10.1016/j.sna.2006.03.036.
4. **Wang, H.** Humidity effects on domain structure and polarization switching of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O3$-x%$PbTiO_3$ (PZN-x%PT) single crystals / H. Wang, K. Zeng // Materials. – 2021. – V. 14. – I. 9. – Art. № 2447. – 8 p. DOI: 10.3390/ma14092447.
5. **Chen, Y**. $Pb(Er_{1/2}Nb_{1/2})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ single crystals with high curie temperature / Y. Chen, Z. Xi, F. Guo et al. // Crystals. – 2020. – V. 10. – I. 1. – Art. № 22. – 8 p. DOI: 10.3390/cryst10010022.
6. **Wang, R.X.** Evolution of polar nano-regions under electric field around ferroparaelectric transition temperature and its contribution to piezoelectric property in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.30$PbTiO_3$ crystal / R.X. Wang, J. Zhang, L.M. Zheng et al. // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 15. – P. 18084-18089. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.012.
7. **Lim, L.C.** Characterization of flux-grown PZN-PT single crystals for high-performance piezo devices / L.C. Lim, K.K. Rajan, J. Jin // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2008. – V. 54. – I. 12. – P. 2474-2478. DOI: 10.1109/TUFFC.2007.562.
8. **Srimathy, B.** Effect of donor dopants on the properties of flux grown PZN-PT single crystals / B. Srimathy, J. Kumar // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2021. – V. 127. – I. 1. – Art. № 447. – 7 p. DOI: 10.1007/s00339-021-04609-3.
9. **Zhang, Y.** Electric field and frequency dependent scaling behavior of dynamic hysteresis in relaxor-based ferroelectric 0.71$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–0.29$PbTiO_3$ single crystal / Y. Zhang, B. Long, Y. Wen et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 775. – I. 1. – P. 435-440. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.123.
10. **Yin, J.** Observation and analysis of domain configurations in domain engineered PZN-PT single crystals / J. Yin, W. Cao // Ferroelectrics. – 2001. – V. 251. – I. 1. – P. 93-100. DOI: 10.1080/00150190108008505.
11. **Wang, H.** Characterization of domain structure and imprint of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-4.5%$PbTiO_3$ (PZN-4.5%PT) single crystals by using PFM and SS-PFM techniques / H. Wang, K. Zeng // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – I. 4. – P. 4274-4279. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.148
12. **Li, H.** Enhanced piezoelectricity of Sm-doped $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystals by regulating local disorder polarization / H. Li, W. Liao, B. Sun et al. // SSRN Electronic Journal. – 2022. – 22 p. DOI: 10.2139/ssrn.4132120.
13. **Богомолов, А.А.** Пироэлектрический эффект в сегнетоэлектриках: учебное пособие / А.А. Богомолов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2004. – 107 с.
14. **Солнышкин, А.В.** Пироэлектрический и фотовольтаический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах: дис. … доктора физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 16.03.2012: утв. 11.12.2012 / Солнышкин Александр Валентинович. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – 338 с.

References:

1. Iwata M., Saitoh K., Kotani R. et al. Temperature dependence of the aging effect of permittivity in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ single crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2023, vol. 62, no. SM, pp. SM1001-1-SM1001-6. DOI: 10.35848/1347-4065/acdf69.

2. Kholkin A.L., Kalinin S.V., Roelofs A. et al. Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy, *Scanning Probe Microscopy,* 2007, vol. 1, issue 1, pp. 173–214. DOI: 10.1007/978-0-387-28668-6_7.
3. Rajan K.K, Shanthi M., Chang W.S. et al. Dielectric and piezoelectric properties of [001] and [011]-poled relaxor ferroelectric PZN–PT and PMN–PT single crystals, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, vol. 133, issue 1, pp. 110-116. DOI: 10.1016/j.sna.2006.03.036.
4. Wang H., Zeng K. Humidity effects on domain structure and polarization switching of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x%$PbTiO_3$ (PZN-x%PT) single crystals, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 9, art. № 2447б 8 p. DOI: 10.3390/ma14092447.
5. Chen Y., Xi Z., Guo F. et al. $Pb(Er_{1/2}Nb_{1/2})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ single crystals with high curie temperature, *Crystals*, 2020, vol. 10, issue 1, art. no. 22, 8 p. DOI: 10.3390/cryst10010022.
6. Wang R.X., Zhang J., Zheng L.M. et al. Evolution of polar nano-regions under electric field around ferroparaelectric transition temperature and its contribution to piezoelectric property in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.30$PbTiO_3$ crystal, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, issue 15, pp. 18084-18089. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.012.
7. Lim L.C., Rajan K.K., Jin J. Characterization of flux-grown PZN-PT single crystals for high-performance piezo devices, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2008, vol. 54, issue 12, pp. 2474-2478. DOI: 10.1109/TUFFC.2007.562.
8. Srimathy B., Kumar J. Effect of donor dopants on the properties of flux grown PZN-PT single crystals, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2021, vol. 127, issue 1, art. no. 447, 7 p. DOI: 10.1007/s00339-021-04609-3.
9. Zhang Y., Long B., Wen Y. et al. Electric field and frequency dependent scaling behavior of dynamic hysteresis in relaxor-based ferroelectric 0.71$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–0.29$PbTiO_3$ single crystal, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 775, issue 1, pp. 435-440. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.123.
10. Yin J., Cao W. Observation and analysis of domain configurations in domain engineered PZN-PT single crystals, *Ferroelectrics*, 2001, vol. 251, issue 1, pp. 93-100. DOI: 10.1080/00150190108008505.
11. Wang H., Zeng K. Characterization of domain structure and imprint of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-4.5%$PbTiO_3$ (PZN-4.5%PT) single crystals by using PFM and SS-PFM techniques, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, issue 4, pp. 4274-4279. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.148
12. Li H., Liao W., Sun B. et al. Enhanced Piezoelectricity of Sm-doped $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystals by regulating local disorder polarization, *SSRN Electronic Journal*, 2022, 22 p. DOI: 10.2139/ssrn.4132120.
13. Bogomolov A.A. Piroelektricheskij effekt v segnetoelektrikakh: uchebnoe posobie [Pyroelectric effect in ferroelectrics: a tutorial]. Tver, Tver State University Publ., 2004. 107 p. (In Russian).
14. Solnyshkin A.V. Piroelektricheskij i fotovol'taicheskij effekty v neodnorodnykh segnetoelektricheskikh strukturakh [Pyroelectric and photovoltaic effects in inhomogeneous ferroelectric structures], Dr. phys.-math. sci. diss.: 01.04.07. Tver, Tver State University Publ., 2012, 338 p. (In Russian).

Original paper

Features of the dynamic pyroelectric response and the local domain structure in PZN-PT crystals

I.L. Kislova[1], D.A. Kiselev[2], A.L. Kholkin[3,4], A.V. Solnyshkin[1], O.A. Mukhin[1], G.G. Kolkov[1]
[1]*Tver State University, Tver, Russia*
[2]*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia*
[3]*Department of Physics, Aveiro Institute of Materials, Aveiro, Portugal*
[4]*Institute of Solid-State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.171

Abstract: In this work, the polarization distribution over the volume of (1-x)$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$ crystals of the directions [001] and [111] was studied by the method of dynamic pyroelectric response. It is established that the value of the pyroelectric coefficient in the samples of both directions is the same. The domain structure of the studied crystals was visualized by piezoresponse force microscopy. It is shown that on the surface of the initial single crystals of these directions there is a small-sized labyrinth-like domain structure from 50 to 500 nm, characteristic of ferroelectric relaxors. At a depth of 50 microns from the crystal surface, a larger domain structure with a characteristic micron-scale domain size is observed. To determine the average thickness of a layer with an inhomogeneous polarization distribution, a theoretical model was used that analytically describes the possibilities of a dynamic pyroelectric method for studying the near-surface layer of ferroelectric materials. Theoretical

calculations have shown that this method allows us to obtain accurate data on the thickness of the layer and its polarization state. It has been experimentally established that in a single crystal $0{,}955Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0{,}045PbTiO_3$ of the direction [001], the secondary pyroelectric effect contributes to the overall pyroelectric response much more than for the direction [111] due to the large value of the piezoelectric coefficient.
Keywords: relaxors, pyroelectric effect, polarization, piezoelectric force microscopy, domain structure.

Кислова Инна Леонидовна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Киселев Дмитрий Александрович – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Холкин Андрей Леонидович – к.ф.-м.н., научный сотрудник, департамент физики, Институт материаловедения Авейру; научный сотрудник, Институт физики твердого тела, Латвийский университет
Солнышкин Александр Валентинович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Мухин Олег Алексеевич – студент физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Колков Георгий Геннадьевич – студент физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Inna L. Kislova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University
Dmitry A. Kiselev– Ph. D, Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology MISIS
Andrei L. Kholkin – Ph. D., Researcher, Department of Physics, Aveiro Institute of Materials; Researcher, Institute of Solid-State Physics, University of Latvia
Alexander V. Solnyshkin – Dr. Sc., Full Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Oleg A. Muhin – student of Faculty of Physics and Technology, Tver State University
Georgij G. Kolkov – student of Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revised: 17.09.2024; принята/accepted 18.09.2024.

УДК 620.22–544.52: 549.321+661.635.41; 544.77 *Оригинальная статья*

Ex-situ модифицирование наноструктурированного гидроксиапатита коллоидными частицами CdS

Н.С. Кожевникова[1,2], Е.А. Богданова[1,3], В.М. Скачков[1], И.В. Бакланова[1], А.П. Тютюнник[1], Л.Ю. Булдакова[1], М.Ю. Янченко[1], А.А. Юшков[2]

[1]*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»*
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»*
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[3]*АО «Гиредмет»*
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.183

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения функциональных композиционных материалов, обладающих выраженными фотокаталитическими свойствами. Разработан гибридный композиционный материал на основе наноразмерного сульфида кадмия, закрепленного на матрице гидроксиапатита, полученного методом осаждения из раствора. Исходные компоненты и синтезированные образцы были аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный рентгеновский анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия, метод Брунауэра-Эммета-Теллера. Исследованы функциональные характеристики разработанного композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$-*CdS*, в частности, фотокаталитическая активность под действием ультрафиолетового или видимого излучения. Эффективность использования разработанного композиционного материала в качестве фотокатализатора оценивали по скорости окисления п-дигидроксибензол (гидрохинона). На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления гидрохинона и времени его полупревращения при различных условиях (излучение, присутствие катализатора). Доказано, что разработанный композиционный материал, представляющий собой гидроксиапатит, модифицированный коллоидными частицами *CdS*, обладает выраженными каталитическими свойствами и является перспективным материалом для использования в качестве фотокатализатора. На разработанный композиционный материал подана заявка на патент.

Ключевые слова: сульфид кадмия, химическая конденсация из водных растворов, гидроксиапатит, композиционный материал, фотокатализ.

1. Введение

В связи с возрастающим попаданием загрязняющих веществ в окружающую среду, связанных с промышленными отходами красителей, образующихся в косметической, фармацевтической, текстильной и других отраслях, поиск новых путей очистки и повышение эффективности существующих способов остается актуальной задачей для исследований [1, 2]. В настоящее время для удаления загрязняющих красителей из

© Е.А. Богданова, Н.С. Кожевникова, В.М. Скачков, И.В. Бакланова, А.П. Тютюнник, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, А.А. Юшков, 2024

различных водных источников применяются различные физико-химические методы, включая адсорбцию, фильтрацию, биологическое, электрохимическое окисление и др. [1, 2]. Одним из перспективных способов очистки, базирующимся на принципах «зеленой химии», является фотокаталитическая деградация – экологичная технология, которая может эффективно удалять загрязняющие вещества [1]. Фотокаталитическая активность включает окисление и восстановление, при которых фотокатализатор поглощает фотоны, ускоряя каталитическую реакцию, не расходуясь при обычном световом облучении. Поэтому использование фотокатализа для эффективного перехода носителей заряда было воспринято как одна из наиболее многообещающих альтернатив разложению органических загрязнителей, расщеплению воды и дегенерации водорода [3-9].

Фотокатализаторы – это компоненты, способные расщеплять широкий спектр химических веществ (органические [10], нефтехимические [11], фармацевтические [12] и т.д.) и дезинфицировать широкий спектр патогенных микроорганизмов [13] (бактерии, вирусы, грибки и простейшие клетки) [14]. В качестве фотокатализаторов используются несколько материалов, включая диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO), оксид олова (SnO_2), оксид вольфрама (WO_3), сульфид кадмия (CdS), сульфид цинка (ZnS), селенид кадмия ($CdSe$), дисульфид вольфрама (WS_2), дисульфид молибдена (MoS_2)и т.д. [15, 16].

Благодаря своим особым свойствам, включая подходящие ширины запрещенной зоны, которые можно легко регулировать, адаптируя размер и морфологию частиц, сульфиды металлов считаются одними из наиболее перспективных кандидатов для фотокатализа [1, 2]. В последние годы было проведено большое количество исследований по использованию сульфидов металлов (CdS, ZnS, CuS и др.) в качестве фотокатализаторов, которые продемонстрировали превосходную каталитическую активность благодаря их уникальным физическим, химическим и оптоэлектронным свойствам [1, 4-7, 17-19].

Однако сами по себе сульфиды металлов подвержены недостаточному разделению фотогенерированных носителей заряда и фотокоррозии, что ограничивает их активность и практическое широкомасштабное применение [1]. Чтобы решить эту проблему проведены многочисленные исследования по изменению морфологии и состава, в частности, CdS, чтобы улучшить их фотокаталитические характеристики [20, 21].

Среди этих стратегий наиболее подходящим решением является соединение CdS с сокатализаторами для образования гетероструктур, способных улучшить фотокаталитический отклик. Сокатализаторы могут

обеспечивать активные центры для реакции, улучшать миграцию фотогенерированного заряда, способствовать эффективному разделению фотогенерированных электронов и дырок, тем самым замедляя фотокоррозию сульфида металла и повышая стабильность фотокатализаторов [1, 2, 22].

Гидроксиапатит (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – широко известный материал ввиду своей исключительной биосовместимости и биологической активности, превратился в усовершенствованный функциональный материал с широким спектром применения [23]. Вместе с тем ГАП – гетерогенный катализатор, который также используется при осаждении металлов, дегидрировании [24], удалении газообразных загрязнителей [25], изотопном обмене $18O^2$ на $16O^2$ [26], переносе водорода [27] и очистке сточных вод [28], стехиометрический и модифицированный ГАП могут быть использованы для создания эффективных фотокатализаторов [14, 29, 30].

Согласно литературным данным, совместное присутствие *CdS* и ГАП способствует получению материала с улучшенными фотокаталитическими характеристиками [31, 32]. Таким образом, целью настоящей работы являлось получение наноструктурированного композиционного материала на основе сульфида кадмия и гидроксиапатита, полученного осаждением из растворов. Оценка их сочетанного влияния при использовании в качестве сокатализаторов в фотокаталитических реакциях окисления гидрохинона (ГХ).

2. Материалы и методы

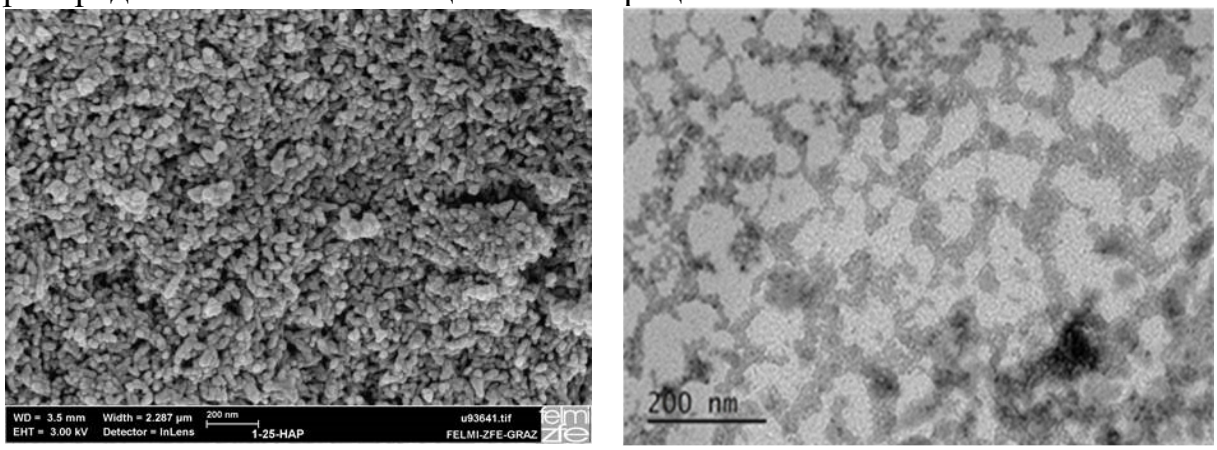
В качестве компонентов-сокатализаторов для получения наноструктурированного композиционного материала работе были использованы сульфид кадмия и ГАП.

Наноразмерный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц d_{cal} ~ 20 нм; см. рис. 1а) получали осаждением из раствора согласно [33, 34].

Агрегативно устойчивый коллоидный раствор сульфида кадмия получали методом химической конденсации согласно с использованием хлорида кадмия – $CdCl_2$ (10^{-3} - $7\cdot10^{-2}$ моль/л); динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ (ЭДТА – Na_2), 10^{-3}-$7\cdot10^{-2}$ моль/л; сульфида натрия – Na_2S ($3\cdot10^{-3}$-$3\cdot10^{-2}$ моль/л) [35]. Морфология дисперсной фазы коллоидного раствора *CdS* показана на рис. 1 б.

Устойчивость полученного раствора оценивали по оптическому

пропусканию при длине волны 490 нм, которое должно составлять не менее 70% в течение 10 суток. Следует отметить, что к снижению оптического пропускания приводит отклонение от указанных выше диапазонов концентраций исходных компонентов, используемых для синтеза коллоидного раствора сульфида кадмия. В этом случает величина оптического пропускания становится ниже 50% в течение суток. При оптическом пропускании менее 50% наблюдается коагуляция наночастиц CdS и потеря агрегативной устойчивости коллоидного раствора, что делает невозможным получение композита ГАП–CdS с равномерным распределением наночастиц CdS в матрице ГАП.



а б

Рис. 1. а – Морфология гидроксиапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученного осаждением из раствора [36]; б – ПЭМ-снимок скоплений коллоидных частиц сульфида кадмия.

Для модифицирования кристаллического ГАП наночастицами сульфида кадмия с целью получения гибридного функционального материала навеску порошка ГАП массой 0,3 г помещали в 100 мл агрегативно устойчивого коллоидного раствора CdS, содержащего 183±3 мг наночастиц CdS, и непрерывно перемешивали со скоростью 170-180 об/мин в течение 180 мин. при температуре 25°С.

Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (дифрактометр STADI-P (STOE, Германия); геометрия Брэгг−Брентано, излучение $CuK\alpha$, интервал углов $5° \le 2\theta \le 100°$, шаг съемки 0,03, экспозиция в точке 60 с, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t) с предварительной дегазацией образцов при температуре 80°С в течение 3 часов на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics; спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на конфокальном рамановском микроскопе InVia Reflex (Renishaw, Великобритания) при возбуждении лазерами 532 и 785 нм;

морфологические особенности образцов – метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega Compact, оснащенном приставкой для элементного анализа EDS X-max Oxford Instruments, и метод высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 с максимальным ускоряющим напряжением 200 кВ; спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония), с использованием интегрирующей сферы (стандарт сульфат бария), для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g использовали метод Тауца; фотокаталитическую активность образцов изучали под действием ультрафиолетового (лампа БУВ-15, длина волны 253 нм) или видимого (длина волны 400-460 нм) излучения. Эффективность фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали *n*-дигидроксибензол (гидрохинон, ГХ).

3. Результаты и обсуждение

Исходные порошки ГАП и сульфида кадмия обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор (см. Таблицу 1). Следует отметить, что модифицирование ГАП наночастицами CdS способствует росту площади удельной поверхности полученного композита и, как следствие, активности материала.

Таблица 1. Характеристики поверхности исследуемых образцов при температуре 25°С.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности S_{red}, м^2/г	Площадь пор S_p, м^2/г	Объем пор V_p, см^3/г	Убыль массы в процессе дегазации, Δm, %
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$*	98,8021±0,6497	10,3677	0,005483	-7,12
CdS	69,1056±0,3062	–	–	7,53
Композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	119,9667±0,5610	4,7791	0,001981	-3,02

*Дегазация ГАП проводилась при T = 200°С 1 час.

Согласно результатам РФА синтезированный композиционный материал представляет собой смесь наноразмерной фазы апатита и сульфидной фазы со структурой вюрцита и сфалерита (см. Таблицу 2).

Спектры КР ($\lambda_{\text{лазера}} = 532$ нм) исходного ГАП (см. рис. 2 а) свидетельствуют о наличии рефлексов, принадлежащих к полносимметричным валентным колебаниям $P-O(v_1(A_1))$ при 960 см$^{-1}$, к антисимметричным валентным колебаниям $P-O(v_3(F_2))$ при 1044 см$^{-1}$.

Симметричные деформационные колебания $O-P-O(v_2(E))$ при 430 см$^{-1}$, а антисимметричные деформационные колебания $O-P-O(v_4(F_2))$ при 587 и 607 см$^{-1}$. Валентным колебаниям связи гидроксид-иона $O-H$ соответствует узкая мода при 3571 см$^{-1}$, деформационным колебаниям линия при 1073 см$^{-1}$. В КР-спектре композиционного материала ГАП – *CdS* наряду с линиями, относящимися к колебательному спектру ГАП, присутствует мода при 300 см$^{-1}$, которая относится к продольной оптической моде (LO) *CdS* (см. рис. 2 б).

Таблица 2. Фазовый состав наноструктурированного материла ГАП – *CdS* .

Фаза	Содержание φ, масс.%	Параметры решетки, Å		Объем решетки V, $Å^3$	Размер частиц D, нм
		a	*c*		
ГАП (пр.гр. *P* 63/*m*)	89,4	9,436(2)	6,888(11)	531,1(2)	13,5
Сфалерит (пр.гр. *F*-43*m*)	3,2	5,838(2)	–	198,9(1)	4,4
Вюрцит (пр.гр. *P*6$_3$*mc*)	7,4	4,115(2)	6,699(8)	98,24(1)	5,8

Проведенные морфологические исследования показали, что для композиционного материала ГАП – *CdS*, как и для стехиометрического ГАП, характерна агрегация частиц в процессе синтеза (см. рис. 3). При *in-situ* осаждении наночастиц *CdS* на поверхность ГАП наблюдается уменьшение размера агломератов, в порошке материала ГАП – *CdS* отсутствуют крупные агломераты с поперечным размером 5 мкм и более (см. рис. 3 б), характерные для чистого ГАП (см. рис. 3 а).

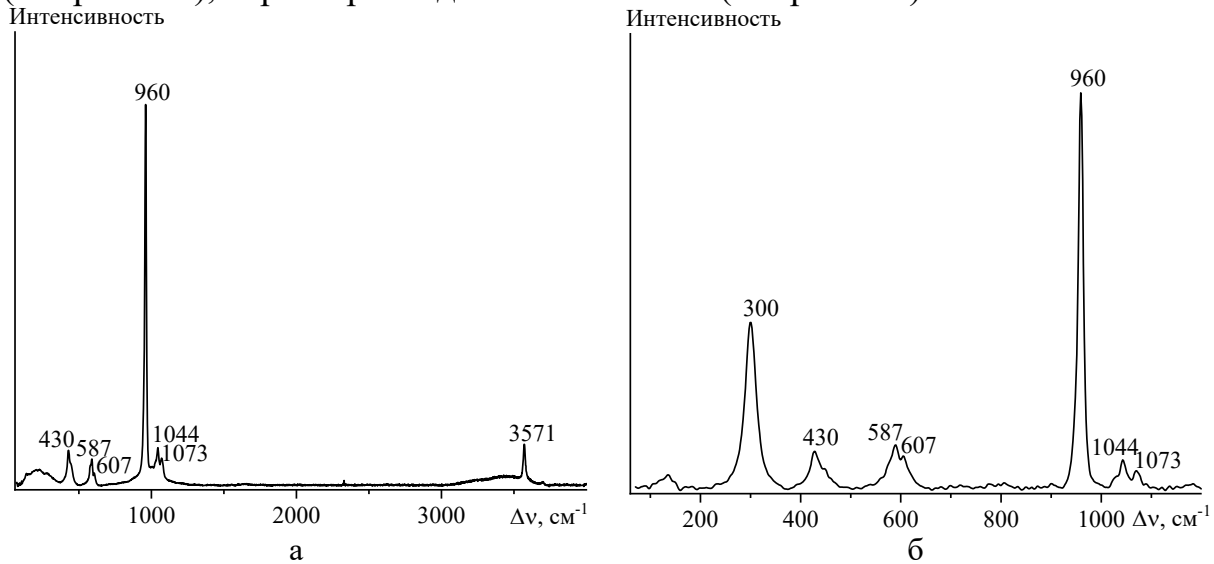
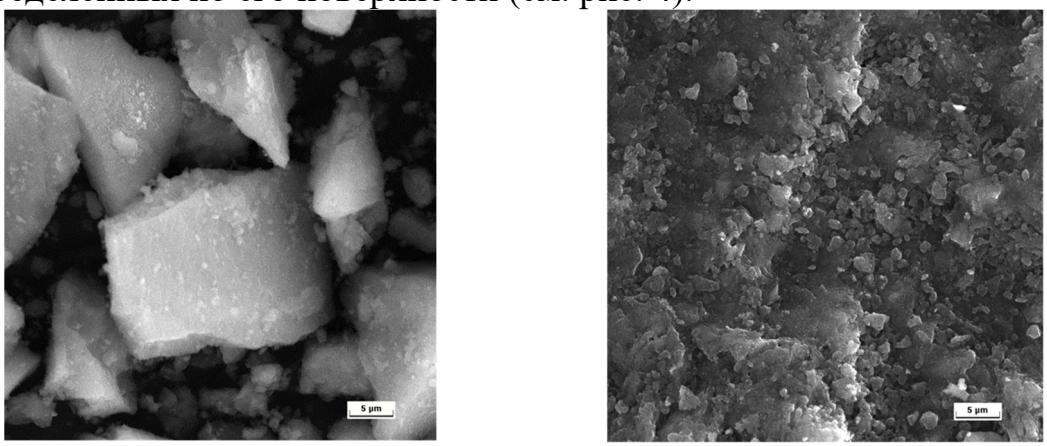


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов: а – ГАП; б – композиционный материал ГАП – *CdS* .

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа обнаруживают присутствие основных элементов, входящих в состав исходных компонентов и подтверждают образование композиционного материала ГАП–*CdS*, представляющего собой гидроксиапатит с

включениями ультрадисперсных частиц сульфида кадмия равномерно распределенных по его поверхности (см. рис. 4).



а б

Рис. 3. Морфология поверхности исследуемых образцов: а – ГАП, полученный осаждением из раствора; б – композиционный материал ГАП – CdS .

На рис. 5 а представлены спектры поглощения композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$. Определение оптической ширины запрещенной зоны проведено с применением метода Тауца: $\alpha(\nu) = \left[A\left(h\nu - E_g\right)^n \right] / h\nu$, где α – коэффициент поглощения образца, $h\nu$ – энергия кванта света, A – константа, не зависящая от частоты падающего излучения ν , E_g – оптическая ширина запрещенной зоны (эВ), CdS $n = 1/2$ для прямых разрешенных переходов. Для определения E_g построена зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ от энергии квантов, и линейный участок экстраполирован к нулевому значению (см. рис. 5б). Значение E_g образца ГАП–CdS составляет 2,4 эВ.

Для оценки функциональных характеристик синтезированного композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$ была изучена его фотокаталитическая активность под действием ультрафиолетового (лампа БУВ-15, длина волны 253 нм) и видимого (длина волны 400-460 нм) излучения. Эффективность фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали n-дигидроксибензол (гидрохинон, ГХ). Полученные экспериментальные данные по окислению гидрохинона, представленные на рис. 6, указывают на то, что присутствие композиционного материала на основе гидроксиапатита, модифицированного наночастицами сульфида кадмия, способствует снижению концентрации гидрохинона.

Из полученных экспериментальных данных следует, что и стехиометрический ГАП, и композиционный материал ГАП-CdS обладают

выраженными фотокаталитическими свойствами в видимом диапазоне оптического спектра (см. рис. 6 б), а также проявляют незначительную активность в УФ-диапазоне (см. рис. 6 а). Значения констант скорости и времени полупревращения в реакции фотокаталитического окисления ГХ свидетельствуют, что наилучшими фотокаталитическими свойствами обладает композиционный материал ГАП-*CdS* (см. Таблицу 4).

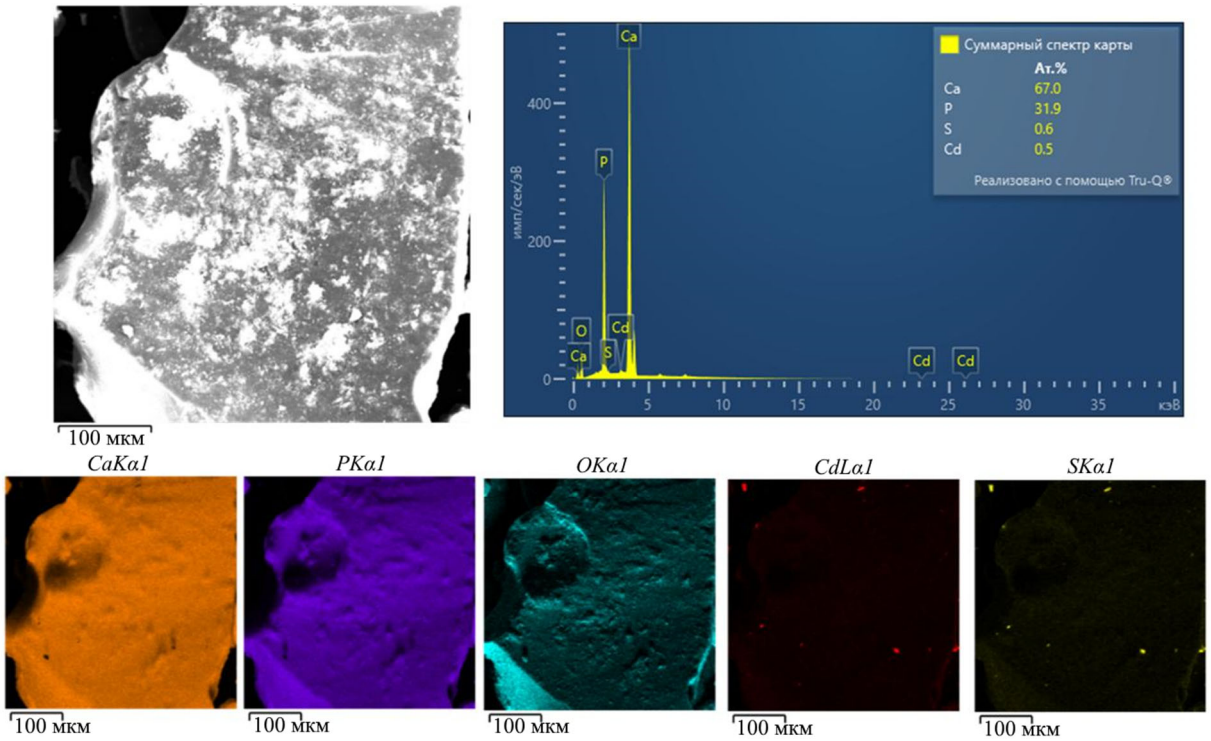


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа композиционного материала ГАП – *CdS* .

а б

Рис. 5. Спектры поглощения (а) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g с использованием метода Тауца (б) материала ГАП – *CdS* .

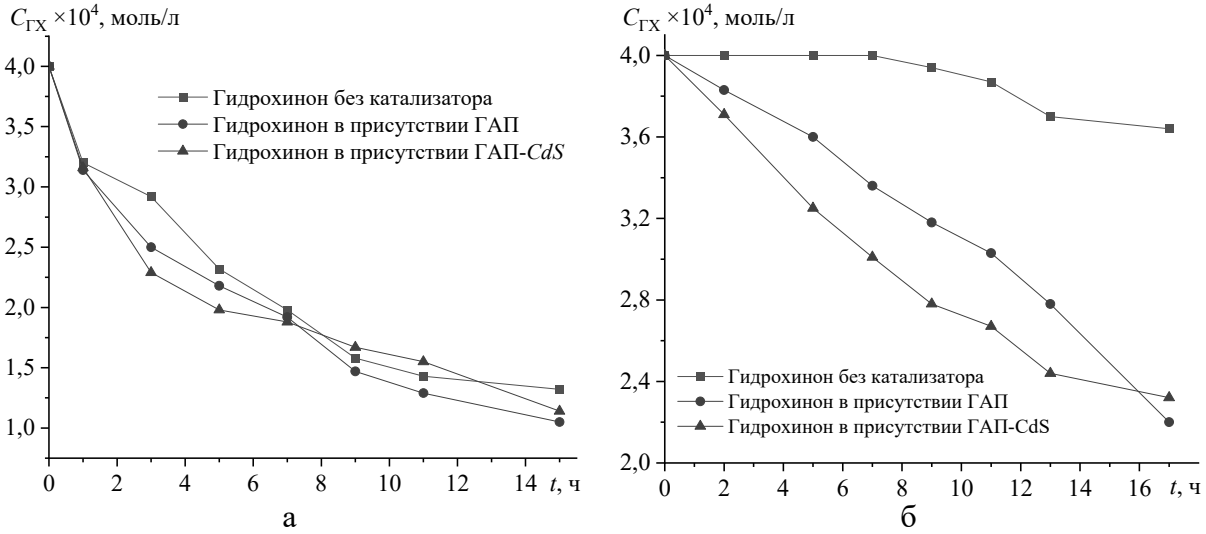


Рис. 6. Изменение концентрации гидрохинона под действием УФ-излучения (а) и под действием синего света (б) без катализатора и в присутствии стехиометрического ГАП и композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$.

Таблица 4. Значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления ГХ (k_s) и времени полупревращения ГХ (τ) при различных условиях.

Исследуемый образец	Константа скорости реакции фотокаталитического окисления* $k_s \times 10^5$, с$^{-1}$	Средне-квадратичное отклонение, $S_{sq} \times 10^5$	Относительная ошибка средней величины k_s, ε, %	Время полупревращения τ, ч
Под действием синего света				
ГХ без катализатора	0,06±0,06	0,06	10,4	300
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,72±0,12	0,13	16,8	26,7
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	1,06±0,08	0,09	7,8	18,2
Под действием УФ-излучения				
ГХ без катализатора	3,20±1,25	1,35	39,2	6,0
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	3,68±1,35	1,46	36,8	5,2
ГХ в присутствии $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$	3,72±1,46	1,60	39,9	5,2

*Объем выборки $n = 7$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4. Заключение

В ходе работы изучена возможность получения функциональных материалов на основе наноразмерного ГАП, полученного осаждением из раствора, обладающих выраженными фотокаталитическими свойствами. Предложен технологически простой, не требующий применения посторонних прекурсоров и промежуточных стадий, способ синтеза композиционного материала, представляющего собой коллоидный

сульфид кадмия, закрепленный на матрице гидроксиапатита. Были оценены функциональные характеристики разработанного композиционного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CdS$ (оптическая ширина запрещенной зоны, фотокаталитическая активность). Показано, что *in-situ* декорирование матрицы гидроксиапатита наночастицами сульфида кадмия позволяет повысить фотокаталитическую активность наноразмерного ГАП в видимом свете. На разработанный материал подана заявка на патент.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».

Библиографический список:

1. **Yepseu, A.P**. Hot injection synthesis of CuS decorated CdS and ZnS nanomaterials from metal thiosemicarbazone complexes as single source precursors: Application in the photocatalytic degradation of methylene blue / A.P. Yepseu, L.E.T Ngoudjou, G.A. Tigwere et al. // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – V. 166. – Art. № 112650. – 10 p. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112650.
2. **Alrababah, Y.M.** Wurtzite CdS ratio tunability on α-Fe_2O_3/CdS synergistic heterostructure for enhanced UV-induced photocatalytic decomposition of rhodamine 6G dye pollutant / Y.M. Alrababah, C.K. Sheng // Alexandria Engineering Journal. – 2024. – V. 100. – P. 300-311. DOI: 10.1016/j.aej.2024.05.050.
3. **Raju, A.G.** Fabrication of a heterostructure composite with CuO and FeS_2 as efficient photocatalyst for decolourisation of brilliant green / A.G. Raju, B.D. Rao, G. Himabindu, S.M. Botsa // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – V. 17. – P. 2648-2656. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.166.
4. **Zgura, I.** Cytotoxicity, antioxidant, antibacterial, and photocatalytic activities of ZnO–CdS powders / I. Zgura, N. Preda, M. Enculescu et al. // Materials. – 2020. – V. 13. – I. 1. – Art. № 182. – 17 p. DOI: 10.3390/ma13010182.
5. **Pouretedal, H.R.** Characterization and photocatalytic activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS nanoparticles in mesoporous SBA-15 / H.R. Pouretedal, S. Basati // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2015. – V. 34. – I. 1. – P. 11-19. DOI: 10.30492/ijcce.2015.12617.
6. **Aziz, N.A.B.** Impact of CuO loading for enhanced photocatalytic performance of CdS/CuO photocatalyst on rhodamine 6G dye decomposition under ultraviolet irradiation / N.A.B. Aziz, C.K. Sheng // Materials Letters. – 2023. – V. 47. – Art. № 134589. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134589.
7. **Khan, M.D.** Designing of visible light active composites of CuS and ZnO for improved photocatalytic performance under solar light irradiation / M.D. Khan, M.H. Farooq, F. Iqra, A. Zulfiqar, M. Rizwan // Optik. – 2022. – V. 271. – Art. № 170147. – 9 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170147.
8. **Weldegebrieal, G.K.** Photocatalytic activity of biosynthesized α-Fe_2O_3 nanoparticles for the degradation of methylene blue and methyl orange dyes / G.K. Weldegebrieal, A.K. Sibhatu // Optik. – 2021. – V. 241. – Art. № 167226. – 15 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.167226.
9. **Huang, W.** Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of yttrium modified hematite (α-Fe_2O_3) nanocatalyst / W. Huang, X. Lu, D. Jia et al. // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 15. – P. 25602-25611. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.101.
10. **Hwang, I.S.** Hydrogen-treated TiO_2 nanorods decorated with bimetallic Pd–Co nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial inactivation / I.S. Hwang, V. Manikandan, R.P. Patil // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – V. 6. – I. 3. – P. 1562-1572. DOI: 10.1021/acsanm.2c04160.
11. **Duan, X.** Photocatalytic degradation of VOC waste gas in petrochemical sewage fields / X. Duan, Y. Qian, J. Wu et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – V. 61. – I. 51. – P. 18676-18684. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03272.
12. **Sharmin, F.** Highly efficient photocatalytic degradation of hazardous industrial and pharmaceutical pollutants using gadolinium doped $BiFeO_3$ nanoparticles / F. Sharmin, M.A. Basith // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 901. – I. 65. – Art. № 163604. – 12 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163604.
13. **Bora, L.V**. Solar photocatalytic pathogenic disinfection: fundamentals to state-of-the-art / L.V. Bora // Water Science and Engineering. – 2022. – V. 16. – I. 2. – P. 132-142. DOI: 10.1016/j.wse.2022.12.005.

14. **Hossain, Md.S.** Exploration of photo-catalytic activity of nano-hydroxyapatite based on the crystallographic parameters: Estimation of crystallite size using X-ray diffraction data/ Md. S. Hossain, S. Sarkar, S. Tarannum et al. // Journal of Saudi Chemical Society. – 2023. – V. 27 – I. 6. – Art. № 101769. – 13 p. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101769.
15. **Singh, H.** Formation of magnetite-based ceramic materials and their photocatalytic applications / H. Singh, A. Bokare, A. Kumar et al. // In book: Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications (Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials). – 2022. – Chapter 6. – P. 115-146. DOI: 10.1016/B978-0-323-89952-9.00016-6.
16. **Liu, Y.** Metal or metal-containing nanoparticle@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst / Y. Liu, Z. Liu, D. Huang et al. // Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – V. 388. – P. 63-78. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.031.
17. **Aziz, N.A.** Water remediation capability of cubic-phase CdS nanoparticles as photocatalyst on photodegradation of aqueous Rhodamine 6G dye under UV irradiation / N.A. Aziz, C.K. Sheng, H.J. Jie // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2023. – V. 18. – I. 1. – P. 203-210. DOI: 10.15251/DJNB.2023.181.203.
18. **Sheng, C.K.** Annealing temperature-dependent CdS phase tunability in improving photocatalytic efficiency towards aquatic dye decomposition / C.K. Sheng, N.A.B. Aziz, Y.M. Alrababah // Results in Materials. – 2023. – V. 19. – Art. № 100445. – 6 p. DOI: 10.1016/j.rinma.2023.100445.
19. **Sheng, C.K.** pH-induced wurtzite-zinc blende heterogeneous phase formation, optical properties tuning and thermal stability improvement of green synthesized CdS nanoparticles / C.K. Sheng, Y.M. Alrababah // Heliyon. – 2023. – V. 9. – Art. № e15908. – 10 p. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e15908.
20. **Rempel, A.A.** Structure of cadmium sulfide nanoparticle micelle in aqueous olutions / A.A. Rempel, N.S. Kozhevnikova, S.V. Rempel // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62. – I. 2. – P. 398-402 DOI: 10.1007/s11172-013-0052-y.
21. **Kozhevnikova, N.S.** Cadmium sulfide nanoparticles prepared by chemical bath deposition / N.S. Kozhevnikova, A.S. Vorokh, A.A. Uritskaya // Russian Chemical Reviews. – 2015. – V. 84. – I. 3. – P. 225–250. DOI: 10.1070/rcr4452.
22. **Vorokh, A.S.** Mechanism of the formationof photosensitive nanostructured TiO_2 whith low content CdS nanoparticles / A.S. Vorokh, N.S. Kozhevnikova, I.V. Baklanova et al. // Doklady Physical Chemistry. – 2016. – V. 467. – I. 2. – P. 56-59. DOI: 10.1134/S0012501616040059.
23. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
24. **Velisoju, V.K.** Selective hydrogenation and dehydrogenation using hydroxyapatite-based catalysts / V.K. Velisoju, H.P. Aytam, V. Akula // In book: Design and Applications of Hydroxyapatite-Based Catalysts. Weinheim: Wiley-VCH, 2022. – Chapter 7. – P. 241-268. DOI: 10.1002/9783527830190.ch7.
25. **Nasr-Esfahani, M.** Alumina/TiO2/hydroxyapatite interface nanostructure composite filters as efficient photocatalysts for the purification of air / M. Nasr-Esfahani, S. Fekri // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2012. – V. 107. – I. 1. – P. 89-103. DOI: 10.1007/s11144-012-0457-x.
26. **Navarro-Jaén, S.** Evaluation of the oxygen mobility in $CePO_4$-supported catalysts: mechanistic implications on the water–gas shift reaction / S. Navarro-Jaén, L.F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, O.H. Laguna, N. Bion, J.A. Odriozola // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – I. 30. – P. 16391-16401. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03649.
27. **Tawfik, A.** Graphene/hydroxyapatite nano-composite for enhancement of hydrogen productivity from delignified duckweed / A. Tawfik, X. Tan, M. Elsamadony et al. // Fuel. – 2022. – V. 330. – Art. № 125537. – 12 p. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125537.
28. **Trung, T.S.** Valorization of fish and shrimp wastes to nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposite for wastewater treatment / T.S. Trung, N.C. Minh, H.N. Cuong et al. // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2022. – V. 7. – I. 4. – Art. № 100485. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100485.
29. **Piccirillo, C.** Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: characteristics, performances and future perspectives / C. Piccirillo, P.M.L. Castro // Journal of Environmental Management. – 2017. – V. 193. – P. 79-91. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.01.071.
30. **Sahoo, S.K.** Organic-inorganic hybrid hydroquinone bridged V-CdS/HAP/Pd-TCPP: A novel visible light active photocatalyst for phenol degradation / S.K. Sahoo, A.A. Das, D. Deka, B. Naik, N.K. Sahoo // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 339. – Art. № 116721. – 12 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116721.
31. **Yan, T.** Self-sacrificing template synthesis of CdS quantum dots/Cd-Hap composite photocatalysts for excellent H_2 production under visible light / T. Yan, N. Li, Z. Jiang et al // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – I. 45. – P. 20616-20626. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.093.
32. **Xiaofang, L.** Hollow hydroxyapatite microspheres modified by CdS nanoparticles for efficiently

photocatalytic degradation of tetracycline / L. Xiaofang, X. Tianhong, Y. Weifeng, W. Qiang, Z. Rongjiang // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2020. – V. 106. – P. 148-158. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.10.023.

33. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.

34. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.

35. **Kozhevnikova, N.S.** Preparation of stable colloidal solution of cadmium sulfide CdS using ethylendiaminetetraacetic acid / N.S. Kozhevnikova, A.S. Vorokh, A.A. Rempel' // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – V. 80. – I. 3. – P. 391-394. DOI: 10.1134/S1070363210030035.

36. Bogdanova, E.A. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

References:

1. Yepseu A.P., Ngoudjou L.E.T, Tigwere G.A. et al. Hot injection synthesis of CuS decorated CdS and ZnS nanomaterials from metal thiosemicarbazone complexes as single source precursors: Application in the photocatalytic degradation of methylene blue, *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol. 166, art. no. 112650. 10 p. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112650.

2. Alrababah Y.M., Sheng C.K. Wurtzite CdS ratio tunability on α-Fe_2O_3/CdS synergistic heterostructure for enhanced UV-induced photocatalytic decomposition of rhodamine 6G dye pollutant, *Alexandria Engineering Journal*, 2024, vol. 100, pp. 300-311. DOI: 10.1016/j.aej.2024.05.050.

3. Raju A.G., Rao B.D., Himabindu G., Botsa S.M. Fabrication of a heterostructure composite with CuO and FeS_2 as efficient photocatalyst for decolourisation of brilliant green, *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 17, pp. 2648-2656. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.166.

4. Zgura I., Preda N., Enculescu M. et al. Cytotoxicity, antioxidant, antibacterial, and photocatalytic activities of ZnO–CdS powders, *Materials*, 2020, vol. 13, issue 1, art. no 182, 17 p. DOI: 10.3390/ma13010182.

5. Pouretedal H.R., Basati S. Characterization and photocatalytic activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS nanoparticles in mesoporous SBA-15, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2015, vol. 34, issue 1, pp. 11-19. DOI: 10.30492/ijcce.2015.12617.

6. Aziz N.A.B., Sheng C.K. Impact of CuO loading for enhanced photocatalytic performance of CdS/CuO photocatalyst on rhodamine 6G dye decomposition under ultraviolet irradiation, *Materials Letters*, 2023, vol. 47, art. no. 134589. 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134589.

7. Khan M.D., Farooq M.H., Iqra F., Zulfiqar A., Rizwan M. Designing of visible light active composites of CuS and ZnO for improved photocatalytic performance under solar light irradiation, *Optik*, 2022, vol. 271, art. no. 170147. 9 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170147.

8. Weldegebrieal G.K., Sibhatu A.K. Photocatalytic activity of biosynthesized α-Fe_2O_3 nanoparticles for the degradation of methylene blue and methyl orange dyes, *Optik*, 2021, vol. 241, art. no. 167226. 15 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.167226.

9. Huang W., Lu X., Jia D. et al. Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of yttrium modified hematite (α-Fe_2O_3) nanocatalyst, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 15, pp. 25602-25611. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.101.

10. Hwang I.S., Manikandan V., Patil R.P. et al. Hydrogen-treated TiO_2 nanorods decorated with bimetallic Pd–Co nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial inactivation, *ACS Applied Nano Materials*, 2023, vol. 6, issue 3, pp. 1562-1572. DOI: 10.1021/acsanm.2c04160.

11. Duan X., Qian Y., Wu J. et al. Photocatalytic degradation of VOC waste gas in petrochemical sewage fields, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, vol. 61, issue 51, pp. 18676-18684. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03272.

12. Sharmin F., Basith M.A. Highly efficient photocatalytic degradation of hazardous industrial and pharmaceutical pollutants using gadolinium doped $BiFeO_3$ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 901, issue 65, art. no. 163604. 12 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163604.

13. Bora L.V. Solar photocatalytic pathogenic disinfection: fundamentals to state-of-the-art, *Water Science and Engineering*, 2022, vol. 16, issue 2, pp. 132-142. DOI: 10.1016/j.wse.2022.12.005.

14. Hossain Md.S., Sarkar S., Tarannum S. et al. Exploration of photo-catalytic activity of nano-hydroxyapatite based on the crystallographic parameters: Estimation of crystallite size using X-ray diffraction data, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2023, vol. 27, issue 6, art. no. 101769. 13 p. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101769.
15. Singh H., Bokare A., Kumar A. et al. Formation of magnetite-based ceramic materials and their photocatalytic applications, *Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications (Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials),* 2022, chapter 6, pp. 115-146. DOI: 10.1016/B978-0-323-89952-9.00016-6.
16. Liu Y., Liu Z., Huang D. et al. Metal or metal-containing nanoparticle@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst, *Coordination Chemistry Reviews,* 2019, vol. 388, pp. 63-78. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.031.
17. Aziz N.A., Sheng C.K., Jie H.J. Water remediation capability of cubic-phase CdS nanoparticles as photocatalyst on photodegradation of aqueous Rhodamine 6G dye under UV irradiation, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2023, vol. 18, issue 1, pp. 203-210. DOI: 10.15251/DJNB.2023.181.203.
18. Sheng C.K., Aziz N.A.B., Alrababah Y.M. Annealing temperature-dependent CdS phase tunability in improving photocatalytic efficiency towards aquatic dye decomposition, *Results in Materials*, 2023, vol. 19, art. no. 100445. 6 p. DOI: 10.1016/j.rinma.2023.100445.
19. Sheng C.K., Alrababah Y.M. pH-induced wurtzite-zinc blende heterogeneous phase formation, optical properties tuning and thermal stability improvement of green synthesized CdS nanoparticles, *Heliyon*, 2023, vol. 9, art. no. e15908. 10 p. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e15908.
20. Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Rempel S.V. Structure of cadmium sulfide nanoparticle micelle in aqueous olutions, *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol. 62, issue 2, pp. 398-402 DOI: 10.1007/s11172-013-0052-y.
21. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Uritskaya A.A. Cadmium sulfide nanoparticles prepared by chemical bath deposition, *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, issue 3, pp. 225-250. DOI: 10.1070/rcr4452.
22. Vorokh A.S., Kozhevnikova N.S., Baklanova I.V. et al. Mechanism of the formationof photosensitive nanostructured TiO_2 whith low content CdS nanoparticles, *Doklady Physical Chemistry*, 2016, vol. 467, issue 2, pp, 56-59. DOI: 10.1134/S0012501616040059.
23. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
24. Velisoju V.K., Aytam H.P., Akula V. Selective hydrogenation and dehydrogenation using hydroxyapatite-based catalysts, *Design and Applications of Hydroxyapatite-Based Catalysts.* Weinheim, Wiley-VCH, 2022, chapter 7, pp. 241-268. DOI: 10.1002/9783527830190.ch7.
25. Nasr-Esfahani M., Fekri S. Alumina/TiO2/hydroxyapatite interface nanostructure composite filters as efficient photocatalysts for the purification of air, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis,* 2012, vol. 107, issue 1, pp. 89-103. DOI: 10.1007/s11144-012-0457-x.
26. Navarro-Jaén S., Bobadilla L.F., Romero-Sarria F., Laguna O.H., Bion N., Odriozola J.A. Evaluation of the oxygen mobility in $CePO_4$-supported catalysts: mechanistic implications on the water–gas shift reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, issue 30, pp. 16391–16401. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03649.
27. Tawfik A., Tan X., Elsamadony M. et al. Graphene/hydroxyapatite nano-composite for enhancement of hydrogen productivity from delignified duckweed, *Fuel*, 2022, vol. 330, art. no. 125537. 12 p. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125537.
28. Trung T.S., Minh N.C., Cuong H.N. et al. Valorization of fish and shrimp wastes to nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposite for wastewater treatment, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, vol. 7, issue 4, art. no. 100485. 9 p. DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100485.
29. Piccirillo C., Castro P.M.L. Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: characteristics, performances and future perspectives, *Journal of Environmental Management*, 2017, vol. 193, pp. 79-91. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.01.071.
30. Sahoo S.K., Das A.A., Deka D., Naik B., Sahoo N.K. Organic-inorganic hybrid hydroquinone bridged V-CdS/HAP/Pd-TCPP: A novel visible light active photocatalyst for phenol degradation, *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 339, art. no.116721. 12 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116721.
31. Yan T., Li N., Jiang Z., Guan W., Qiao Z., Huang B. Self-sacrificing template synthesis of CdS quantum dots/Cd-Hap composite photocatalysts for excellent H_2 production under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, issue 45, pp. 20616-20626. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.093.
32. Xiaofang L., Tianhong X., Weifeng Y., Qiang W., Rongjiang Z. Hollow hydroxyapatite microspheres modified by CdS nanoparticles for efficiently photocatalytic degradation of tetracycline, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, vol. 106, pp. 148-158. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.10.023.
33. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
34. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya suspenzii apatita* [Method of

preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
35. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Rempel' A.A. Preparation of stable colloidal solution of cadmium sulfide CdS using ethylendiaminetetraacetic acid, *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, issue 3, pp. 391-394. DOI: 10.1134/S1070363210030035.
36. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

Original paper

Ex-situ modification of nanostructured hydroxyapatite by colloidal CdS particles

N.S. Kozhevnikova[1,2], E.A. Bogdanova[1,3], V.M. Skachkov[1], I.V. Baklanova[1], A.P. Tyutyunnik[1], L.Yu. Buldakova[1], M.Yu. Yanchenko[1], A.A. Yushkov[2]

[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

[2]*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

[3]*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.183

Abstract: The article discusses the possibility of obtaining functional composite materials with pronounced photocatalytic properties. A hybrid composite material based on nanoscale cadmium sulfide fixed on a matrix of hydroxyapatite obtained by precipitation from solution has been developed. The initial components and synthesized samples were certified using some modern physico-chemical analysis methods: X-ray phase analysis, energy dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, the Brunauer-Emmett-Teller method. The functional characteristics of the developed composite material $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$-CdS, in particular, the photocatalytic activity under the action of ultraviolet or visible radiation, are investigated. The efficiency of using the developed composite material as a photocatalyst was evaluated by the rate of oxidation of p-dihydroxybenzene (hydroquinone). Based on experimental data obtained, the values of the constants of the reaction rate of photocatalytic oxidation of hydroquinone and the time of its half-conversion under various conditions (radiation, the presence of a catalyst) are calculated. It is proved that the developed composite material, which is a hydroxyapatite modified with colloidal CdS particles, has pronounced catalytic properties and is a promising material for use as a photocatalyst. A patent application has been filed for the developed composite material.

Keywords: cadmium sulfide, chemical condensation from aqueous solutions, hydroxyapatite, composite material, photocatalysis.

Кожевникова Наталья Сергеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; доцент кафедры физической и коллоидной химии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет».

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Бакланова Инна Викторовна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Тютюнник Александр Петрович – к.х.н., заведующий лабораторией структурного и фазового анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Булдакова Лариса Юрьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Янченко Михаил Юрьевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Юшков Антон Александрович – к.ф-м.н., научный сотрудник отдела магнетизма твердых тел Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Natal'ya S. Kozhevnikova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of inorganic synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, lecturer at Physical and colloid chemistry department of Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC «Giredmet»
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Inna V. Baklanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of quantum chemistry and spectroscopy named after A.L. Ivanovsky, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Alexandr P. Tyutyunnik – Ph. D., Head of the Laboratory of structural and phase analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Larisa Yu. Buldakova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of physical-chemical methods of analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Mikhail Yu. Yanchenko – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of physical-chemical methods of analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Anton A. Yushkov – Ph. D., Researcher at the Department of Magnetism of Solids at the Institute of Natural Sciences and Mathematics of the Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 669.017.165 : 616.314-7 *Оригинальная статья*

Комплексный подход к исследованию структуры тернарного сплава CoCrMo: растровая электронная микроскопия и атомистическое моделирование

Д.А. Кравченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.И. Непша, С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.198

Аннотация: На примере тернарного наносплава *CoCrMo* проведено сравнительное исследование с применением экспериментальной методики растровой электронной микроскопии и атомистического моделирования методом молекулярной динамики. С использованием технологии селективного лазерного плавления на основе порошка *ПР-КХ28М6* был изготовлен образец, для которого идентифицирован неоднородный состав поверхности относительно присутствия кобальта и хрома, т.е. были обнаружены участки, одновременно обогащенные и обедненные данными элементами, что говорит о возможности формирования различных интерметаллидов на их основе. В процессе атомистического моделирования три наночастицы тернарного наносплава *CoCrMo* с числом атомов 10000, 15000 и 30000 были подвергнуты последовательному циклу нагревания и охлаждения, в том числе с идентификацией фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации соответственно. Определены соответствующие температуры начала и завершения фазового перехода. Описаны закономерности структурной и поверхностной сегрегации в тернарном наносплаве *CoCrMo*. Отмечено, что для наночастиц, содержащих 10000 атомов, формируется лишь оболочка из атомов кобальта без формирования ядра, в то время как для наночастиц, содержащих 15000 и 30000 атомов формировалась луковичная структура. Атомы хрома формируют или ядро наночастицы как при N=10000 или периферийную область как при N=15000 и 30000. Атомы молибдена ведут себя индифферентно, т.е. распределены равномерно по всему объему исследуемых наночастиц.

Ключевые слова: тернарный сплав CoCrMo, технология селективного лазерного плавления, микроструктура поверхности, метод молекулярной динамики, структурная и поверхностная сегрегация.

1. Введение

В настоящее время технология селективного лазерного плавления (SLM – selective laser melting) активно применяется как для получения макроскопических образцов [1], так и для создания металлических наноструктур и наночастиц [2-4]. SLM позволяет использовать для производства изделий новые принципы построения, такие как биомиметический подход [2], заключающийся в имитации биологических структур и их созданных эволюцией конструкционных и структурных преимуществ; топологическая оптимизация, позволяющая снижать вес изделий без ущерба для других свойств. Активное развитие и широкий спектр возможных применений делает технологию селективного лазерного плавления перспективным объектом для исследования, в том числе

© Д.А. Кравченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.И. Непша, С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков, 2024

применительно к наноразмерным объектам. В этой связи интерес представляют исследования процессов структурообразования, а также определение термодинамических характеристик многокомпонентных порошков, включая размерные эффекты [5]. Комплексный подход, сочетающий экспериментальное исследования структуры наночастиц и атомистическое моделирование закономерностей структурообразования на примере бинарных систем, апробировался нами в [6, 7]. Целью данной работы являлось исследование структуры тернарного сплава *CoCrMo* методом электронной микроскопии (на примере образца, напечатанного на SLM принтере) и с использованием атомистического моделирования (на примере наночастицы *CoCrMo*, полученной в результате последовательного цикла нагрева и охлаждения).

2. Методика SLM печати

Экспериментальная методология получения образца была подробно описана в [8]. В качестве SLM принтера использовалась модель 3DLAM Mini от компании 3DLAM со следующими параметрами: мощность лазерного излучения – до 200 Вт, применяется иттербиевый волоконный лазер с длиной волны излучения 1070 нм; высота порошкового слоя – 25 мкм, глубина проникновения луча – 1 слой, температура пятна лазера в точке плавления от 1360 до 1500°C, диаметр пятна расплава 33 микрона, фактический размер зерен порошка составляет 2,7-7,5 мкм, при этом компания производитель заявляет наличие фракций до 45 мкм.

Для порошка ПР-КХ28М6 изготовителем был заявлен состав, приведенный в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав порошка ПР-КХ28М6.

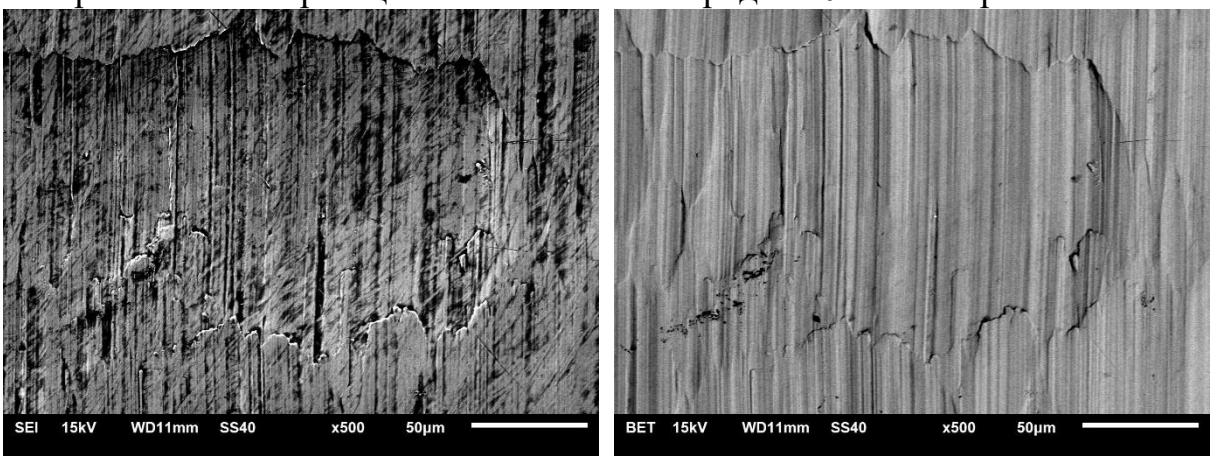
Fe	*C*	*Co*	*Cr*	*Ni*	*Mo*
< 0,75	< 0,16	63,0 – 69,0	26,0 – 30,0	< 0,10	5,0 – 7,0

3. Результаты исследования микроструктуры

В [8] микроструктура образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV в режимах вторичных и отраженных электронов. Исследования напечатанного образца в режиме вторичных электронов и в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ представлены на рис. 1.

Образцы имеют гомогенную структуру с минимальным количеством межзеренных границ. Есть основания полагать, что полученный сплав *CoCrMo* обладает относительно равномерным распределением компонентов в объеме образца на макроскопическом уровне. Элементный анализ поверхности образца (см. рис. 1; с использованием системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy

350), показал в достаточной мере неоднородный состав поверхности относительно присутствия кобальта и хрома, т.е. были обнаружены участки, одновременно обогащенные и обедненные данными элементами, что может быть косвенным признаком формирования интерметаллидов на их основе. Подобный результат в частности наблюдался в работе [9]. Энергодисперсионный микроанализ в [9] показал, что основной массе материала кобальт, хром и молибден распределены равномерно. Однако необходимо отметить, что как при использовании порошка, полученного «ручным» механическим перемешиванием, так и порошка, полученного механическим легированием, фиксируются отдельные включения частиц хрома и молибдена, а также их соединений с кобальтом и без него. Таким образом, на наноуровне структура тернарного сплава *CoCrMo* является более сложной. С прогностической точки зрения именно атомистическое моделирование позволяет уточнить закономерности структурной и поверхностной сегрегации на масштабах порядка 10 нанометров.



а б

Рис. 1. Микроструктура напечатанного образца из порошка ПР-КХ28М6 в режимах вторичных электронов (а) и отраженных электронов (б).

4. Методика атомистического моделирования

Для проведения молекулярно-динамического (МД) эксперимента (цикла последовательного нагревания и охлаждения) для тернарных частиц *CoCrMo*, состоящих из 10000 (диаметр наночастицы d =9,2 нм), 15000 (d =12 нм) и 30000 (d =15,5 нм) атомов (элементный состав представлен в Таблице 2), использовалось ПО LAMMPS [10] с потенциалом сильной связи [11, 12]. В исходном состоянии использовались наночастицы тернарного сплава *CoCrMo* с равномерным распределением компонентов, конфигурациях которых была создана в ПО Metropolis [13, 14]. С целью изучения закономерностей формирования конечной структуры в МД экспериментах использовалась достаточно высокая скорость изменения температуры – 1 К/пс. Такие скорости уже

доступны в экспериментальных исследованиях. Как отмечено в [15] при ионно-ассистированном осаждении металлическая пленка формируется в условиях гипервысоких скоростей охлаждения, поскольку скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов) достигает 10^{12}-10^{13} К/с [15], хотя для SLM технологии пока технологически доступны скорости 10^{8} К/с [16].

Таблица 2. Композиция тернарного сплава *CoCrMo* для атомистического моделирования.

Cr, ат. %	*Co*, ат. %	*Mo*, ат. %
29	63	8

Для нахождения перекрестных параметров межатомного взаимодействия использовалось так называемое правило Лоренца-Бертло – когда параметры A,ζ находятся как средние геометрические величины, а параметры p,q,r_0 как средние арифметические (см. Таблицу 3).

Таблица 3. Параметры потенциала сильной связи [11, 12].

Связь	A, эВ	ζ, эВ	p	q	r_0, Å
Co-Co	0,0950	1,4880	11,6040	2,2860	2,5131
Mo-Mo	0,2043	2,5097	10,0154	2,0511	2,7253
Cr-Cr	0,0407	1,1012	13,1852	0,8993	2,4981
Co-Mo	0,1393	1,9325	10,8097	2,1685	2,6192
Co-Cr	0,0622	1,2801	12,3946	1,5926	2,5056
Mo-Cr	0,0912	1,6624	11,6003	1,4752	2,6117

Такой подход апробирован, в частности для бинарных частиц в [5, 17], а для тернарных и многокомпонентных в [18-20] Параметр обрезки потенциала сильной связи r_{cut} соответствует условиям, предложенным в работах [11, 12].

В процессе МД моделирования наночастицы нагревались до 1700 К, а затем охлаждались до 300 К, начальная температура составляла 300 К. Время релаксации наночастицы перед каждым нагреванием и охлаждением составляло 15 пс. В программе LAMMPS [10] использовался классический алгоритм МД, в качестве алгоритма интегрирования уравнений движения использовался метод Верле [21]. Для термостатирования был выбран алгоритм Нозе-Гувера [22]. Анализ структуры тернарных наночастиц проводился методом сопоставления полиэдральных шаблонов (polyhedral template matching), реализованным в ПО Ovito [23].

5. Анализ результатов атомистического моделирования

На рис. 2 представлены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, отвечающие процессам нагревания (кривая 1) и охлаждения (кривая 2), для наночастиц различного размера

тернарного сплава *CoCrMo* (см. Таблицу 2). В выбранном температурном интервале происходили фазовые переходы, отвечающие соответственно плавлению и кристаллизации. Отметим некоторые особенности поведения зависимостей $U(T)$. Во-первых, полученные в результате кристаллизации конфигурации отвечают более низким значениям удельной энергии, причем с уменьшением размера системы различие достигает 0,1 эВ/атом. Во-вторых, для всех трех рассмотренных наночастиц характерно некоторое увеличение значений удельной энергии в конце процесса плавления, что особенно заметно на рис. 2 а. В-третьих, как и следовало ожидать [5-7, 17-20], фазовые переходы, отвечающие плавлению и кристаллизации, происходят в некотором интервале температур (см. Таблицу 3). Причем величины ΔT_m и ΔT_c ведут себя немонотонно при изменении размера наночастиц. Отметим также определенную сложность при оценке значений теплот фазовых переходов, в частности если для величины H_c визуально понятна тенденция её уменьшения с увеличением размера, то с величиной H_m не все так однозначно.

Таблица 3. Характерные температуры, описывающие фазовые переходы (плавление (melting) и кристаллизация (crystallization)) в наночастицах тернарного сплава *CoCrMo*.

N	$T_m^{(start)}$, К	$T_m^{(end)}$, К	$T_c^{(start)}$, К	$T_c^{(end)}$, К	ΔT_m, К	ΔT_c, К
10000	1475	1560	1000	895	85	105
15000	1540	1590	990	830	50	160
30000	1570	1640	970	855	70	115

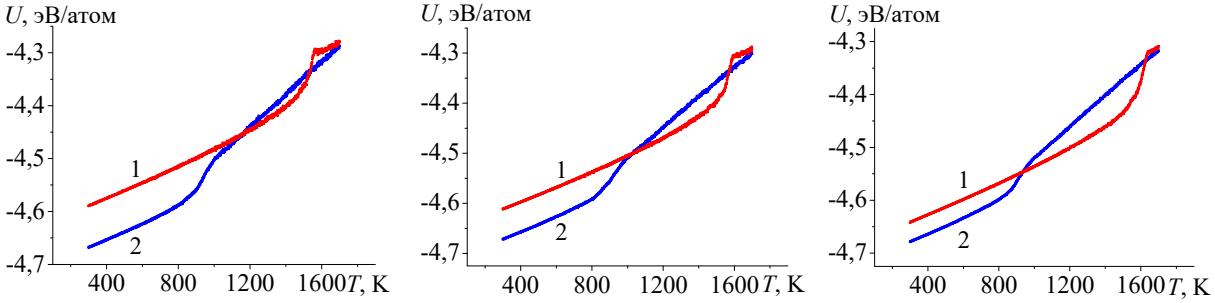


Рис. 2. Зависимости $U(T)$ наночастиц тернарного сплава *CoCrMo*: а – 10000 атомов, б – 15000 атомов, в – 30000 атомов.

С целью идентификации закономерностей структурной и поверхностной сегрегации были проанализированы конечные конфигурации наночастиц тернарного сплава *CoCrMo* с использованием ПО Ovito [23]. На рис. 3 представлено распределение элементов в наночастице тернарного сплава *CoCrMo*, а также определены локальные фазы. Исходя из анализа элементного состава наночастиц можно констатировать, что после плавления наночастиц *CoCrMo* сформировалась оболочка из атомов кобальта, также атомы кобальта присутствуют в

центральной части наночастиц. К процессу кристаллизации и последующего охлаждения оболочка из кобальта оказалось устойчива: для размера наночастицы из 10000 атомов оболочка содержит до 6 монослоев, в то время как для 15000 и 30000 атомов 3-4 монослоя. Конфигурации наночастиц, состоящих из 15000 и 30000 атомов соответсвуют луковичной структуре (onion-like structure [24]), для наночастицы, состоящей из 10000 атомов числа атомов кобальта в центральной части не хватило для построения ядра. Отметим, что атомы молибдена распределены практически равномерно по объему наночастицы, а атомы хрома или фомируют ядро наночастицы (см. рис. 3 б) или внутренний переферийный слой (см. рис. 3 д, з), но при этом они также могут находиться в центральной части наночастицы (см. рис. 3 з).

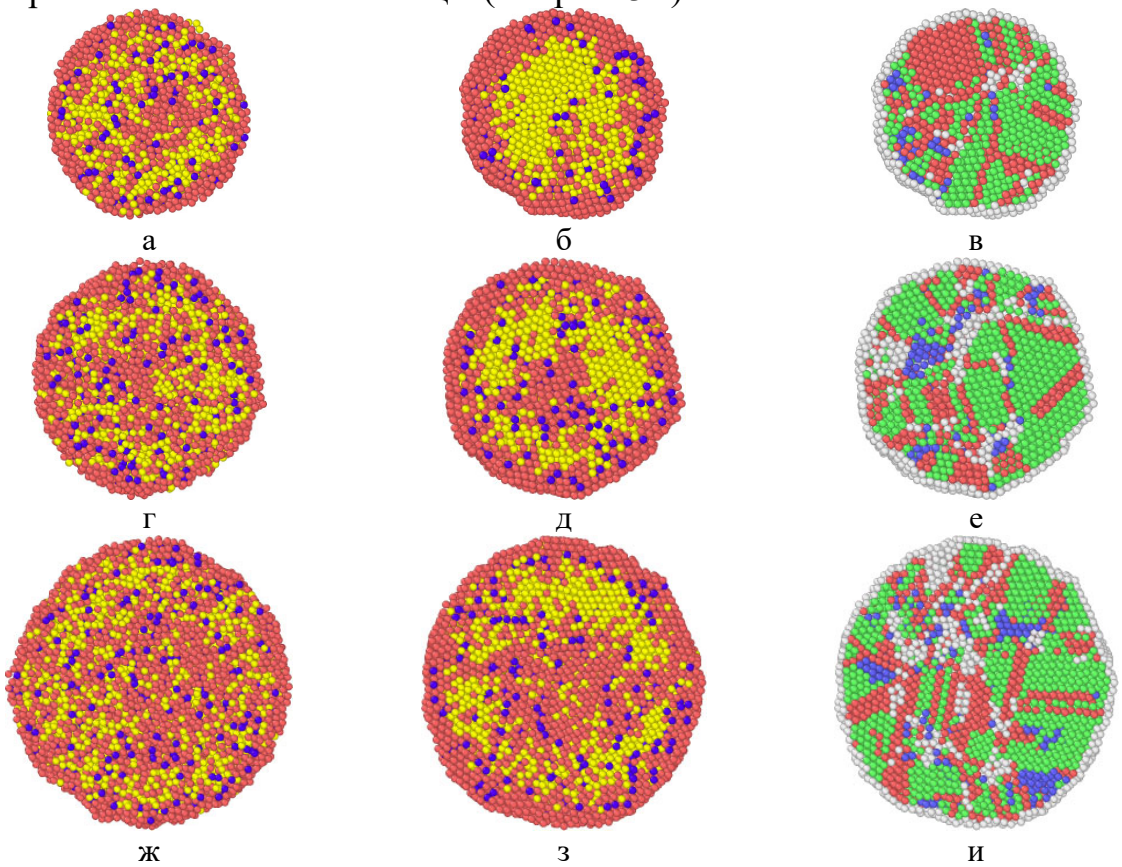


Рис. 3. Конфигурации (экваториальные сечения) наночастиц тернарного сплава *CoCrMo*: а, б, в – 10000 атомов, г, д, е – 15000 атомов, ж, з, и – 30000 атомов. Вкладки а, б, г, д, ж, з соответствуют распределению атомов в начале и в конце процесса охлаждения соответственно (розовым цветом показаны атомы кобальта, фиолетовым – молибдена, желтым – хрома), а вкладки в, е, и – распределению локальных фаз (зеленым цветом отмечены локальные ГЦК структуры, красным – ГПУ, синим – ОЦК, белым показаны атомы, принадлежность которых не удалось идентифицировать к вышеназванным локальным структурам.

Полученные закономерности (наличие ОЦК фазы, неравномерное распределение локальных ГЦК и ГПУ фаз в объеме частицы) могут как раз

свидетельствовать об образовании различных интерметаллидов, идентификация которых была произведена в [9]. Отличительной особенностью идентификации локальных структур для наночастиц тернарного сплава *CoCrMo* (в отличие от результатов [5, 6, 18-20]) является наличие атомов, принадлежность которых не удалось идентифицировать к кристаллическим локальным структурам (ГЦК, ГПУ и ОЦК) не только на поверхности наночастиц, но и в её центральной части. Этот эффект может также свидетельствовать о наличие специфических фаз, в частности эпсилон-фазы [9], которые не могут быть идентифицированы ПО [23].

Интерес представляет пространственное распределение локальных фаз в наночастицах тернарного сплава *CoCrMo*. На рис. 4 показаны распределения, соответствующее конфигурациям рис. 3 в, е, и. Атомы, неидентифицированные в ПО [23], удалены. Доля неидентифицированных атомов практически не зависит от размера наночастицы тернарного сплава *CoCrMo* и составляет порядка 25% от общего числа атомов. При этом распределение кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) меняется нелинейно. Так доля атомов, формирующих локальную ГЦК структуру, с ростом числа атомов изменяется следующим образом – 38, 41 и 35%; локальную ГПУ структуру – 32, 26 и 30%; локальную ОЦК структуру – 5, 8 и 10% соответственно. Визуально атомы, формирующие локальные ГЦК и ГПУ фазы формируют остов наночастицы, связующим «элементом» которого являются именно атомы, формирующие локальную ОЦК фазу.

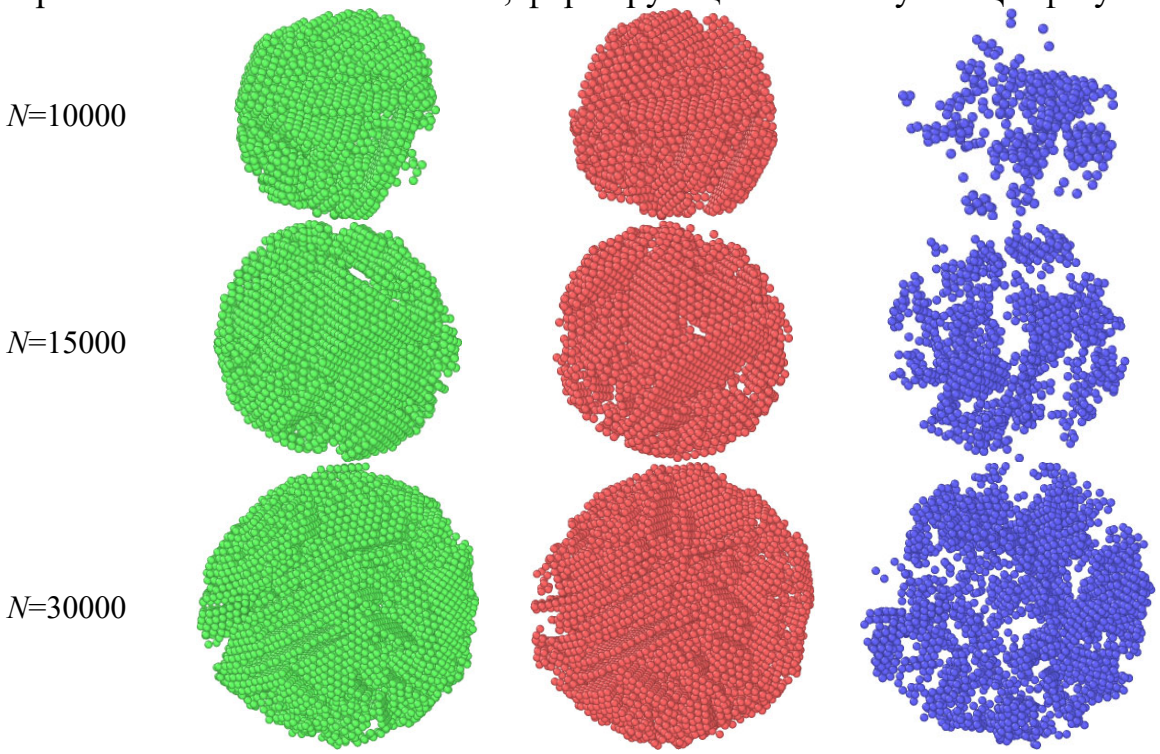


Рис. 4. Пространственное распределение локальных фаз в наночастицах тернарного сплава *CoCrMo*. Цветовое обозначение соответствует рис. 3.

6. Заключение

Как было показано в [25] закономерности поверхностной и структурной сегрегации могут быть обусловлены следующими факторами:

- относительной прочностью связей $A-A$, $B-B$ и $A-B$ между атомами (в данной случае используется терминология работы [24]). Если связь $A-A$ или $B-B$ сильнее, это способствует сегрегации (элемент, формирующий более сильные связи, будет иметь тенденцию сегрегировать к ядру частицы), тогда как более сильные $A-B$ связи будут способствовать тенденции к равномерному смешению;

- поверхностной энергией: металл с более низкой поверхностной энергией будет сегрегировать к поверхности наночастицы;

- атомным размером: он имеет отношение к ослаблению эффектов механического напряжения в наночастице, с тенденцией для более мелких атомов занимать положение в центре частицы;

- специфическими электронными эффектами для некоторых металлов (например, направленность связей);

- перераспределением заряда: перенос заряда между атомами означает, что более электроотрицательный атом будет иметь тенденцию к сегрегации на поверхность.

Не вступая в дискуссию о степени влияния и/или доминирующей роли каждого из этих факторов (методика исследований, описанная в данной работе, позволяет оценивать степень влияния на закономерности поверхностной сегрегации только факторов 1-3) для многокомпонентных наночастиц, в том числе для исследуемого в данной работе тернарного сплава *CoCrMo*, отметим, что размерный эффект, а также скорость нагревания и охлаждения могут существенно влиять на закономерности поверхностной сегрегации. В частности, «активация диффузионного механизма» на наш взгляд определяется именно скоростью нагревания и охлаждения. Таким образом, сценарии перемещения определенного сорта атомов могут быть не в полной мере реализованы в процессе моделирования. Этот эффект может быть частично нивелирован за счет длительного процесса релаксации в температурном интервале, отвечающем концу процесса кристаллизации (т.е. вблизи $T_c^{(end)}$), или при конечной температуре моделирования, что требует больших вычислительных затрат. Кроме того, важным результатом при исследовании наночастиц тернарного сплава *CoCrMo* можно считать дополнительное подтверждение концепции, которая была высказана в [19, 20], о том, что для многокомпонентных наночастиц можно идентифицировать три типа атомов с точки зрения их участия в сегрегационных процессах: 1) сорт атомов, проявляющих тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а

также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации (их распределение либо остается тем же, что в начальной конфигурации, либо становится однородным по всему объему наночастицы). В данной работе к первому типу атомов принадлежали атомы кобальта, ко второму – атомы хрома и кобальта (с учетом размерного эффекта), а к третьему – атомы молибдена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00039, https://rscf.ru/en/project/24-23-00039/).

Библиографический список:

1. **Yang, L**. Additive manufacturing of metals: the technology, materials, design and production / L. Yang, K. Hsu, B. Baughman et al. // Springer Series in Advanced Manufacturing. – Cham: Springer, 2017. – VII+168 p. DOI: 10.1007/978-3-319-55128-9.
2. **Zglobicka, I.** 3D diatom–designed and selective laser melting (SLM) manufactured metallic structures / I. Zglobicka, A. Chmielewska, E. Topal et al. // Scientific Reports. – 2019. – V. 9**.** – Art. № 19777. – 9 p. DOI: 10.1038/s41598-019-56434-7.
3. **Li, K** Additive manufacturing of a Co-Cr-W alloy by selective laser melting: In-situ oxidation, precipitation and the corresponding strengthening effects / K. Li, Z. Wang, K. Song et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2022. – V. 125. – P. 171-181. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.01.036.
4. **Wang, Z.** Selective laser melting of nanostructured Al-Y-Ni-Co alloy / Z. Wang, S. Scudino, J. Eckert, K.G. Prashanth // Manufacturing Letters. – 2020. – V. 25. – P. 21-25. DOI: 10.1016/j.mfglet.2020.06.005.
5. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Монография / С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Издательство верского государственного университета, 2023. – 143 с.
6. **Sdobnyakov, N.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
7. **Талызин, И.В.** Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов / И.В. Талызин, С.С. Богданов, В.М. Самсонов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.307.
8. **Кравченко, Д.А.** Исследование структуры и свойств стоматологических коронок, изготовленных методом селективного лазерного плавления и по технологии литья в форме / Д.А. Кравченко, О.Н. Медведева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 652-661. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.652.
9. **Сапрыкина, Н.А.** Формирование сплава системы кобальт-хром-молибден методом селективного лазерного плавления / Н.А. Сапрыкина, А.А. Сапрыкин, Ю.П. Шаркеев и др. // Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 2 (50). – С. 31-37. DOI: 10.18324/2077-5415-2021-2-31-37.
10. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url: http://lammps.sandia.gov. – 15.08.2024.
11. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
12. **Karolewski, M.A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals / M.A. Karolewski // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255. DOI: /10.1080/10420150108211842.
13. **Соколов, Д.Н.** Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624.
14. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация.** Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ

11.09.2019. – 1 с.
15. **Ташлыкова-Бушкевич, Ия.И.** Нанорельеф поверхности тонких пленок сплавов Al–Mn и Al–Ni при ионно-ассистированном осаждении на стекло / Ия.И. Ташлыкова-Бушкевич, И.А. Столяр // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. – № 3. – С. 23-39. DOI: 10.31857/S1028096023030172.
16. **Wang, A.** Characterisation of the multiple effects of Sc/Zr elements in selective laser melted Al alloy / A. Wang, Y. Yan, Z. Chen et al. // Materials Characterization. – 2022. – V. 183. – Art. № 111653. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111653.
17. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
18. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
19. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.
20. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
21. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
22. **Nosé, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nosé // Molecular Physics. – 1984. – V. 52. – I. 2. – P. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
23. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
24. **Suliz, K.V.** Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires / K.V. Suliz, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko et al. // Advanced Powder Technology. – 2022. – V. 33. – I. 3. – Art. № 103518. – 15 p. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103518.
25. **Ferrando, R.** Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters / R. Ferrando, A.Fortunelli, G. Rossi // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – I. 8. – P. 085449-1-085449-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085449.

References:

1. Yang L., Hsu K, Baughman B., et al. *Additive manufacturing of metals: the technology, materials, design and production*, Springer Series in Advanced Manufacturing. Cham, Springer, 2017, VII+168 p. DOI: 10.1007/978-3-319-55128-9.
2. Zglobicka I., Chmielewska A., Topal E. et al. 3D diatom–designed and selective laser melting (SLM) manufactured metallic structures, *Scientific Reports*, 2019, vol. **9**, art. no. 19777, 9 p. DOI: 10.1038/s41598-019-56434-7.
3. Li K., Wang Z., Song K. et al Additive manufacturing of a Co-Cr-W alloy by selective laser melting: In-situ oxidation, precipitation and the corresponding strengthening effects, *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, vol. 125, pp. 171-181. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.01.036.
4. Wang Z., Scudino S., Eckert J., Prashanth K.G. Selective laser melting of nanostructured Al-Y-Ni-Co alloy, *Manufacturing Letters*, 2020, vol. 25, pp. 21-25. DOI: 10.1016/j.mfglet.2020.06.005.
5. Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu. *Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh GTSK metallov pri termicheskom vozdejstvii: atomisticheskoe modelirovanie: monografiya* [Patterns of structure formation in binary nanoparticles of fcc metals under thermal influence: atomistic modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2023, 143 p.
6. Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V. et al. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles, *Computational Materials Science*, 2020, vol. 184, art. no. 109936, 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
7. Talyzin I.V., Samsonov V.M., Bogdanov S.S. et al. Identification of complex core-shell nanostructures from the radial distributions of the local density of components, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov,*

nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 307-320. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.307. (In Russian).
8. Kravchenko D.A., Medvedeva O.N. Studies of the structure and properties of dental crowns made by selective laser melting and according to the technology of casting, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 652-661. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.652. (In Russian).
9. Saprykina N.A., Saprykin A.A., Sharkeev Yu.P. et al.Formirovanie splava sistemy kobal't-khrom-molibden metodom selektivnogo lazernogo plavleniya [Formation of the cobalt-chromium-molybdenum system with the help of selective laser melting], *Sistemy. Metody. Tekhnologii [Systems. Methods. Technologies]*, 2021, no. 2 (50), pp. 31-37. DOI: 10.18324/2077-5415-2021-2-31-37. (In Russian).
10. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: www.url: http://lammps.sandia.gov. (accessed 15.08.2023).
11. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
12. Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bccmetals, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2001, vol. 153, issue 3, pp 239-255. DOI: /10.1080/10420150108211842.
13. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Savina K.G., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. Novye vozmozhnosti vysokoproizvoditel'nykh raschetov nanosistem s ispol'zovaniem programmnogo obespecheniya Metropolis [New opportunities for high-performance simulations of nanosystem using Metropolis software], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624. (In Russian).
14. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
15. Tashlykova-Bushkevich I.I., Stolyar I.A. Surface nanorelief of thin films of Al–Mn and Al–Ni alloys in the case of ion-assisted deposition on glass, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2023, vol. 17, issue 2, pp. 338-351. DOI: 10.1134/S1027451023020179.
16. Wang A., Yan Y., Chen Z. et al. // Characterisation of the multiple effects of Sc/Zr elements in selective laser melted Al alloy, *Materials Characterization*, 2022, vol. 183, art. no. 111653, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111653.
17. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
18. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
19. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (In Russian).
20. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskikh nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589. (In Russian).
21. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967, vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
22. Nosé S.A. Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 1984, vol. 52, issue 2, pp. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
23. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
24. Suliz K.V., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. et al. Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires, *Advanced Powder Technology*, 2022, vol. 33, issue 3, art. no. 103518, 15 p. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103518.
25. Ferrando R., Fortunelli A., Rossi G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic

nanoclusters, *Physical Review B*, 2005, vol. 72, issue 8, pp. 085449-1-085449-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085449.

Original paper

An integrated approach to studying the structure of ternary CoCrMo alloy: scanning electron microscopy and atomistic simulation

D.A. Kravchenko, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov N.I. Nepsha, S.S. Bogdanov, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.198

Abstract: A comparative study combining the experimental technique of scanning electron microscopy and atomistic simulation by (molecular dynamics) was carried out using of the ternary *CoCrMo* nanoalloy as an example. Employing the technology of selective laser melting based on the *PR-KH28M6* powder, a sample was made for which a non-uniform surface composition with respect to the presence of cobalt and chromium was identified, i.e. areas were simultaneously enriched and depleted in these elements, which indicates the possibility of forming various intermetallic compounds based on them. In the process of atomistic simulation, three nanoparticles of the ternary *CoCrMo* nanoalloy with the number of 10000, 15000 and 30000 atoms were subjected to a sequential cycle of heating and cooling, including the identification of phase transitions corresponding to melting and crystallization, respectively. The corresponding temperatures of the beginning and end of the phase transition were determined. The regularities of structural and surface segregation in the ternary *CoCrMo* nanoalloy are described. It is noted that for nanoparticles containing 10000 atoms, only a shell of cobalt atoms is formed without forming a core, while for nanoparticles containing 15000 and 30,000 atoms, an onion-like structure is formed. Chromium atoms form either the core of the nanoparticle as at N=10000 or the peripheral region as at N=15000 and 30000. Molybdenum atoms behave indifferently, i.e. are distributed uniformly throughout the entire volume of the nanoparticles under study.

Keywords: ternary CoCrMo alloy, selective laser melting technology, surface microstructure, molecular dynamics method, structural and surface segregation.

Кравченко Дарья Алексеевна – аспирант 1 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Непша Никита Игоревич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
Богданов Сергей Сергеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Daria A. Kravchenko – 1st year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Andrei Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Nikita I. Nepsha – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Sergei S. Bogdanov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 17.09.2024; после рецензирования/revised: 07.10.2024; принята/accepted 10.10.2024.

УДК 538.915, 544.723.5 *Оригинальная статья*

Адсорбция бария на поверхности GaN(0001)

М.Н. Лапушкин
ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
lapushkin@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.210

Аннотация: Впервые проведен расчет адсорбции атомов бария на поверхности грани (0001) *GaN* методом функционала плотности. *2D*-слой *GaN* моделировался суперъячейкой *GaN*(0001) 2×2 содержащих 10 бислоя *GaN*. Расчет электронной плотности состояния и энергии адсорбции атома *Ba* проводился для пяти мест адсорбции атома *Ba*: в ямочной позиции, в мостиковых позициях между поверхностными атомами *Ga* (*N*) и над поверхностным атомом *Ga* (*N*). Один атом *Ba* приходился на 4 поверхностных атомов *Ga* в первом бислое *GaN*. Наиболее предпочтительно адсорбция атома бария над поверхностным атомом *N*. Энергия адсорбции составляет величину: 2,96 эВ. Адсорбция атомов *Ba* приводит к незначительной реконструкции поверхности *GaN*: максимальный сдвиг слоя атомов *Ga* (*N*) не превышает 0,11 Å. Адсорбция *Ba* приводит к образованию поверхностной зоны ниже уровня Ферми.

Ключевые слова: метод функционала плотности, электронная структура, интерфейс, поверхность, адсорбция, барий, GaN.

1. Введение

Кристалл *GaN* является широкозонным полупроводником обладающий хорошей теплопроводностью [1], высокой светоотдачей [2], высокой термостойкостью [3], что обеспечило широкое применение *GaN* в электронике: мощных полупроводниковых элементов [4,5] и синих светодиодов [6,7]. Переход от кристаллов к двумерным (2*D*) материалам приводит к тому, что спектр энергетических уровней и плотность состояний (*DOS* – density of states) этих материалов значительно изменяется. Это обеспечивает 2*D* материалам уникальные физические и химические свойства. Детальный обзор экспериментальных и теоретических исследований, а также физических и химических свойств поверхности *GaN* приведен в большом обзоре [8].

Существуют большое количество расчетов как кристаллов, так и 2*D*-слоев *GaN*, ссылки на эти работы приведены в обзоре [8].

Исследованиям адсорбции атомов щелочноземельных металлов на поверхности уделялось мало внимания, хотя были получены интересные результаты. В работе [9] проведен расчет адсорбции атомов бериллия на поверхности 2*D*-слоя *GaN*(0001) и показано, что выгодно замещение поверхностного атома *Ga* атомом *Be*. Исследованиям адсорбции атомов магния на поверхности уделено больше всего внимания так как *Mg* является популярной примесью *p* –типа в *GaN* [10,11]. Так, например, в [12] исследована адсорбция и внедрение атомов *Mg* в 2*D*-слой *GaN*(0001).

© М.Н. Лапушкин, 2024

При покрытии 0,25 монослоя Mg предпочтительна адсорбция в позиции $T4$ над поверхностным атомом N.

Синтез графеноподобного $g-GaN$ [13] стимулировал и расчеты адсорбции различных атомов на данной поверхности. Так в работе [14] была исследована адсорбция атомов щелочноземельных атомов и в том числе Ba на поверхности $g-GaN$. Показано, что предпочтительна адсорбция Ba либо над поверхностным атомом Ga либо в мостиковой позиции между атомами Ga и N. Энергия адсорбции E_{ads} равна 4,11 эВ. Адсорбированный атом Ba расположен на высоте 3,21 Å над $g-GaN$. Адсорбция Ba приводит к образованию узкой зоны около уровня Ферми E_F.

Экспериментально адсорбция бария на поверхности $n-GaN(0001)$ была исследована, например, в [15,16]. В [15] исследована пленка $GaN(0001)$ n-типа толщиной 4 мкм на поверхности сапфира методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии. Найдены осцилляции фотоэмиссионного тока связанные с интерференционными эффектами в пленке $GaN(0001)$. Результаты фотоэмиссионных экспериментов были интерпретированы как формирование аккумуляционного $2D$-слоя. В [16] исследована пленка $GaN(0001)$ n-типа толщиной 4,2 мкм на поверхности сапфира методом при синхронном облучении при энергии квантов от 50 до 400 эВ. Для чистой поверхности $GaN(0001)$ выше максимума валентной зоны было найдена широкая зона поверхностных состояний. Адсорбция атомов бария привела к формированию новой узкой зоны шириной ~1,5 эВ ниже уровня Ферми, которую интерпретировали как зону аккумуляционного $2D$-слоя.

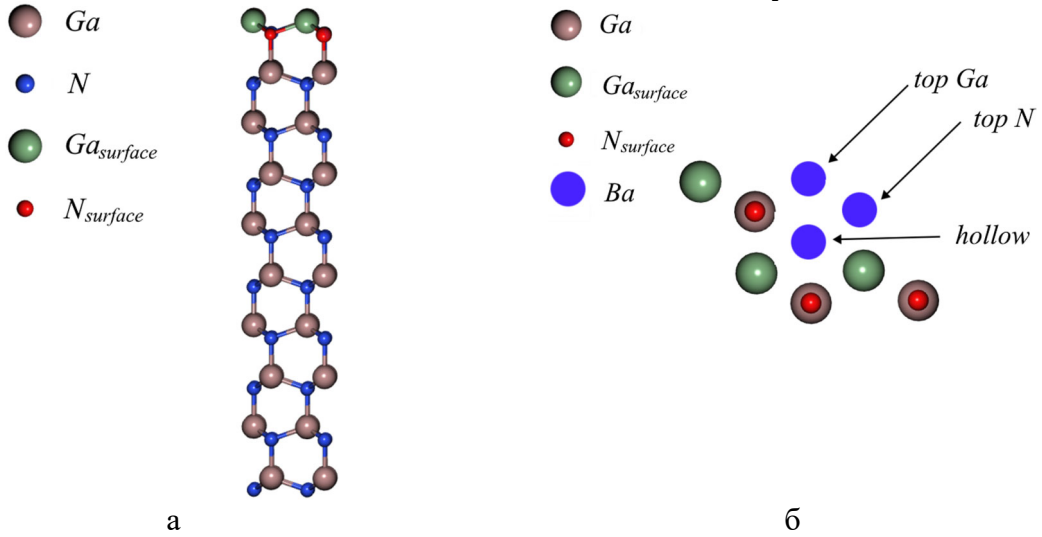
В работе [17] синтезировано тройное соединение $Ba_3Ga_3N_5$, которое является широкозонным полупроводником.

Целью данной работы было рассчитать электронную структуру адсорбированного Ba на поверхности $2D$-слоя $GaN(0001)$ и энергию связи атомов Ba, что позволит определить предпочтительные места адсорбции атомов Ba на поверхности $GaN(0001)$. Результаты работы позволят лучше понять и интерпретировать результаты более ранних работ по исследованиям адсорбции атомов щелочноземельных металлов на поверхности $GaN(0001)$.

2. Методический раздел

Расчеты из первых принципов выполняются в рамках теории функционала плотности DFT, реализованной в пакете QUANTUM ESPRESSO [18] с использованием обменно-корреляционного функционала описанного в аппроксимации локальной плотности (LDA – local density

approximation) в форме Perdew-Zinger (PZ) интерполяции [19]. Суперъячейка (0001) 2×2×2 была изготовлена с использованием графической программы с открытым исходным кодом BURAI-1.3 [20]. Вакуумный зазор между $2D$-слоями был 18 Å, чтобы избежать влияния паразитных электрических полей. Ограничение кинетической энергии и ограничение плотности заряда были выбраны 40 Ry и 350 Ry. Использована гамма-центрированная сетка по k-точкам 4×4×1 для всех $2D$ систем в этой статье. Сходимость составила $1 \cdot 10^{-6}$ Ry.



а б

Рис. 1. $2D$-слой W (а). Положение адатомов Ge на $2D$-слое W: вид сверху (б). Синий шар – атом W, тёмно-синий шар – поверхностный атом W, красный шар – атом Ge.

GaN имеет структуру вюрцита с следующими параметрами решетки: $a = b = 3{,}21629$ Å и $c = 5{,}23996$ Å. Один атом Ba приходится на 4 поверхностных атомов Ga. Суперъячейка состоит из 10 бислоев GaN. Релаксации подвергались только верхний бислой GaN. Положение остальных бислоев GaN было зафиксировано, что было сделано для моделирования объема GaN. Связи атомов азота нижнего бислоя GaN были насыщены псевдоатомами водорода. Стадия релаксации параметров ячейки суперъячейки длится до достижения давления менее 0,5 кбар.

3. Результаты и обсуждение

Для чистой поверхности релаксированного $2D$-слоя GaN (0001) была рассчитана релаксация поверхности относительно нерелаксированного $2D$ -слоя GaN (0001). Величину релаксации можно определить по следующей формуле:

$$\Delta_{ij} = (d_{ij} - d_{0ij}) / d_{0ij}, \quad (1)$$

где Δ_{ij} – относительное изменение расстояния между i-тым и j-тым слоями атомов Ga для релаксированной и нерелаксированной поверхности. d_{0ij} – расстояние между между i-тым и j-тым слоем атомов

Ga для нерелаксированной поверхности и d_{ij} – расстояние между между i-тым и j-тым слоем атомов Ga для релаксированной поверхности. Знак «–» означает уменьшение расстояния. Получено следующее значение: Δ_{12} = -0,010.

Была рассчитана энергия адсорбции (E_{ads}) атомов Ba на поверхности GaN в пяти позициях: ямочной (hollow), над поверхностным атомом Ga (top Ga), над поверхностным атомом N (top N), мостиковой между атомами Ga (bridge Ga) и мостиковой между атомами N (bridge N) по следующей формуле:

$$E_{ads} = -(E_{Ba/GaN} - E_{GaN} - E_{Ba}), \quad (2)$$

где $E_{Ba/GaN}$ и E_{GaN} – полные энергии поверхности с адсорбированным Ba и без него, E_{Ba} – полная энергия атома Ba. Значения энергии адсорбции атомов Ba и расстояния между плоскостью, образованной центрами поверхностных атомов Ga, и положением адсорбированного атома Ba приведены в Таблице 1. Наиболее предпочтительной является адсорбция Ba над поверхностным атомом N. Адсорбция атомов Ba в мостиковых позициях bridge Ga и bridge N приводит к смещению атомов Ba соответственно в положение top N и hollow.

Таблица 1. Энергия адсорбции атома бария и расстояние между уровнем поверхностных атомов Ga и плоскостью адсорбированных атомов.

Положение	E_{ads}, эВ	h, Å
hollow	2,95	2,60
top Ga	2,42	3,11
top N	2,96	2,60

Разницы между энергиями в положении hollow и top N незначительная, в обоих случаях образуется связь с тремя атомами галлия. Наиболее удаленный атом галлия от атома азота сдвигается на 0,45 Å вниз.

Наблюдается незначительная реконструкция поверхности GaN, вызванная адсорбцией атомов Ba, вызванная взаимодействием валентных электронов адсорбционной системы. Поверхностные атомы GaN, выделенные зеленым и красным цветом на рис. 1 б, сдвигаются вверх и получено следующее значение для релаксации поверхности: Δ_{12} = 0,041.

Результаты расчета плотности состояний (DOS) чистой поверхности $2D$-слоя GaN и с адсорбированным барием представлены на рис. 2. На рис. 2 а-в представлена плотность состояний $2D$-слоя GaN в поверхностном бислое GaN и приповерхностном бислое и десятом бислое, самом удаленным от поверхностного бислоя GaN. Валентная зона GaN сформирована $N\,2p$ состояниями и $Ga\,4s$ и $Ga\,4p$ состояниями с преобладающим вкладом $N\,2p$ состояний.

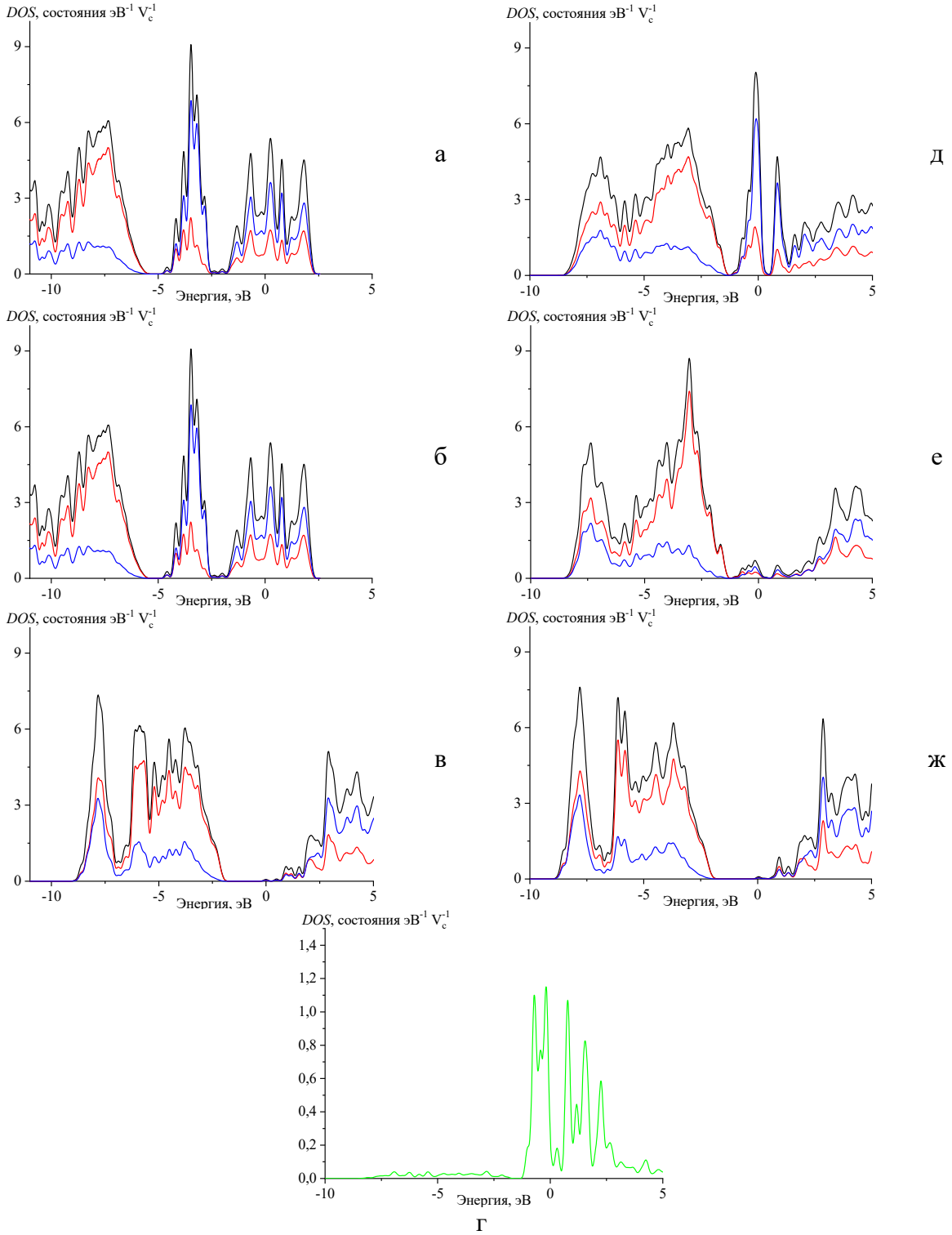


Рис. 2. Рассчитанная полная и парциальная плотность состояний $2D$-слоя *GaN* (а-в) и с адсорбированным слоем *Ba* (г-ж). Полная плотность состояний, поверхностного бислоя *GaN* (а, д), приповерхностного бислоя *GaN* (б, е), десятого считая от поверхности бислоя *GaN* (ж) и адсорбированного слоя *Ba* (г). V_c – объем элементарной ячейки. Полная плотность состояний в бислое *GaN* – черным цветом и в слое бария – зеленым цветом. Плотность состояний азота – красным цветом и галлия – синим цветом.

Для поверхностного бислоя (см. рис. 2 а) характерна зона, обладающая три выделяющихся пика, с максимумом и 3,5, 7,4 и 11,8 эВ. Вклад в первый пик вносит в основном $N\,2p$ состояния с примесью $Ga\,4p$ состояний. Вклад во второй пик вносит в основном $N\,2p$ состояния с примесью $Ga\,4s$ состояний. На уровне Ферми наблюдается широкий пик поверхностных состояний, который сформирован состояниями Ga в основном $Ga\,4p$. Небольшой пик $N\,2p$ состояний слоя атомов N также расположен на уровне Ферми, отметим, что атомы N расположены на 0,75 ниже атомов Ga. Для первого подповерхностного бислоя (см. рис. 2 б) структура валентной зоны намного изменяется и исчезает пик при 3,5 эВ. Также основной вклад вносят состояния азота. Пик поверхностных состояний уменьшается в 30 раз. Для десятого (пятого) слоя вид валентной зоны совпадает с валентной зоной кристалла GaN. Ширина запрещенной зоны ~2,3 эВ.

Результаты расчета чистой поверхности хорошо совпадают с теоретическими расчетами [8] и экспериментальными данными [8] .

Адсорбция бария приводит к следующим изменениям в спектре валентной зоны и зоны поверхностных состояний. На уровне Ферми и ниже наблюдается пик поверхностных состояний $Ba\,6s$. Для первого (поверхностного) бислоя GaN валентная зона становится более приближенной к валентной зоне объема. Для второго (подповерхностного) бислоя GaN изменения незначительны. Для десятого бислоя GaN изменения еще менее заметны.

Полученные результаты находятся в некотром противоречии с интерпретацией экспериментальных данных по адсорбции 0,25 монослоя Ba на поверхности $n-GaN\,(0001)$ в работе [15]. При используемых энергиях возбуждения 50-150 эВ в [15] глубина зондирования составляет порядка ~12 Å, что соответствует 5 бислоям GaN. Однако основной вклад вносит поверхностный слой Ba и два ближайших к нему бислоя GaN. В работе [15] после адсорбции 0,25 монослоя Ba на E_F наблюдался пик, который был связан с аккуляционным слоем и не наблюдался пик поверхностных состояний GaN на E_F. Однако из расчета следует, что это пик связан с состояними Ba и поверхностными состояниями GaN. В эксперименте не наблюдалось для чистой поверхности поверхностного состояния на E_F, а наблюдался пик поверхностных состояний рядом максимумом валентной зоны, что можно связать с особенностями обработки поверхности перед измерениями.

Наиболее вероятно рассхождение в интерпретации данных [15] и расчета связано может быть с некорректным определением потока атомов бария.

4. Заключение

Впервые проведен расчет адсорбции Ba на поверхности $2D$-слоя $GaN\,(0001)$ методом функционала плотности. Валентная зона $2D$-слоя $GaN\,(0001)$ сформирована $N\,2p$ состояниями и $Ga\,4s$ и $Ga\,4p$ состояниями с преобладающим вкладом $N\,2p$ состояний. Ширина запрещенной зоны равны 2,30 эВ. На уровне Ферми расположено поверхностное состояние, образованное электронами галлия. Показано, что адсорбция атома Ba предпочтительна над поверхностным атомом N и энергия адсорбции атомов Ba равна 2,96 эВ. Энергия адсорбции атомов Ba в ямочной позиции чуть меньше и равна 2,95 эВ. Наблюдается незначительная реконструкция поверхности $GaN\,(0001)$ при адсорбции атомов Ba. Адсорбция Ba приводит к образованию поверхностного состояния на уровне Ферми с шириной на полувысоте 1,0 эВ.

Библиографический список:

1. **Qian, X.** Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials / X. Qian, J. Zhou, G.Chen // Nature Materials. – 2021. – V. 20. – I. 9. – P. 1188-1202. DOI: 10.1038/s41563-021-00918-3.

2. **Buffolo, M.** Defects and reliability of GaN-based LEDs: review and perspectives / M. Buffolo, A. Caria, F. Piva et al. // Physica Status Solidi (a). – 2022. – V. 219. – I. 8. – Art № 2100727. – 22 p. DOI: 10.1002/pssa.202100727.

3. **Emon, A.I.** A review of high-speed GaN power modules: state of the art, challenges, and solutions / A.I. Emon, A.B. Mirza, J. Kaplun et al. // IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics. – 2022. – V. 11. – I. 3. – P. 2707-2729. DOI: 10.1109/JESTPE.2022.3232265.

4. **Sun, R.** GaN power integration for high frequency and high efficiency power applications: a review / R. Sun, J. Lai, W. Chen, B. Zhang // IEEE Access. – 2020. – V. 8. – P. 15529-15542. DOI: 10.1109/ACCESS.2020.2967027.

5. **Kozak, J.P.** Stability, reliability, and robustness of GaN power devices: a review / J.P. Kozak, R. Zhang, M. Porter et al. // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2023. – V. 38. – I. 7. – P. 8442-8471. DOI: 10.1109/TPEL.2023.3266365.

6. **Zhang, Y.** Recent advances on gan-based micro-leds / Y. Zhang, R. Xu, Q. Kang et al. // Micromachines. – 2023. – V. 14. – I. 5. – Art. № 991. – 19 p. DOI: 10.3390/mi14050991.

7. **Behringer, M.** Blue high-power laser diodes--beam sources for novel applications: overview and outlook / M. Behringer, H. König // PhotonicsViews. – 2020. – V. 17. – I. 2. – P. 60-63. DOI: 10.1002/phvs.202000018.

8. **Bermudez, V.M.** The fundamental surface science of wurtzite gallium nitride / V.M. Bermudez // Surface Science Reports. – 2017. – V. 72. – I. 4. – P. 147-315. DOI: 10.1016/j.surfrep.2017.05.001.

9. **Northrup, J.E.** Incorporation of beryllium on the clean and indium-terminated GaN (0001) surface / J.E. Northrup // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – I. 19. – P. 2855-2857. DOI: 10.1063/1.1368369.

10. **Lyons, J.L.** First-principles theory of acceptors in nitride semiconductors / J.L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti, C.G. Van de Walle // Physica Status Solidi (b). – 2015. – V. 252. – I. 5. – P. 900-908. DOI: 10.1016/j.cossms.2024.101148.

11. **Reshchikov, M.A.** Photoluminescence from vacancy-containing defects in GaN / M.A. Reshchikov // Physica Status Solidi (a). – 2023. – V. 220. – I. 10. – Art. № 2200402. –8 p. DOI: 10.1002/pssa.202200402.

12. **Sun, Q.** Energetics of Mg incorporation at GaN (0001) and Ga N $(000\,\bar{1})$ surfaces / Q. Sun, A. Selloni, T.H. Myers et al. // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – I. 15. – Art. № 155337. – 9 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.155337.

13. **Al Balushi, Z.Y.** Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation / Z.Y. Al Balushi, K. Wang, R. K. Ghosh et al. // Nature Materials. – 2016. – V. 15. – I. 11. – P. 1166-1171. DOI: 10.1038/nmat4742.

14. **Cui, Z.** Tuning the optoelectronic properties of graphene-like GaN via adsorption for enhanced optoelectronic applications / Z. Cui, X.Wang, M. Li et al. // Solid State Communications. – 2019. – V. 296. – P. 26-31. DOI: 10.1016/j.ssc.2019.04.010.

15. **Бенеманская, Г.В.** Модификация электронной структуры и формирование аккумуляционного слоя ультратонких интерфейсов Ba/n-GaN и Ba/n-AlGaN / Г. В. Бенеманская, С. Н. Тимошнев, С. В. Иванов и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145. – Вып. 4. – С. 684-696.
16. **Бенеманская, Г.В.** Аккумуляционный зарядовый слой на поверхности n-GaN (0001) с ультратонкими Ba покрытиями / Г. В. Бенеманская, Г. Э. Франк-Каменецкая // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2005. – Т. 81. – Вып. 10. – С. 642-645
17. **Hintze, F.** $Ba_3Ga_3N_5$: a novel host lattice for Eu^{2+}-doped luminescent materials with unexpected nitridogallate substructure / F. Hintze, F. Hummel, P. J. Schmidt et al. // Chemistry of Materials. – 2012. – V. 24. – I. 2. – P. 402-407. DOI: 10.1021/cm203323u.
18. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – №. 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
19. **Perdew, J.P.** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 10. – P. 5048-5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
20. **Nishihara, S.** BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO / S. Nishihara. – Режим доступа: www.url: https://nisihara.wixsite.com/burai. – 16.07.2024.

References:

1. Qian X., Zhou J., Chen G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials, *Nature Materials*, 2021, vol. 20, issue 9, pp. 1188-1202. DOI: 10.1038/s41563-021-00918-3.
2. Buffolo M., Caria A., Piva F. et al. Defects and reliability of GaN-based LEDs: review and perspectives, *Physica Status Solidi (a)*, 2022, vol. 219, issue 8, art. no. 2100727, 25 p. DOI: 10.1002/pssa.202100727.
3. Emon A.I., Mirza, A. B., Kaplun, J. et al. A review of high-speed GaN power modules: state of the art, challenges, and solutions, *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 2022, vol. 11, issue 3, pp. 2707-2729. DOI: 10.1109/JESTPE.2022.3232265.
4. Sun R., Lai J., Chen W., Zhang B. GaN power integration for high frequency and high efficiency power applications: a review, *IEEE Access*, 2020, vol. 8, pp. 15529-15542. DOI: 10.1109/ACCESS.2020.2967027.
5. Kozak J.P., Zhang R., Porter M. et al. Stability, reliability, and robustness of GaN power devices: a review, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2023, vol. 38, issue 7, pp. 8442-8471. DOI: 10.1109/TPEL.2023.3266365.
6. Zhang Y., Xu R., Kang Q. et al. Recent advances on gan-based micro-leds, *Micromachines*, 2023, vol. 14, issue 5, art. no. 991, 19 p. DOI: 10.3390/mi14050991.
7. Behringer M., König H. Blue high-power laser diodes--beam sources for novel applications: overview and outlook, *PhotonicsViews*, 2020, vol. 17, issue 2, pp. 60-63. DOI: 10.1002/phvs.202000018.
8. Bermudez V.M. The fundamental surface science of wurtzite gallium nitride, *Surface Science Reports*, 2017, vol. 72, issue 4, pp. 147-315. DOI: 10.1016/j.surfrep.2017.05.001.
9. Northrup J.E. Incorporation of beryllium on the clean and indium-terminated GaN (0001) surface, *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 78, issue 19, pp. 2855-2857. DOI: 10.1063/1.1368369.
10. Lyons J.L., Alkauskas A., Janotti A., Van de Walle C.G. First-principles theory of acceptors in nitride semiconductors, *Physica Status Solidi (b)*, 2015, vol. 252, issue 5, pp. 900-908. DOI: 10.1016/j.cossms.2024.101148.
11. Reshchikov M.A. Photoluminescence from vacancy-containing defects in GaN, *Physica Status Solidi (a)*, 2023, vol. 220, issue 10, art. no. 2200402, 8 p. DOI: 10.1002/pssa.202200402.
12. Sun Q., Selloni A., Myers T.H., Doolittle W.A. Energetics of Mg incorporation at GaN (0001) and GaN $(000\bar{1})$ surfaces, *Physical Review B*, 2006, vol. 73, issue 15, art. no. 155337, 9 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.155337.
13. Al Balushi Z.Y, Wang K., Ghosh R.K. et al. Two-dimensional gallium nitride realized via grapheme encapsulation, *Nature Materials*, 2016, vol. 15, issue 11, pp. 1166-1171. DOI: 10.1038/nmat4742.
14. Cui Z., Wang X., Li M. et al. Tuning the optoelectronic properties of graphene-like GaN via adsorption for enhanced optoelectronic applications, *Solid State Communications*, 2019, vol. 296, pp. 26-31. DOI: 10.1016/j.ssc.2019.04.010.
15. Benemanskaya G.V., Timoshnev S.N., Ivanov S.V et al. Modification of the electronic structure and formation of an accumulation layer in ultrathin Ba/n-GnN and Ba/n-AlGaN interfaces, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2014. vol. 118, issue 4, pp. 600-610. DOI: 10.1134/S1063776114040098.
16. Benemanskaya G. V., Frank-Kamenetskaya G.É., Journal *of Experimental and Theoretical Physics Letters,* 2005, vol. 81, issue 10, pp. 519–522 DOI: 10.1134/1.1996761.

17. Hintze F., Hummel F., Schmidt P.J. et al. $Ba_3Ga_3N_5$: a novel host lattice for Eu^{2+}-doped luminescent materials with unexpected nitridogallate substructure, *Chemistry of Materials*, 2012, vol. 24, issue 2, pp. 402-407. DOI: 10.1021/cm203323u.
18. Giannozz, P., Baroni S., Bonini N. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, art. no. 395502, 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
19. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 1981, vol. 23, issue 10, pp. 5048-5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
20. Nishihara S. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. Available at: https://nisihara.wixsite.com/burai (accessed 16.07.2024).

Original paper

Adsorption of barium on surface of GaN(0001)

M.N. Lapushkin
Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.210

Abstract: For the first time, the adsorption of barium atoms on the surface of the (0001) face of *GaN* was calculated using the density functional method. The *2D GaN* layer was modeled using a *GaN*(0001) 2×2 supercell containing 10 *GaN* bilayers. The electron density of state and the adsorption energy of the *Ba* atom were calculated for five adsorption sites of the *Ba* atom: in the hollow position, in the bridge position between the surface *Ga* (*N*) atoms, and above the surface *Ga* (*N*) atom. There was one *Ba* atom per 4 surface *Ga* atoms in the first *GaN* bilayer. The adsorption of the barium atom above the surface *N* atom was most preferable. The adsorption energy was 2,96 eV. The adsorption of Ba atoms resulted in an insignificant reconstruction of the *GaN* surface: the maximum shift of the *Ga* (*N*) atoms did not exceed 0,11 Å. The adsorption of *Ba* resulted in the formation of a surface band below the Fermi level.

Keywords: density functional method, electronic structure, interface, surface, adsorption, barium, GaN.

Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»

Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 03.10.2024; принята/accepted 05.10.2024.

УДК 548.57 *Оригинальная статья*

Пористая керамика системы ниобата калия натрия

Д.В. Мамаев, О.В. Малышкина, А.И. Иванова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.219

Аннотация: В работе для изготовления пористых образцов пьезоэлектрической керамики использовался мелкодисперсный полистирол. Изготовлены образцы керамики ниобата калия натрия с концентрацией пор 10, 20, 25, 30 и 40 объемных процентов. Проведен анализ структуры и исследованы температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости полученных образцов. Установлено, что присутствие полистирола в процессе спекания пьезокерамических образцов играет роль связки, которая испаряясь в процессе высокотемпературной обработки, в тоже время способствует стабилизации диэлектрических свойств керамики – в пористых образцах отсутствуют флуктуации диэлектрической проницаемости в низкочастотной области и увеличивается диапазон частот, в котором значения диэлектрической проницаемости не зависят от частоты. Выявлено, что уже 34 объемных процента пор ухудшают механическую прочность образца. Показано, что применение простой задачи теории протекания не позволяет провести оценку механической прочности пористых образцов в зависимости от концентрации пор.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, пористые материалы, ниобат калия-натрия, диэлектрическая проницаемость, наноструктура, композиты связностью 3-3.

1. Введение

В современном мире твердотельной электроники всё чаще требуются материалы с заданными свойствами, обеспечивающие компактность, надёжность и точную настройку рабочих параметров. Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск не содержащих свинец пьезо- сегнетоэлектрических керамических материалов [1-3]. Одной из возможных альтернатив керамики цирконата-титаната свинца является керамика ниобата нитрия-калия (KNN) [4, 5], к основному преимуществу которой относят сравнительно высокую температуру Кюри, высокий коэффициент электромеханической связи и хорошие сегнетоэлектрические свойства. Керамика KNN имеет широкие возможности модифицирования [6, 7]. Одним из вариантов модификации является создание пористой пьезоэлектрической керамики. Поскольку важной характеристикой пьезоэлектрических преобразователей является коэффициент передачи [8], который тем лучше, чем ближе плотность этого преобразователя к плотности среды – морской воды, то использование в качестве источника ультразвуковых волн для осуществления связи в подводных лодках пористой керамики должно улучшить коэффициент механической связи. Получение пористых пьезоэлектрических материалов является одним из способов решения данного вопроса [9, 10].

© Д.В. Мамаев, О.В. Малышкина, А.И. Иванова, 2024

2. Постановка задачи

При изготовлении пористой керамики, важно понять, как введение порообразователя влияет на структуру керамики, возможно ли получение распределения пор на наномасштабном уровне, при каком процентном содержании пор образец сохраняет механическую прочность, и, что самое важное для практического применения пористой пьезоэлектрической керамики, зависят ли диэлектрические свойства от процентного содержания пор.

Целью настоящей работы являлось изготовление и исследование диэлектрических свойств керамики ниобата натрия-калия с содержанием 0 (KNN), 10 ($KNN10$), 20 ($KNN20$), 25 ($KNN25$), 30 ($KNN30$), 40 ($KNN40$) и 50 ($KNN50$) объемных процентов пор. Была изучена и реализована на практике возможность получения пористой керамики с использованием в качестве порообразователя мелкодисперсного (размер гранул менее 2 мкм) полистирола.

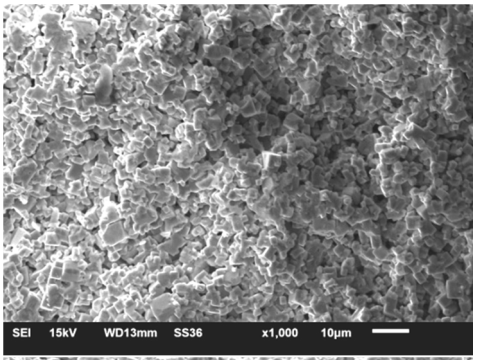
3. Изготовление образцов

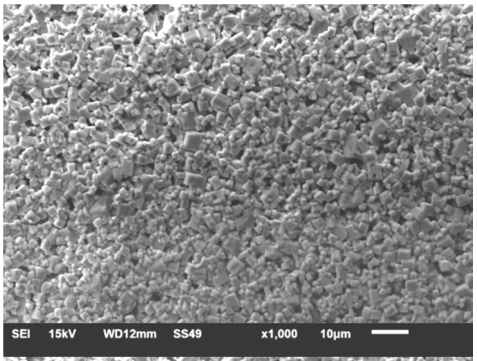
Керамика $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ была изготовлена из карбоната калия, карбоната натрия, оксида ниобия. Твердофазный синтез материалов $KNbO_3$ и $NaNbO_3$ для получения керамики KNN осуществлялся раздельно. Синтез производился двумя этапами, для обеспечения максимальной однородности состава. Первый при температуре 650, второй – 700°C. Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10,4 мм и толщиной 1-2 мм под давлением 500 атм. В качестве порообразователя использовался мелкодисперсный (размер гранул менее 2 мкм) полистирол. На стадии получения заготовок для получения объемной доли пор в образцах керамики, был проведен расчет соответствия массовой и объемной долей керамической смеси и полистирола. Заготовки получали из расчета 0, 10, 20, 25, 30, 40 и 50 объемных процентов пор.

Процесс спекания проводился в два этапа. На первом, при температуре 300 (температура деструкции полистирола) – 350°C, осуществлялось удаление полистирола. Затем заготовки спекались в муфельной печи при температуре 1100°C в течение 4 часов.

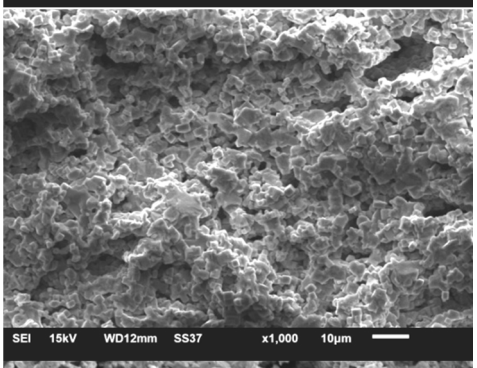
4. Структурный анализ

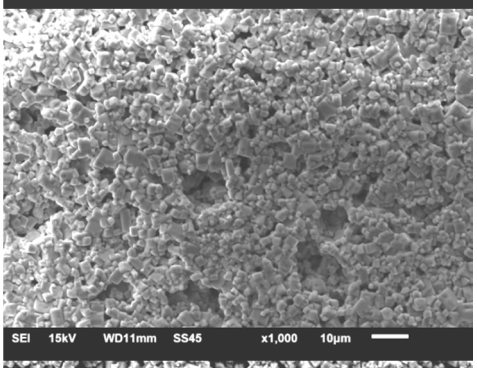
Структура поверхности образцов и боковых сколов (см. рис. 1) исследовалась методом растровой электронной микроскопии (scanning electron microscopy – SEM) с использованием микроскопа JEOL JSM-6610LV (Япония) в режиме вторичных электронов (secondary electron images – SEI) с ускоряющим напряжением 10-14 кВ, рабочим расстоянием 11 мм, током зонда 5 пА.


SEI 15kV WD13mm SS36 x1,000 10μm

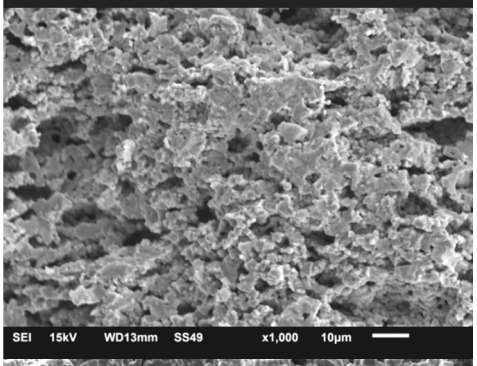

SEI 15kV WD12mm SS49 x1,000 10μm

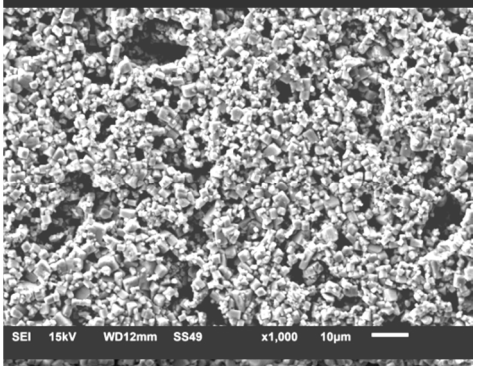
а


SEI 15kV WD12mm SS37 x1,000 10μm

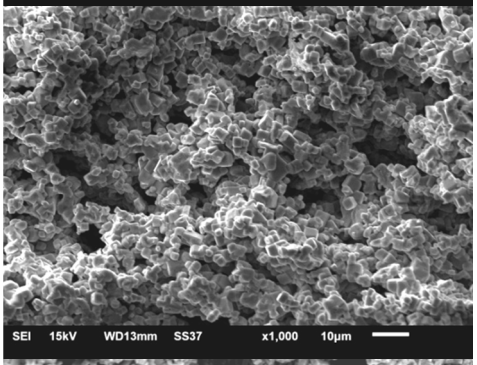

SEI 15kV WD11mm SS45 x1,000 10μm

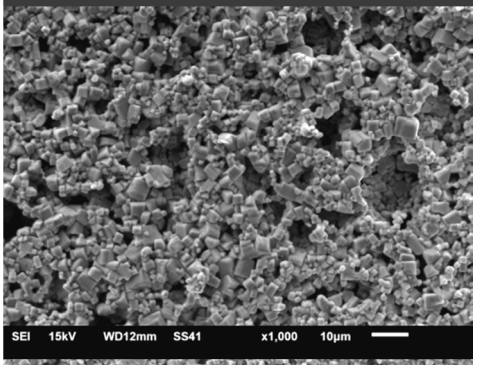
б


SEI 15kV WD13mm SS49 x1,000 10μm

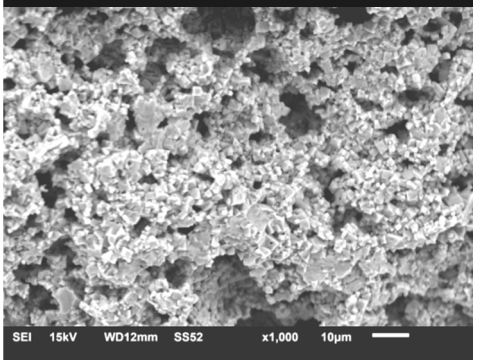

SEI 15kV WD12mm SS49 x1,000 10μm

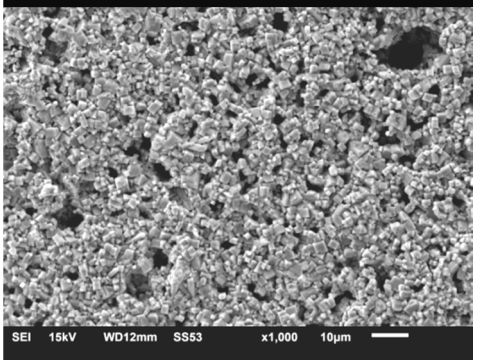
в


SEI 15kV WD13mm SS37 x1,000 10μm


SEI 15kV WD12mm SS41 x1,000 10μm

г


SEI 15kV WD12mm SS52 x1,000 10μm


SEI 15kV WD12mm SS53 x1,000 10μm

д

Продолжение рис. 1.

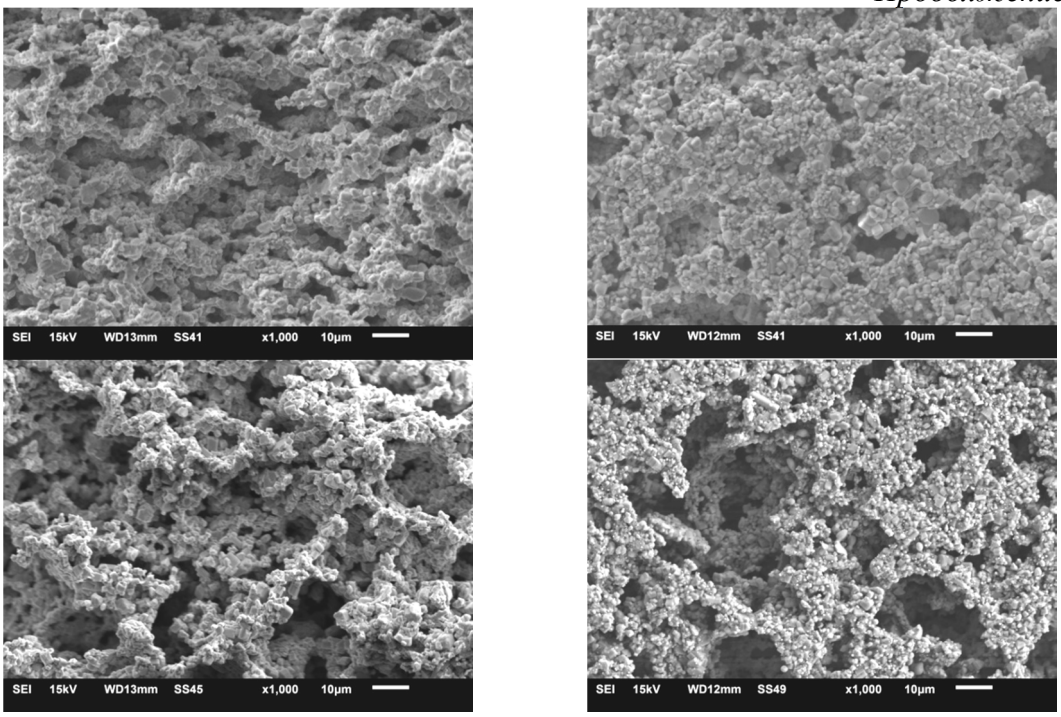


Рис. 1. Изображения поверхности образцов, полученные на растровом электронном микроскопе. Слева – боковой скол, справа – поверхность. а – KNN, б – $KNN10$, в – $KNN20$, г – $KNN25$, д – $KNN30$, е – $KNN40$ и ж – $KNN50$. Масштабная метка – 10 мкм.

Зерна у всех образцов имеют кубическую форму, что согласуется с литературными данными о структуре керамики KNN [11]. Размер зерен не превышает 5 мкм. Для оценки реального процентного содержания пор в полученных образцах, использовался метод капсульной свёрточной искусственной нейронной сети, подробно описанный нами в работе [12]. Результаты представлены в Таблице 1. Как можно видеть, у образцов $KNN10$, $KNN25$ и $KNN40$ имеется расхождение реального и планируемого вхождения пор. Изображения поверхности (рис.1 г, д) подтверждают, что вхождения пор у образцов $KNN25$ и $KNN30$ имеет близкое значение. У всех образцов размер пор в несколько раз превышает размер зерен.

Необходимо отметить, что образец $KNN50$ получился механически не прочным, он расслоился сразу после спекания, поэтому измерения диэлектрических свойств на нем не производились. $KNN40$ можно назвать «условно» прочным, поскольку после температурных измерений он также начал расслаиваться.

В связи с этим представляет интерес попытаться оценить прочность изготовленных образцов в зависимости от процентного содержания пор с использованием математической теории протекания [13]. Применительно к пористым керамическим образцам, процессы протекания (percolation), описываемые в рамках данной теории можно рассматривать как

решёточную задачу узлов и интерпретировать следующим образом: зерна, из которых состоит керамический образец, есть узел некоторой решетки, заполняющей весь объем образца; пора это отсутствие узла.

Таблица 1. Количество пор (в объемных процентах) в спеченных образцах *KNN* .

Планируемое количество пор	без пор	10%	20%	25%	30%	40%	50%
Реальное количество пор	5%	14%	19%	29%	29%	32%	48%

Согласно теории протекания [13], при решении задачи заполнения пространства геометрическими фигурами (в нашем случае это зерна керамики) предел протекания можно приблизительно оценить следующим произведением $f \cdot x$, где f – суть коэффициент заполнения – это объем, занимаемый при заполнении пространства фигурами одного сорта, x – объемная доля данных фигур, при которой возникает протекание. В нашем случае для определения f рассматриваем образец без искусственного введения пор (путем добавления на стадии подготовки заготовки мелкодисперсного полистирола). По сути x – это и есть порог протекания. Автором [13] показано, что в случае объемной (трехмерной) задачи произведение $f \cdot x \approx 0{,}16 \pm 0{,}01$, не зависит от геометрических формы объектов и справедливо для условно однородной среды, заполненной двумя различными средами.

Согласно Таблице 1, в образце без искусственного введения пор доля пустот составляет 5%. Следовательно, для оценки порога протекания f принимаем значение f=0,95. В этом случае имеем, что $x = 0{,}16/f = 0{,}16/0{,}95 \approx 0{,}17$. Данный результат означает, что для существования «пути протекания» от одной поверхности образца к другой, достаточно заполнить пространство образца в отношении: 17 объемных процентов зерен – 83 объемных процентов пор. В тоже время работа с пористыми образцами показала, что даже отношение 68 объемных процентов зерен – 32 объемных процентов пор не обеспечивает достаточной механической прочности образцов. Здесь, по всей видимости, необходимо иметь в виду тот факт, что для формальной «связи» двух поверхностей, определяемой теорией протекания, достаточно одного узла (в нашем случае зерна). Для механической прочности образца их должно быть значительно больше.

5. Диэлектрическая проницаемость

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводились с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175. Диэлектрические спектры фиксировались в

режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более 1 градуса в минуту. Данная скорость позволяла записывать спектры в диапазоне 1 Гц – 30 МГц за время, не превышающее нагрев образца на один градус. Поскольку измерения проводились в температурном интервале до 500°С, точность в 1 градус является достаточно высокой.

Ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости одинаков для всех образцов (см. рис. 2 и 3). В интервале температур 180-240°С наблюдаются два последовательных максимума, соответствующих, согласно [5], структурным фазовым переходам из ромбоэдрической фазы в орторомбическую, и из орторомбической фазы в тетрагональную. При температурах 410-420°С имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход. Необходимо отметить, что значение диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 кГц в максимуме тем меньше, чем больше процентное содержание пор (см. рис. 2), а до температуры ~350°С у пористых образов слабо зависит от концентрации пор и существенно меньше, чем у образца без пор. В тоже время температура максимума от процентного содержания пор не зависит.

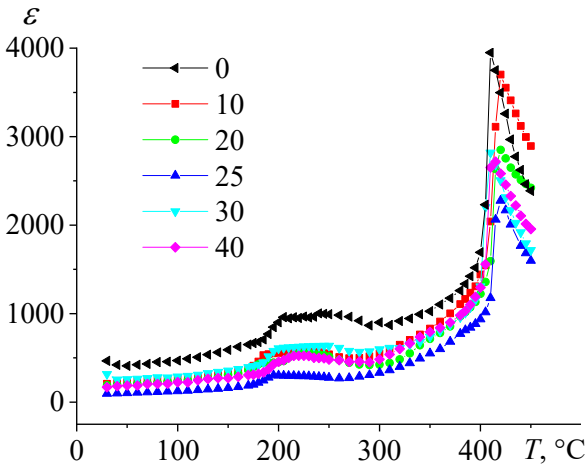


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов *KNN* с различным процентным содержанием пор.

Для всех образцов на низких частотах до 10 Гц наблюдаются флуктуации значений диэлектрической проницаемости, при этом для *KNN*10 такое поведение диэлектрической проницаемости сохраняется до частот порядка 100 Гц, а для *KNN*0 в частотном диапазоне до 1 кГц (см. рис. 4 а). Для *KNN*0 и *KNN*10 в этом частотном диапазоне также имеет место аномально высокие значения диэлектрической проницаемости в отличие от образцов с большим процентным содержанием пор. В то же время, повышенное значение тангенса угла диэлектрических потерь в частотном диапазоне до 1 кГц имеет место у всех исследованных образцов (см. рис. 4 б).

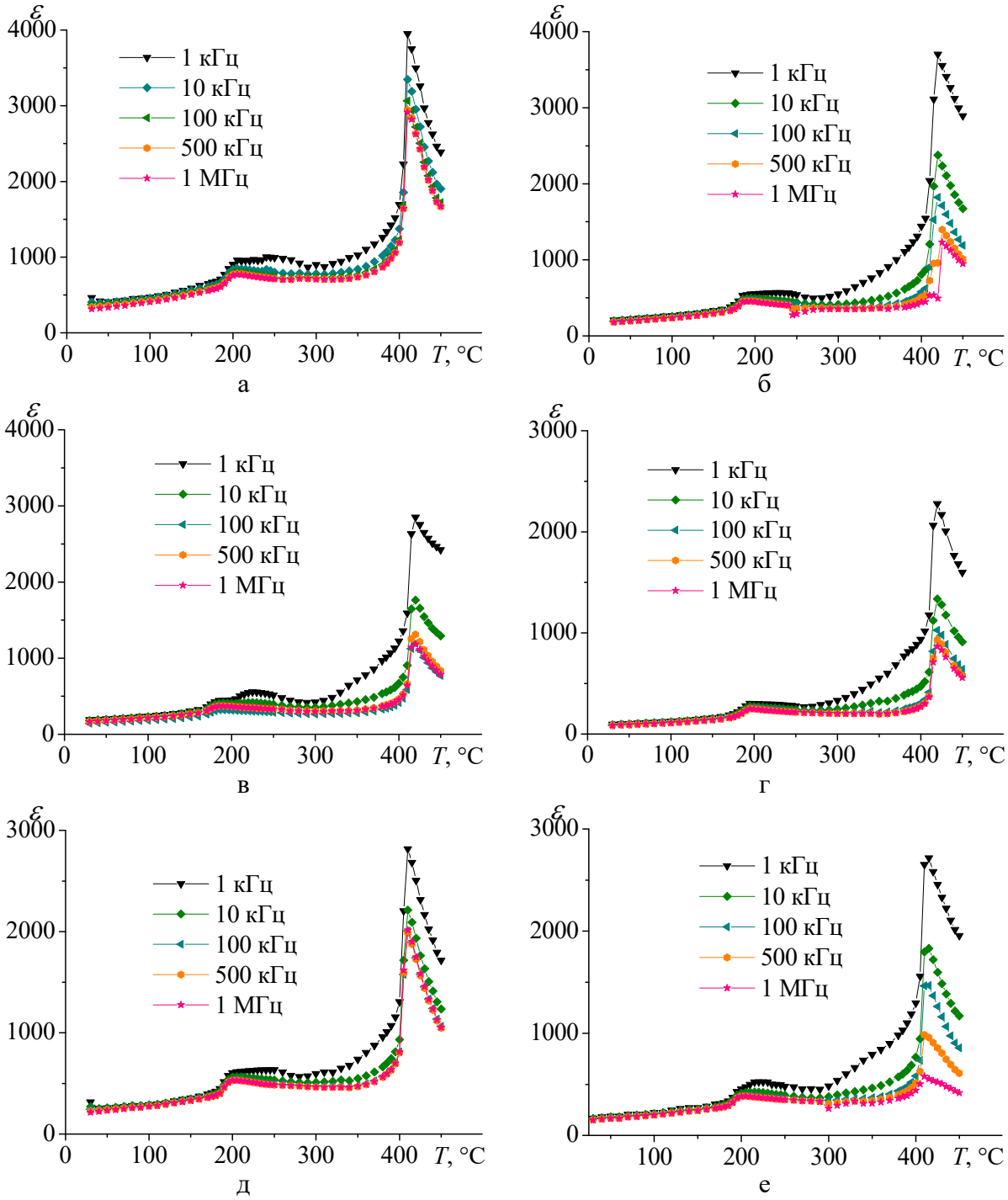


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных частотах электрического поля. а – *KNN*, б – *KNN*10, в – *KNN*20, г – *KNN*25, д – *KNN*30, е – *KNN*40.

Согласно отраслевому стандарту для пьезокерамических материалов, тангенс угла диэлектрических потерь материалов, используемых для изготовления пьезокерамических элементов не должен превышать 0,2. Для изготовленных в настоящей работе образцов данное условие выполняется

в интервале частот 1 кГц – 1 МГц. Поэтому сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных на различных частотах проводилось для данного частотного диапазона (см. рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что если для образца без пор температурные зависимости диэлектрической проницаемости в данном частотном интервале практически не зависят от частоты электрического поля, то для пористых образцов такая зависимость присутствует.

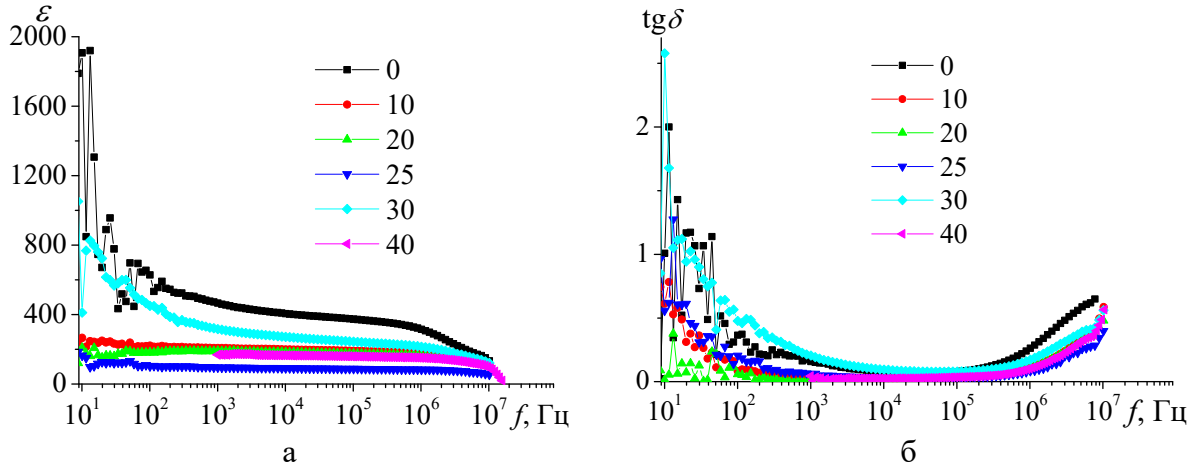


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов *KNN* с различным процентным содержанием пор. Температура 25°С.

6. Заключение

Использование в качестве порообразователя мелкодисперсного полистирола позволяет получать пористые пьезокерамические образцы связностью 3–3, обладающие в частотном диапазоне 1 кГц – 1 МГц необходимыми для практического применения диэлектрическими характеристиками. Так, в результате исследований частотных зависимостей диэлектрической проницаемости обнаружено, что наличие пор (присутствие мелкодисперсного полистирола в процессе спекания образцов) стабилизирует диэлектрические свойства в частотном диапазоне от 10 Гц до 1 кГц (см. рис. 4).

Пробная оценка применения математической теории протекания к оценки взаимосвязи механической прочности образцов и процентного содержания пор, выявила не достаточность «классического» подхода по определению порога протекания к определению механической прочности пористых материалов. Для определения критического значения отношения объем пор / объем образца, при котором образец заведомо должен развалиться необходимо ужесточение условия «протекания» (например, введения такого параметра, как количество линий связи двух поверхностей на единицу площади сечения).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **Резниченко, Л.А.** Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2013. – № 11. – С. 30-46.
2. **Znang, Sh.R.** Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? / Sh. Zhang, R. Xia, Th. R. Shrout // Journal of Electroceramics. – 2007. – V. 19. – I. 4. – P. 251-257. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
3. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani et al. // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
4. **Shao, T.** Potassium–sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials / T. Shao, H. Du, H. Ma et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2017. – V. 5. – I. 2. – P. 554-563. DOI: 10.1039/c6ta07803f.
5. **Malič, B**. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics / B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak et al. // Materials. – 2015. – V. 8. – I. 12. – P. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
6. **Yang, Z**. A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage applications / Z. Yang, H. Du, L. Jin et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – I. 9. – P. 2899-2907. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.030.
7. **Su, H.H.** Electric properties of $SrTiO_3$ modified $(Na_{0.48}K_{0.48}Li_{0.04})Nb_{0.89}Ta_{0.05}Sb_{0.06}O_3$ lead-free ceramics/ H.H. Su, C.S. Hong, C.C. Tsai, S.Y. Chu // Journal of Solid State Science and Technology. – 2016. – V. 5. – № 10. – P. N67-N71. DOI: 10.1149/2.0111610jss.
8. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
9. **Wersing, W.** Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous pzt ceramics / W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt // Ferroelectrics. – 1986. – V. 68. – I. 1. – P. 77-97. DOI: 10.1080/00150198608238739.
10. **Rybyanets, A.N**. Recent advances in porous piezoceramics applications/ A.N. Rybyanets, D.I. Makarev, N. A. Shvetsova // Ferroelectrics. – 2019. – V. 539. – I. 1. – Part II. – P. 101-111 DOI: 10.1080/00150193.2019.1570019
11. **Ahn, C.-W.** Sintering behavior of lead-free (K, Na) NbO3-basedpiezoelectric ceramics / C.-W. Ahn, C.-S. Park, C.-H. Choi et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – I. 9. – P. 2033-2038. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03167.x.
12. **Мамаев, Д.В**. Определение процентного содержания пор в пьезоэлектрической керамике по изображениям с РЭМ с помощью КСИНС / Д.В. Мамаев, С.А. Меркурьев, О.В. Малышкина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 286-293 DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.286.
13. **Эфрос, А.Л**. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука, 1982. – 176 с.

References:

1. Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Andryushin K.P. Bessvintsovye segnetop'ezoehlektricheskie polikristallicheskie materialy na osnove niobatov shchelochnykh metallov: istoriya, tekhnologiya, perspektivy [Lead-free ferropiezoelectric polycrystalline materials based on alkali metal niobates: history, technology, prospects], *Fazovye perekhody, uporyadochennye sostoyaniya i novye materialy [Phase transitions, ordered states and new materials],* 2013, no. 11, pp. 30-46. (In Russian).
2. Zhang Sh., Xia R., Shrout Th. R. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *Journal of Electroceramics,* 2007, vol. 19, issue 4, pp. 251 -257. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
3. Saito Y., Takao H., Tani T. et al Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
4. Shao T., Du H., Ma H. et al Potassium–sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials, *Journal of Materials Chemistry*, 2017, vol. 5, issue 2. pp. 554-563. DOI: 10.1039/c6ta07803f.
5. Malič B., Koruza J., Hreščak J. et al. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics, Materials, 2015, vol. 8, issue 12, pp. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
6. Yang Z., Du H., Jin L. et al. A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, issue 9, pp. 2899-2907. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.030.

7. Su H.H., Hong C.S., Tsai C.C., Chu S.Y. Electric properties of $SrTiO_3$ modified $(Na_{0.48}K_{0.48}Li_{0.04})Nb_{0.89}Ta_{0.05}Sb_{0.06}O_3$ lead-free ceramics, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, vol. 5, no. 10, pp. N67-N71. DOI: 10.1149/2.0111610jss.
8. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B., Malyshkina O.V., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primenenie p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOSFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).
9. Wersing W., Lubitz K., Mohaupt J. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. *Ferroelectrics,* 1986, vol. 68, issue 1, pp. 77-97. DOI: 10.1080/00150198608238739.
10. Rybyanets A.N., Makarev D.I., Shvetsova N.A. Recent advances in porous piezoceramics applications. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 539, issue 1, part II, pp. 101-111. DOI: 10.1080/00150193.2019.1570019.
11. Ahn C.-W., Park C.-S., Choi C.-H. et al. Sintering behavior of lead-free (K, Na) NbO3-basedpiezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, issue. 9, pp. 2033-2038. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03167.x.
12. Mamaev D.V., Merkuryev S.A., Malyshkina O.V. Pore percentage estimation of piezoelectric ceramics using CCANN and image made with SEM, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2021, issue 13, pp. 286-293. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.286. (In Russian).
13. Efros A.L. *Fizika i geometriya besporyadka* [Physics and Geometry of Disorder]. Moscow, Nauka Publ., 1982. – 176 p. (In Russian).

Original paper

Porous ceramics of sodium potassium niobate system

D.V. Mamaev, O.V. Malyshkina, A.I. Ivanova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.219

Abstract: In our work, we used the finely dispersed polystyrene to produce porous samples of the piezoelectric ceramics. Samples of the sodium potassium niobate ceramics with pore concentrations of the 10, 20, 25, 30 and 40 volume percent were produced. The structure was analyzed and the temperature and frequency dependences of the dielectric constant of the obtained samples were investigated. It has been established that the presence of polystyrene in the process of sintering piezoceramic samples plays the role of a binder, which evaporates during high-temperature processing. At the same time, the binder contributes to stabilization of the dielectric properties of the ceramics. In the porous samples, there are no fluctuations of the permittivity in the low-frequency region, and the frequency range in which the permittivity values are independent of the frequency increases. It was found that already 34 volume percent of the pores worsen the mechanical strength of the sample. It is shown that the use of a simple problem of percolation theory does not allow assessing the mechanical strength of porous samples depending on the pore concentration.

Keywords: piezoelectric ceramics, porous materials, potassium sodium niobate, permittivity, nanostructure, 3-3 composites.

Мамаев Данила Владимирович – аспирант 4 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Danila V. Mamaev – 4th year postgraduate student, Tver State University.
Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Professor, Full Professor, Department of Computer Security and Mathematical Control Methods, Tver State University
Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 17.09.2024; принята/accepted 18.09.2024.

УДК 666.3-128 *Оригинальная статья*

Исследование влияния спекающих добавок и условий вакуумного спекания на оптические свойства керамики LuAG:Er 1 ат.%

Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, А.А. Кравцов, В.Е. Супрунчук, Л.В. Тарала
ФГАО ВО «Северо-Кавказский Федеральный Университет»
355017, Россия, Ставропольский край, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
miedianik84@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.229

Аннотация: В данной работе были изготовлены керамические образцы на основе лютеций-алюминиевого граната легированного эрбием (содержанием 1 ат. %). При изготовлении керамического материала был выбран метод химического осаждения. Проведено исследование влияния двух типов спекающих добавок – *MgO* и *CaO* на микроструктуру и оптические свойства керамических образцов, полученных при температурах вакуумного спекания 1800, 1850, 1875°С. В статье подробно рассмотрено, как изменяется микроструктура и оптическое пропускание керамики со спекающими добавками *MgO* и *CaO* при различных температурах вакуумного спекания. Установлено, что оксид магния позволяет достичь более высокой оптической прозрачности керамики (около 80%), в то время как оксид кальция более эффективно способствует подавлению роста зерен. Повышение температуры спекания для образцов с *MgO* от 1800 до 1850°С способствовало увеличению светопропускания образцов от 10 до 80% и росту размера зерен от 1,80 до 3,03 мкм, в то время как для образцов с *CaO* подобного явления не наблюдалось, образцы полученные при температурах спекания 1850 и 1875°С обладали приблизительно одинаковой микроструктурой, содержащей остаточную микропористость.

Ключевые слова: лютеций-алюминиевого граната легированного эрбием, оптическая керамика, спекание, коэффициент светопропускания, люминесценция.

1. Введение

В последние годы твердотельные лазеры находят все более широкое применение в промышленном, медицинском и лабораторном оборудовании [1]. Оптически прозрачные керамические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению со стеклами и монокристаллами, такими как высокий уровень легирования активирующей примеси, простота в [2] изготовлении образцов различной формы и размера, высокая теплопроводность [3]. Прозрачная керамика на основе иттрий алюминиевого граната (YAG) широко используется в твердотельных лазерных средах благодаря своим превосходным термомеханическим свойствам и относительно низкой стоимости [4, 5]. Структура лютеций-алюминиевого граната ($LuAG$) похожа на структуру YAG, однако она имеет более высокую плотность и более сильное кристаллическое поле. С этой точки зрения, $LuAG$ является более перспективной матрицей для внедрения различных активирующих ионов (Yb, Tm, Er, Ho, Ce и т.д.), используемых в твердотельных лазерах с диодной накачкой [6].

Известно, что основными факторами, влияющими на оптические

© Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, А.А. Кравцов, В.Е. Супрунчук, Л.В. Тарала, 2024

свойства прозрачной керамики, являются остаточные поры, фазовый состав и размер зерен керамики, которые в значительной степени определяются наличием спекающих добавок. Подбор типа и концентрации спекающих добавок, а также режимов вакуумного спекания керамического материала является первоочередной задачей для получения высокопрозрачной и оптически однородной керамики [7]. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния спекающих добавок MgO и CaO на оптические свойства и микроструктуру лютеций-алюминиевого граната легированного эрбием ($LuAG:Er$ с содержание эрбия в 1 ат.%), полученную при различных температурах вакуумного спекания.

2. Материалы и методы

Для изготовления керамических порошков использовали следующие реагенты: водный раствор аммиака (25%, ОС.Ч., СигмаТек, Россия), хлорид алюминия гексагидрат (99%, Неваторг, Россия), оксид лютеция (99,99%, Ланхит, Россия), хлорид эрбия гексагидрат (99.9%, Chemical Point, Германия), кислота соляная (ОС.Ч., Вектон, Россия), сульфат аммония (99%, Ставреахим, Россия), изопропиловый спирт (99,7%, Химпром, Россия), хлорид кальция (99%, Вектон, Россия). Для приготовления растворов использовали деионизированную воду. Порошок-прекурсор $LuAG:Er$ (1 ат.%) был синтезирован методом химического соосаждения. На первом этапе растворяли расчетную навеску оксида лютеция в соляной кислоте. После полного растворения оксида лютеция готовили раствор солей, содержащий катионы лютеция, алюминия и эрбия в стехиометрическом соотношении $(Lu+Er)/Al = 3/5$. В раствор солей также добавляли сульфат аммония в концентрации 0,08 М в качестве дисперсанта. В качестве осадителя использовали 3,3% водный раствор аммиака. К раствору аммиака, содержащему 1,6-кратный избыток аммиака по отношению к количеству катионов металлов, по каплям при интенсивном перемешивании добавляли раствор солей лютеция, эрбия и алюминия. После добавления всего объема раствора соли в раствор осадителя смесь перемешивали в течение 1 часа для гомогенизации. Затем маточный раствор промывали деионизированной водой с помощью центрифугирования. Промытые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°С в течение 20 часов. Высушенные порошки прекурсоры были измельчены в планетарной шаровой мельнице с использованием 0,2 М раствора сульфата аммония в качестве размольной среды. На стадии измельчения в керамические порошки вводились спекающие добавки MgO и CaO в концентрации 0,075 масс.%. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 60°С в течение 20 часов, а затем отжигали в высокотемпературной печи в

корундовых тиглях в воздушной среде при температуре 1200°С в течение 2 часов.

Далее из полученных составов были изготовлены две серии керамических образцов на основе состава $Lu_{2,97}Er_{0,03}Al_5O_{12}$ (ЛУЭ – лютеций-алюминиевый гранат, легированный эрбием), содержащего в качестве спекающей добавки 0,075 масс.% MgO (ЛУЭ-1-0,075 MgO) и 0,075 масс.% CaO (ЛУЭ-2-0,075 CaO). Из керамических порошков, методом одноосного прессования при давлении 50 МПа были изготовлены керамические компакты в виде дисков диаметром 13 мм и толщиной 4 мм. Выбор давления прессования проводился с учетом результатов, полученных в работе [8]. Спекание керамических компактов осуществлялось в вакуумной печи (СШВЭ-1,25/25 Россия) при трех различных температурах: 1800, 1850, 1875°С с длительностью изотермической выдержки 10 часов. Готовые керамические образцы посредством шлифовки и полировки приводили к одинаковой толщине (1,5±0,01 мм) при помощи установки (QPol-250, Германия).

3. Исследовательские методы

Исследование фазового состава керамики проводилось на рентгеновском дифрактометре TD-3700 (Tongda, Китай) с медным анодом ($\lambda_{CuK\alpha}$=1,5406 Å) в диапазоне углов 2θ 20-60° с шагом 0,01° при скорости сканирования 1,1°/мин. Фазовую идентификацию проводили с помощью программного обеспечения Highscore Plus с базой данных ICDD PDF-2 [9]. Температурную зависимость величины и скорости усадки керамических заготовок исследовали методом дилатометрии в автоматическом режиме с использованием горизонтального дилатометра DIL 402 (Netzsch, Германия). Скорость нагрева составляла 10°С/мин. Полученная кривая линейной усадки $dL/L_0(T)$ ($L_0(T)-$ первоначальная длина керамического компакта) была проанализирована с использованием программного обеспечения для термического анализа NETZSCH Proteus. Микрофотографии структуры оптической керамики были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (FESEM, Mira3 LMH, Tescan, Чехия). Для регистрации спектров светопропускания в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм использовался спектрофотометр СФ-56 (ОКБ-спектр, Россия).

4. Результаты и обсуждение

При рентгенофазовом анализе керамических материалов установлено, что введение спекающей добавки MgO и CaO в керамический материал состава $LuAG:Er$ 1 ат.%. не оказывает влияния на

его фазовый состав. Рентгенограммы соответствующих составов приведены на рис. 1.

Для того чтобы определить оптимальные температуры вакуумного спекания керамических компактов ЛУЭ-1-0,075 MgO и ЛУЭ-2-0,075 CaO, был проведен дилатометрический метод исследования линейной усадки $dL/L_0(T)$ и скорости усадки $dL/dT(T)$. На рис. 2 представлены зависимости линейной усадки керамических компактов состава $LuAG:Er$ 1 ат.%. с содержанием спекающих добавок MgO и CaO 0,075 масс.%. Температуры начала усадки образцов ЛУЭ-1-0,075 MgO и ЛУЭ-2-0,075 CaO практически совпадают с незначительной разницей, как и температуры максимальной скорости усадки, соответственно. При более высоких температурах формы кривых становятся индивидуальными и существенно отличаются друг от друга. Как можно предположить, такое явление связано с типом спекающих добавок и их количеством в составе керамических компактов, что оказывает влияние на кинетику усадки компактов. Конечные значения температур начала и конца усадки, температуры максимальной скорости усадки, а также максимальной линейной усадки приведены в Таблице 1.

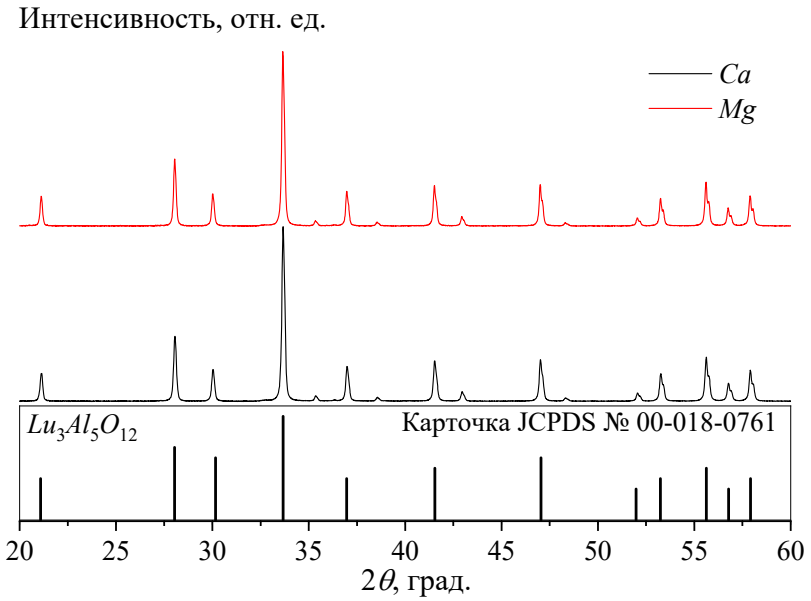


Рис. 1. Рентгенограммы керамических порошков ЛУЭ-1-0,075 MgO и ЛУЭ-2-0,075 CaO, прокаленных при температуре 1200°С.

Таблица 1. Параметры процесса усадки (T_1 – температура начала усадки, T_2 – температура конца усадки, T_3 – температура максимальной скорости усадки).

Шифр образца	T_1, °С	T_2, °С	T_3, °С	Максимальная линейная усадка, %
ЛУЭ-1-0,075 MgO	1364	1692	1520	24,08
ЛУЭ-2-0,075 CaO	1382	1770	1504	25,43

На рис. 3 представлено фото, иллюстрирующее внешний вид спеченных образцов керамики после шлифовки и полировки.

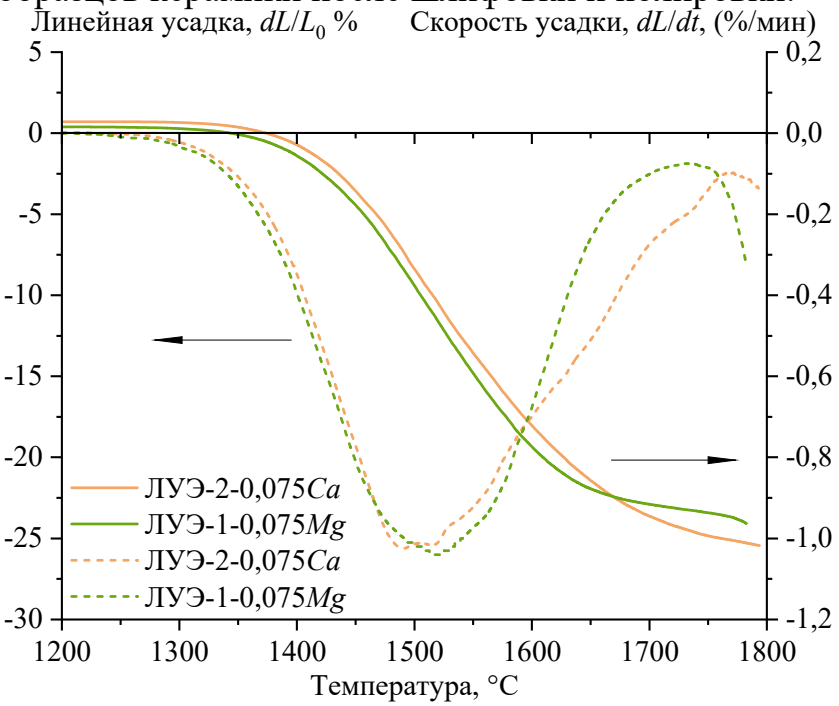


Рис. 2. Зависимость линейной усадки и скорости линейной усадки образцов ЛУЭ-1-0,075 *MgO* и ЛУЭ-2-0,075 *CaO*, от температуры в диапазоне 1200-1800°C.

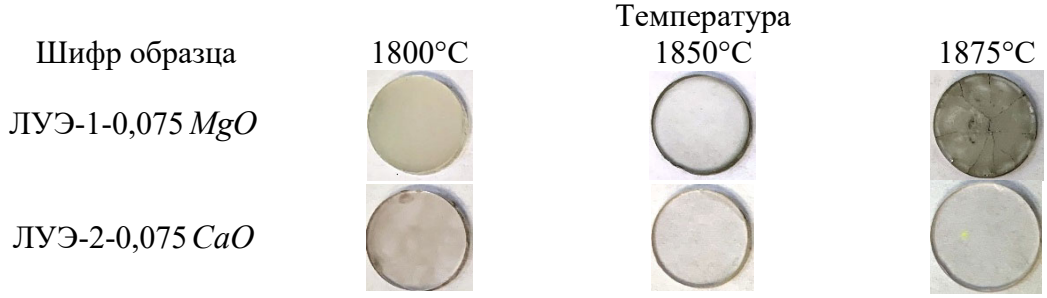


Рис. 3. Внешний вид образцов керамики состава *LuAG*:*Er* (1 ат.%), полученных с использованием спекающих добавок *MgO* и *CaO*.

Как показано на рис. 4 а образцы ЛУЭ-1-0,075 *MgO*, полученные при температурах спекания 1800 и 1875°C, обладали крайне низким светопропусканием, значение которого во всем измеряемом диапазоне длин волн составило менее 10%. Образец ЛУЭ-1-0,075 *MgO*, спеченный при температуре 1850°C, демонстрировал максимальное светопропускание из серии, значение которого составило более 80% в диапазоне длин волн от 550 до 1100 нм. Полученные данные хорошо согласуются с результатами растровой электронной микроскопии (см. рис. 5). Напротив, образец с меньшей температурой вакуумного спекания ЛУЭ-1-0,075, полученный при 1800°C, содержит большое количество пор и включений

примесной фазы. Использование режима вакуумного спекания с температурой 1875°С привело к аномальному росту зерен и образованию крупных пор и макродефектов. Вероятнее всего, несовершенство микроструктуры керамики связано с сегрегацией спекающих добавок *MgO* и *CaO* на границах раздела и недостаточно точной стехиометрией составов. Количество примесных фаз недостаточно для их определения с помощью рентгенофазового анализа керамических порошков. Повышение температуры спекания от 1800 до 1850°С способствовало уменьшению пористости образцов. Также отмечено снижение количества примесных фаз в микроструктуре образцов. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен компенсацией нестехиометрии за счет повышения концентрации собственных антиструктурных дефектов в гранате с ростом температуры спекания [10, 11]. Однако, дальнейшее увеличение температуры спекания до 1875°С привело к ухудшению микроструктуры и оптического качества образцов за счет указанных выше причин.

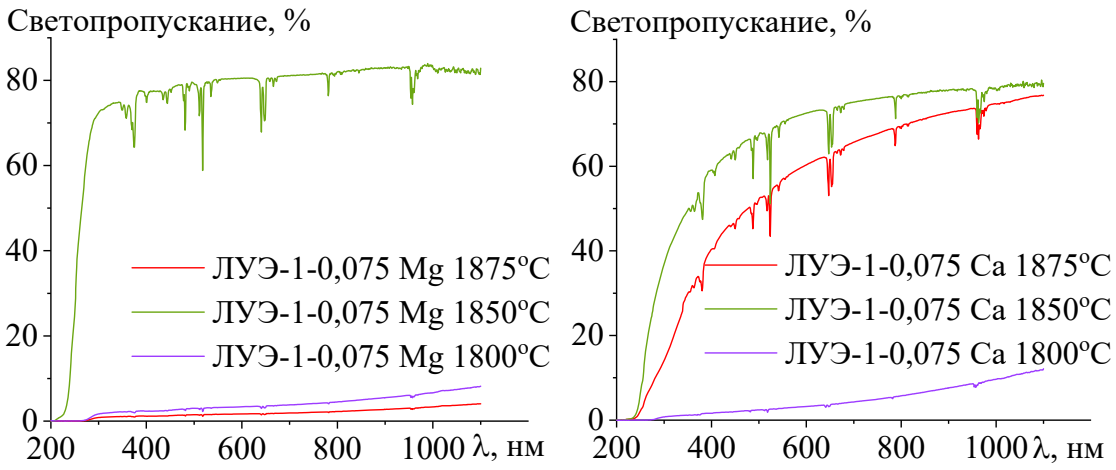


Рис. 4. Спектры пропускания образцов керамики ЛУЭ-1-0,075 *MgO* (а) и ЛУЭ-2-0,075 *CaO* (б).

Спектры светопропускания образцов ЛУЭ-2-0,075 *CaO* имели более пологий характер, чем у образцов со спекающей добавкой *MgO* (см. рис. 4). Наличие области со значительным снижением светопропускания в диапазоне длин волн от 250 до 550 нм свидетельствует о высокой концентрации микропор в керамических образцах, что подтверждается растровой электронной микроскопией (см. рис. 5). Микроструктура керамических образцов серии ЛУЭ-2-0,075 *CaO* содержит поры и включения примесных фаз как в межзеренном пространстве, так и внутри некоторых отдельных зерен.

В Таблице 2 представлена зависимость среднего размера зерен керамических образцов от температуры спекания. При одинаковых

условиях спекания керамика, полученная с использованием спекающей добавки MgO характеризуется большим размером зерен по сравнению с составом, содержащим CaO. Также обнаружен более резкий рост размера зерен керамики при увеличении температуры спекания у образцов, имеющих в своем составе MgO. Известно, что спекающие добавки MgO и CaO сдерживают рост зерен в процессе спекания, что в конечном итоге способствует получению прозрачной керамики. Однако, как показывают полученные данные, интервал температур спекания при использовании добавок MgO и CaO, при котором эффективно подавляется рост зерен, существенно отличается. Оксид кальция по сравнению с оксидом магния более эффективно ингибирует рост зерен керамики с ростом температуры спекания.

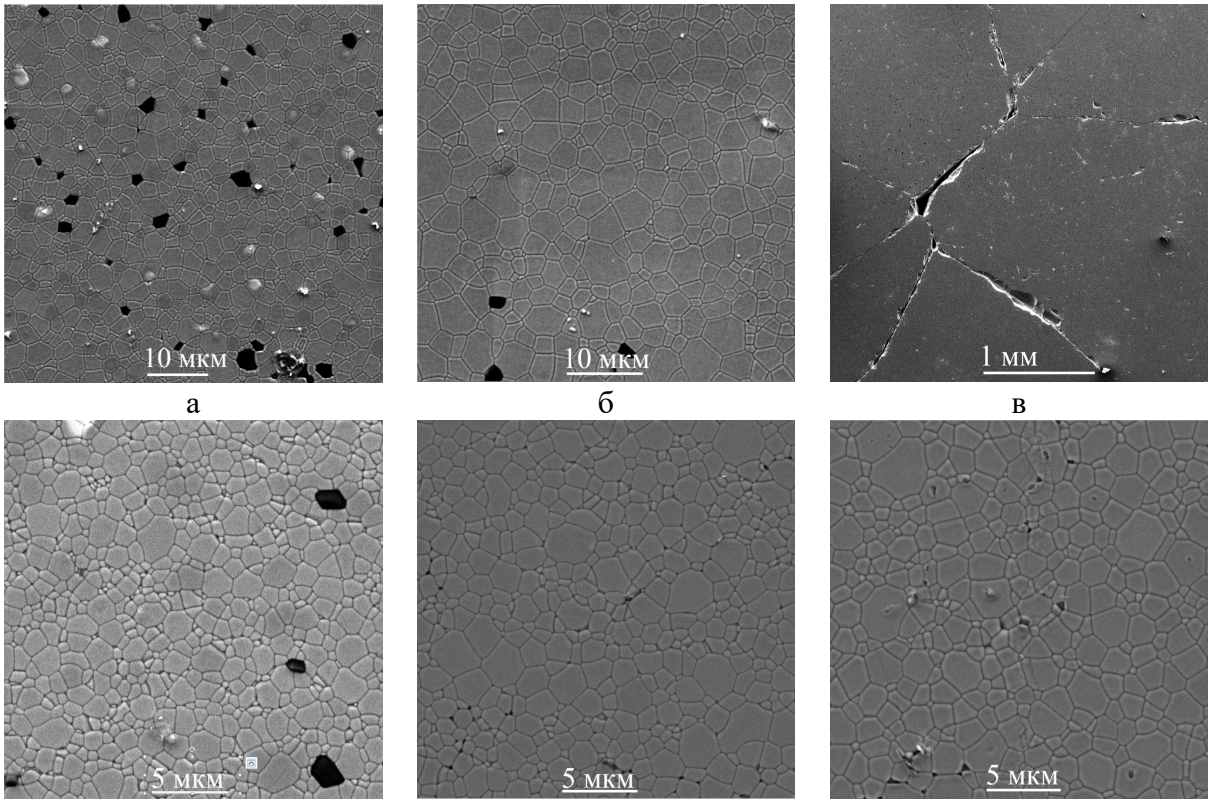


Рис. 5. СЭМ-фотографии керамических образцов, спеченных при трех различных температурах: а-в – ЛУЭ-1-0,075 Mg при температурах 1800, 1850 и 1875°С, г-е – ЛУЭ-2-0,075 Ca при температурах 1800, 1850 и 1875°С соответственно.

Таблица 2. Средний размер зерен керамики.

Шифр образца	Концентрация и тип спекающей добавки	Размер зерна, мкм		
		1800°С	1850°С	1875°С
ЛУЭ-1-0,075 MgO	0,075 масс.% MgO	1,80	3,03	–
ЛУЭ-2-0,075 CaO	0,075 масс.% CaO	1,50	1,80	2,08

5. Заключение

В данной работе было исследовано влияние спекающих добавок MgO и CaO на микроструктуру и оптические свойства керамики состава $LuAG:Er$ 1 ат.%. Установлено, что при использовании добавки MgO, повышение температуры спекания от 1800 до 1850°C способствовало увеличению светопропускания образцов от 10 до 80% и росту размера зерен от 1,80 до 3,03 мкм. Однако дальнейший подъем температуры спекания до 1875°C привел к резкому падению светопропускания за счет формирования аномально крупных зерен и макродефектов в керамике. При использовании добавки CaO подобного явления не наблюдалось, образцы полученные при температурах спекания 1850 и 1875°C обладали приблизительно одинаковой микроструктурой, содержащей остаточную микропористость. На её наличие также указывает пологий характер спектров светопропускания. Из полученных данных сделан вывод о том, что керамика, содержащая в своем составе MgO в большей степени подвержена изменению микроструктуры с повышением температуры спекания. В то же время, использование спекающей добавки CaO способствует более эффективному подавлению роста зерен в процессе спекания, о чем свидетельствует полученная зависимость размера зерен от температуры спекания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00081, https://rscf.ru/project/23-23-00081/) с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СКФУ.

Библиографический список:

1. **Wang, S.F.** Transparent ceramics: processing, materials and applications / S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo et al // Progress in Solid State Chemistry. – 2012. – V. 41. – I. 1-2. – P. 20-54. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.

2. **Kravtsov, A.A.** Optical and luminescent properties of quasi-stoichiometric YAG: Cr^{3+} ceramics / A.A. Kravtsov, V.A. Tarala, F.F. Malyavin et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – V. 43. – I. 15. – P. 7085-7095. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.058.

3. **Jiang, N**. Fabrication and laser performance of planar waveguide LuAG/Yb:LuAG/LuAG ceramics / N. Jiang, Y. Zhao, Z. Zhu et al. // Optical Materials. – 2019. – V. 89. – P. 149-156. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.01.033.

4. **Zhang, S.** Passively Q-switched Er:LuAG laser at 1.65 μm using MoS_2 and WS_2 saturable absorbers / S. Zhang, L. Guo, M. Fan et al. // IEEE Photonics Journal. – 2017. – V. 9. – № 3. – P. 1-7. DOI: 10.1109/JPHOT.2017.2691740.

5. **Esposito, L.** Multilayered YAG-Yb:YAG ceramics: manufacture and laser performance / L. Esposito, J. Hostaša, A. Piancatelli et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – V. 2. – I. 47. – P. 10138-10148. DOI: 10.1039/C4TC01544D.

6. **Quan, J.** Growth and fluorescence characteristics of Er:LuAG laser crystals / J. Quan, X. Yang, S. Long et al. // Journal of Crystal Growth. – 2019. – V. 507. – P. 321-326. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.11.037.

7. **Zhou, T.** Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property / T. Zhou, L. Zhang, Z. Li et al. // Ceramics International. – 2016. – V. 43. – I. 3. – P. 3140-3146. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.131.

8. **Malyavin, F.F.** Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics / F.F. Malyavin, V.A. Tarala, S.V. Kuznetsov et al. // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 4. – P. 4418-4423. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.119.

9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2. – 15.06.2024.
10. **Muñoz-García, A.B.** Antisite defects in Ce-doped YAG ($Y_3Al_5O_{12}$): First-principles study on structures and 4f-5d transitions / A.B. Muñoz-García, Z. Barandiarán, L. Seijo // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – I. 37. – P. 19888-19897. DOI: 10.1039/C2JM34479C.
11. **Liu, B.** Formation energies of antisite defects in $Y_3Al_5O_{12}$: a first-principles study / B. Liu, M. Gu, X. Liu et al. // Applied Physics. – 2009. – V. 94. – I. 12. – P. 121910-1-121910-3. DOI: 10.1063/1.3109799.

References:

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W. et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications, *Progress in Solid State Chemistry*, 2012, vol. 41, issue 1-2, pp. 20-54. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.
2. Kravtsov A.A., Tarala V.A., Malyavin F.F. et al. Optical and luminescent properties of quasi-stoichiometric YAG: Cr^{3+} ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, vol. 43, issue 15, pp. 7085-7095. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.058.
3. Jiang N., Zhao Y., Zhu Z. et al. Fabrication and laser performance of planar waveguide LuAG/Yb:LuAG/LuAG ceramics, *Optical Materials*, 2019, vol. 89, pp. 149-156. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.01.033.
4. Zhang S., Guo L., Fan M. et al. Passively Q-switched Er:LuAG laser at 1.65 μm using MoS_2 and WS_2 saturable absorbers, *IEEE Photonics Journal*, 2017, vol. 9, no. 3, pp. 1-7. DOI: 10.1109/JPHOT.2017.2691740.
5. Esposito L., Hostaša J., Piancatelli A. et al. Multilayered YAG-Yb:YAG ceramics: manufacture and laser performance, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, issue 47, pp. 10138-10148. DOI: 10.1039/C4TC01544D.
6. Quan J. Yang X., Long S. et al. Growth and fluorescence characteristics of Er:LuAG laser crystals, *Journal of Crystal Growth*, 2019, vol. 507, pp. 321-326. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.11.037.
7. Zhou T., Zhang L., Li Z. et al. Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property, *Ceramics International*, 2016, vol. 43, issue 3, pp 3140-3146. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.131.
8. Malyavin F.F., Tarala V.A., Kuznetsov S.V. et al. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 4, pp. 4418-4423. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.119.
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 15.06.2024).
10. Muñoz-García A. Barandiarán Z. Seijo L. Antisite defects in Ce-doped YAG ($Y_3Al_5O_{12}$): First-principles study on structures and 4f-5d transitions, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, issue 37, pp. 19888-19897. DOI: 10.1039/C2JM34479C.
11. Liu B., Gu M., Liu X. et al. Formation energies of antisite defects in $Y_3Al_5O_{12}$: A first-principles study, *Applied Physics*, 2009, vol. 94, issue 12, pp. 121910-1-121910-3. DOI: 10.1063/1.3109799.

Original paper

Study of the influence of sintering additives and vacuum sintering conditions on optical properties of LuAG:Er (1 at.%) ceramics

E.V. Medyanik, F.F. Malyavin, V.A. Lapin, A.A. Kravtsov, V.E. Suprunchuk, L.V. Tarala
North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.229

Abstract: In this work, ceramic samples based on lutetium-aluminum garnet doped with erbium (content 1 at.%) were manufactured. In the manufacture of ceramic material, the chemical precipitation method was chosen. The influence of two types of sintering additives, *MgO* and *CaO*, on the microstructure and optical properties of ceramic samples obtained at vacuum sintering temperatures of 1800, 1850, 1875°C was studied. The article discusses in detail how the microstructure and optical transmission of ceramics with sintering additives *MgO* and *CaO* change at different vacuum sintering temperatures. It was found that magnesium oxide allows to achieve a higher optical transparency of ceramics (about 80%), while calcium oxide more effectively inhibits the grain growth. An increase in the sintering temperature for samples with *MgO* from 1800 to 1850°C contributed to an increase in the light transmission of samples from 10 to 80% and an increase in grain size from 1,80 to 3,03 microns. Earlier no such a phenomenon was not observed for samples with

CaO, samples obtained at sintering temperatures of 1850 and 1875°C had approximately the same microstructure, containing some residual microporosity.
Keywords: lutetium-aluminum garnet doped with erbium, optical ceramics, sintering, light transmittance coefficient, luminescence.

Медяник Евгений Викторович – научный сотрудник сектора спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Малявин Федор Федорович – заведующий сектором спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Лапин Вячеслав Анатольевич – к.т.н., старший научный сотрудник сектора физико-химических методов исследования и анализа научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, научно-лабораторный комплекс чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Кравцов Александр Александрович – к.т.н., заведующий сектором синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Супрунчук Виктория Евгеньевна – к.х.н., старший научный сотрудник, сектор синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Тарала Людмила Викторовна – научный сотрудник сектора синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Evgeniy V. Medyanik – Researcher, Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Fedor F. Malyavin – Head of Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Viacheslav A. Lapin – Ph. D., Senior Researcher, Sector of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Alexander A. Kravtsov – Ph. D., Head of the Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Victoria E. Suprunchuk – Ph. D., Senior Researcher, Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Ludmila V. Tarala – Researcher, Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 03.09.2024; после рецензирования/revised: 02.10.2024; принята/accepted 05.10.2024.

УДК 548.57 *Original paper*

Low-frequency impedance spectroscopy of polymers and crystals with a hydrogen-bond network. Quantum collective excitations of nuclei in molecules

O.D. Novik[1], N.D. Gavrilova[1], O.V. Malyshkina[2]
[1]*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Tver State University, Tver, Russia*
Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.239

Abstract: In this work, we present the results of our studies of temperature-frequency behaviour of dielectric permittivity ε, conductivity σ, relaxation time τ_μ, thermodepolarisation currents j, and pirocurrents γ in hydrophilic polymers and crystals with a hydrogen-bond network *OH…O* in the ranges of 0,01–10^7 Hz and 20-140°C. Analysis of the obtained data has revealed temperature anomalies of $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, $\tau_\mu(T)$, $j(T)$, and $\gamma(T)$ around «threshold» points at 20, 36, 50, 65, and 85°C, where the destruction of water clusters (and, if above 100°C, of water molecule itself) takes place, and thereby the release of deep traps, the change of the charge carriers (H_3O^+, OH^-, etc.) composition and of their trajectories in volume are observed. In this study, we draw an analogy between the temperature behaviour of ε, σ, τ_μ, j, and γ in «threshold» points having a characteristic single resonance peak and the dipole resonance of photoabsorption in clusters of *Ag*, *Mg*, and *Sm* metals, which is manifested in the broadening of resonance, single peak splitting, and in the formation of single-domain ATGS+Cr^{3+} crystal (0,06 wt.% *Cr*). We also discuss a possible onset of collective nuclear excitements during irradiation with photons or an onset of internal electrical displacement field E_{dp} in a sudden sample cooling or warming. The entanglement of photons by polarization is also considered.

Keywords: giant dipole resonance, discrete energy levels of double-well potential, dielectric permittivity and conductivity, coherent collective excitements of nuclei, splitting of resonance maxima of ε, σ and of conductivity relaxation time τ_μ, spin probability field.

1. Introduction

Impedance spectroscopy is a set of physical methods suitable for the observation of physico-chemical properties of materials. As we suppose, a characteristic feature of the temperature behaviour of such properties as dielectric permittivity ε, electrical conductivity σ, vector of spontaneous electrical polarisation $\mathbf{P}_S$, thermodepolarisation currents (TDC) j, and pyroelectric currents γ is the coincidence of the temperatures T_{max} of the anomalies of these parameters with the corresponding energy jumps of the double-well potential under the heating stage. For a great number of solid samples of ferroelectrics, monocrystals, and polymers containing water or hydrogen bonds *OH…O*, the dependences $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, $\gamma(T)$, $j(T)$ and the temperature dependence of conductivity relaxation time $\tau_\mu(T)$ were studied. One of the principal manifestations of quantum physical behaviour of these materials is that, in the low frequency range ($f \approx 0{,}07 - 10^4$ Hz) and for temperatures from -90 to 200°C, there are temperature points where parameters ε, σ, γ and j rise

© O.D. Novik, N.D. Gavrilova, O.V. Malyshkina, 2024

anomalously by one or two orders of magnitude. These properties reflect the behaviour of the dipole moments of molecules, as well as of protons and neutrons in nuclei, and of the whole sample under the order–disorder transition. In this work, a number of materials were studied that contain an *OH...O* hydrogen-bond network in a lattice of molecules composing crystalline hydrates, hydrogels, polymers and biopolymers with some «matrix-water» systems.

The structure of water can be represented as a complex three-dimensional dynamic hydrogen-bond network, which is continuously rearranging due to the heat motion of particles [1-4]. Each water molecule can be free or can be a part of a cluster composed of 2-6 hydrogen bonds, from which bigger globules are formed, which a rearrange around threshold points at 4, 20, 36, 46, 65, and 78°C, according to discrete energy spectra observed under stage heating (see fig. 1) [5].

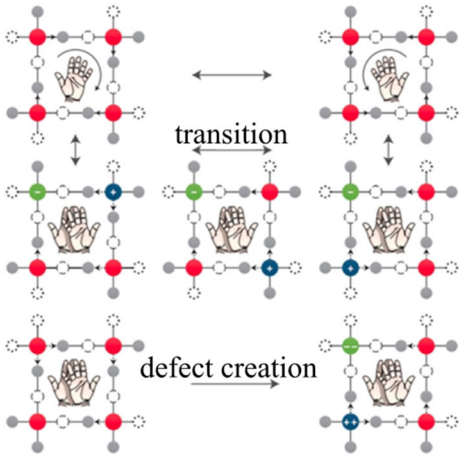


Fig. 1. Schemes of various proton transitions in chiral and achiral tetrahedral clusters of water [2].

From the point of view of quantum electrodynamics, the low-frequency (10^{-1}–10^{3} Hz) impedance of ferroelectrics with a network of H-bonds describes the movements of large molecules and various atomic nuclei [2, 5-8].

Many laboratories around the world are engaged in the search for new dielectric materials for microcircuits, microwave, IR and ultra-low frequency radiation sensors, as well as in the studies of the effects of fine impurities in solutions, biological fluids, hydrogels, crystalline hydrates and biopolymers. The presence of a network of *OH...O* bonds can cause a correlated and coherent response to changes of external and internal electric displacement fields E_{dp}, for example, under temperature changes or under irradiation with electromagnetic waves. Waves of the optical range are usually implied [2, 5-9]. Impedance spectra are often no less informative for applied materials science.

The rapid development of quantum theory in physics has contributed to a deeper understanding of electrophysical temperature experiments in a wide

range of materials containing dipole sublattices of the most common crystalline hydrates, hydrogels, polymers, including biopolymers and cross-linked composite materials.

In our experimental studies of temperature anomalies in a wide range of 4 to 460 K, we often confirmed the presence of singular points, where such parameters of samples as dielectric permittivity $\varepsilon(T)$, conductivity $\sigma(T)$, thermodepolarization currents $j(T)$, and pyroelectric coefficient $\gamma(T)$ show anomalous increases at $T_{\max}$ or a structural phase transition at the Curie point T_c. These manifestations are most prominent in crystals of triglycine tellurate $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_6TeO_6$ (TGTel), triglycine sulphate $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (TGS), potassium dihydrogen phosphate (KDP) isomorphs, alum; holmium, yttrium and erbium formats, acid sulfates and tartrates of potassium-sodium, lithium-thallium and in a number of hydrophilic polymers such as polyacrylic acid (*PAA),* its sodium salt (*PANa)* and polyvinylidene fluoride with trifluoroethylene (*PVDF-TrFE)* [10-19]. For the obtained experimental dependences $\varepsilon(T)$, $\tau_\mu(T)$, and $\sigma(T)$, some anomalous phenomena («plateau» before T_c, doubled peaks in $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, and $\tau_\mu(T)$ at «threshold» points), as well as peak broadening [10-19] and growth of domainless crystals of triglycine sulphate (TGS), doped with α-alanine (0,05 wt. %) and chromium (0,06 wt. %), are of particular interest. TGS crystals doped with L-α-alanine (ATGS) doped with Cr^{3+} do not present any pronounced peak at T_c, only wide blurred peaks in $\varepsilon(T)$, $\gamma(T)$ are observed instead; P_s exists up to ~130°C, which is 80°C above the point of T_c for the order-disorder transition (T_c 49,7°C) in pure crystals, where the spontaneous polarization P_s vanishes; the value of $\gamma(T)$ decreases to zero, and ε and σ [4] decrease to small values.

In this connection, the following questions arise:

– Why does TGS growing from an aqueous solution with additions of L, α-alanine and chromium (with the formation of chelate complexes) forms single-domain crystals on a single-domain seed?

– Why, under stage heating in potassium dihydrogen phosphate and all its isomorphs, below the Curie point, does ε start to rise at a temperature which is 20 C below T_c; why is this followed by a plateau of $\varepsilon(T)$ and again by a weak peak at the Curie point; and why, at frequencies of 1 kHz, this phaenomenon becomes more pronounced than at a frequency of 10 kHz, with a shift to the right from T_c?

According to modern concepts, several groups of energy levels can exist in a complex solid-phase sample: separate levels for protons and neutrons, nuclei, all particles of the subsystem; separate levels for groups of atoms (for example, the $K-P$ framework in KDP and the network of $OH...O$ bonds); and

separate levels for the entire system of the crystal and the sublattice inserted into it. Even in the $OH...O$ systems of water or in $OH...O$ of hydrogen-bond network there are more than three groups of hydrogen bonds.

2. Methods and materials

The measurements were carried out using dielectric spectroscopy and thermally stimulated depolarization currents (TSDC) methods. Dielectric measurements were carried out using a P551 AC bridge (20–10^{-4} Hz) and a Novocontrol Concept 40 broadband dielectric spectrometer (10^4–10^7 Hz). TSDC $j(T)$ were measured by the static method (with temperature stabilization better than 0,01) using a VA-J-51 electrometer with current recorded on a self-recording potentiometer. One group of samples were single crystals containing water molecules or *H*-bonds of the same length in the structure. Four of them were ferroelectric TGS and its structure analogue TGTel, diglycine nitrate $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot HNO_3$ (DGN). Two other crystals were crystallohydrates: holmium formate $Ho(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ (Ho formate). The samples from this group were plane-parallel plates, on previously prepared (polished) opposite surfaces of which silver electrodes were applied. The second group of objects included polymeric materials, which adsorbed water molecules during preparation of the samples. After polymerization of vinylidene fluoride – trifluoroethylene (PVDF/TrFE) 70/30 copolymer, the copolymer films were annealed at 110°C and then immediately immersed in water [17], so water molecules were able to enter the surface layer and bind to polymer molecules. The samples of lightly crosslinked polyampholytes (PAA and PANa [18]) were obtained by «soft» drying of corresponding hydrogels. The samples of hydrophilic polymer materials PAA and PA-Na were prepared by compressing a powder of the corresponding polymer to a tablet [14]. Silver paste was used to prepare the electrodes for this group of samples. Conductivity relaxation time $\tau_\mu(T)$ was calculated from the $\varepsilon(T)$ and $\sigma(T)$ data.

3. Results and discussion

The article [7] discusses theoretical and experimental studies involving the concept of the giant dipole resonance as a collective coherent excitation of nuclei, in the framework of which all nucleons of the nucleus are involved in oscillations, and the movement of all protons relative to all neutrons generates electrical dipole excitation (GDR – giant dipole resonance). This is a universal nuclear phenomenon – a transition to an excited state after the absorption of photons by atomic nuclei and free nucleons as a reaction to electromagnetic radiation. The magnitude of isospin splitting increases with an increase of the neutron excess $(n-z)>0$. Dielectric giant dipole resonance is also observed in

systems such as metal clusters, fullerenes and non-nuclear systems. The main theoretical approaches used to describe GDR in these systems are borrowed from nuclear physics [5, 7-9] (see fig. 2).

In [7, 8], formulae are given for the dipole moment d emerging in the nucleus exposed to a homogeneous external field. The average energy of dipole transitions is given by the formula:

$$\frac{\sum_n |d_{on}| / (E_n - E_o)}{\sum_n (E_n - E_o) |d_{on}|^2} = \left(\frac{1}{E}\right)^2,$$

where d_{on} is the static dipole moment acquired by the nucleus during the transition from the ground state with energy E_o to the excited state with energy E_n.

The denominator is obtained using the classical formula $\left[2\pi^2 e^2 / (mc)\right] z$, where m is the mass of nucleons, and n, z – neutron and proton counts, respectively.

According to [8], the mean energy of dipole excitations E for heavy nuclei is:

$$E = \sqrt{40 \frac{nz}{A^2}} \beta \frac{h^2}{mR^2} = 80 A^{1/3} \text{ MeV},$$

β= 24 MeV, nuclear radius $R = 1,2 A^{1/3} fm$; A is the nucleon count.

The next step [7] enables us to explain the splitting of the quadrupole deformation of the nuclei into two components. In non-spherical nuclei, which have the form of axially symmetric ellipsoids, there should be two resonant frequencies (i.e., dipole vibrations and dipole resonances should be split into two components), corresponding to movements along and across the symmetry axis of the nucleus. This leads to a broadening of the photoabsorption cross section and to the appearance of two photoabsorption maxima (see fig. 2) as a reaction of the nucleus to the photon flux [5, 6, 9].

It may be that the double peaks in the $\varepsilon(T)$ and $\sigma(T)$ dependences at the T_c for pure TGS crystals, PAA and PANa polymers, holmium and yttrium formates are related to the splitting of the maxima of these properties for the energy levels of non-spherical nuclei [7]. The main question is in which ranges these levels exist and how they can be detected. It is possible that for the *OH...O* network, transitions of protons and neutrons between levels lying above the ground level occur at frequencies of 10^{-2}–10^4 Hz at temperatures from 4 to 450 K, and electronic transitions occur only at femto-range frequencies near 0 K.

Dielectric spectroscopy of crystalline hydrates, polymers, biopolymers and other materials with an *OH...O* network provides an extensive experimental basis for studying the effect of dipole interactions and for an analysis using the

principles of quantum physics. Fig. 3 illustrates the results of measuring low-frequency resonances (10^{-1}–10^{3} Hz) corresponding to temperatures close to room temperatures, as well as to low temperature regions 4 – 200 K. In fig. 4, the $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, and $j(T)$ dependences are shown for a number of polymers and crystals where the splitting is detectable; however, it persists in the range of 0,1-1,5 Hz. Broader areas of deviation from ε_{max} can be 5-15 K large (see TGS, DGN, TGTel, holmium formates, PAA, PANa) (see fig. 3, 4).

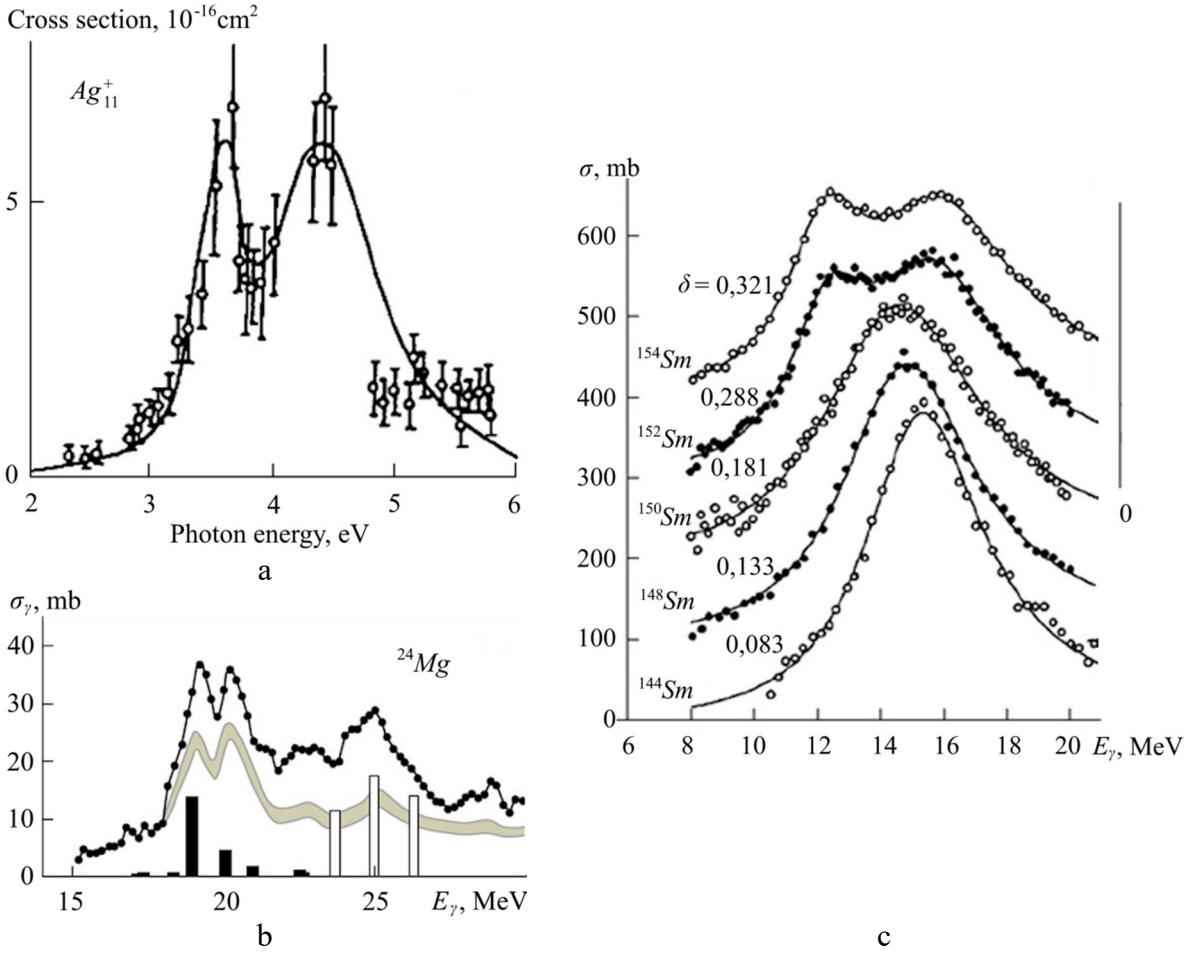


Fig. 2. Giant resonances of ionized clusters' fragments [5] of *Ag* photoabsorption cross-sections (a); photoabsorption cross-section for the 24 *Mg* nucleus obtained by the summation of photoproton and photoneutron absorption (b) [6]; photoneutron sections of *Sm* isotopes with their reduced quadrupole deformation parameters (c) [6, 7].

Previously, we associated this phenomenon with the transition from the excited level to the ground level causing the rearrangement of the entire *OH...O* network, but since the levels are close to each other and close to the upper level of the binuclear potential, tunnelling is possible. The splitting may result from the presence of ellipsoid nuclei with two symmetry axes.

Doubled maxima were also observed on the $\varepsilon(T)$ dependences (see fig. 4)

for triglycine tellurate in the regions below 49–93°C. But TGTel is a linear pyroelectric, not a ferroelectric, i.e., it does not have a ferroelectric transition. The structure of TGTel is isomorphic to the structure of TGS. It is possible that the reason behind that is the dipole deformation of O^{2-} nuclei.

Two maxima of $\sigma(T)$ and $\varepsilon(T)$ dependences in the range of 84±6°C are observed for temperatures of ~89,5°C and 75°C only at frequencies of 10^{-1} Hz, 1,36 Hz, and 10,2 Hz. At higher frequencies, there is no splitting (within the measurement error). The measurements were carried out using the Novocontrol Concept 40 instrument in the frequency range of 10^{-2}–10^{7} Hz for temperatures of 0 – 100°C. The accuracy of temperature stabilisation was 0,1 – 0,3°C.

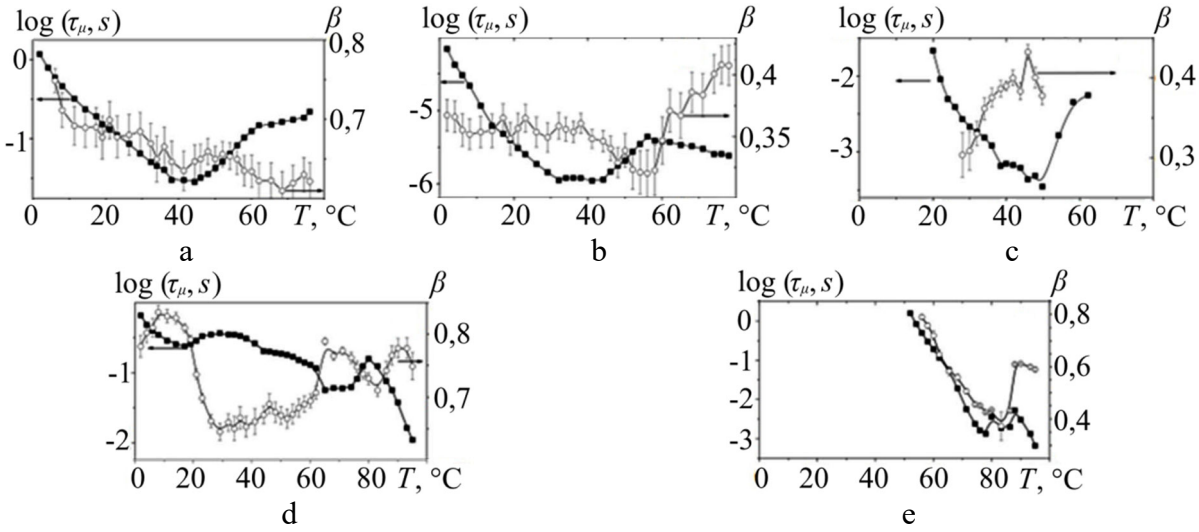


Fig. 3. Temperature dependences of the conductivity relaxation time, τ_μ (left), and of the β coefficient of the Kohlrausch-Witt function (right) for PAA (a), PANa (b), holmium formate (c), TGTel crystal (d) and DGN (e). The β coefficient reflects the deviation of the width of the τ_μ spectrum from the Debye function ($\beta = 1$) due to changes in the number of current carriers, their mobility, and in the number of clusters [10].

Finally, another mystery: a pure TGS crystal is a ferroelectric with a phase transition at T_c= 49,7°C. Below the T_c in the polar phase, crystal plates [010] immediately form multi-domain structures (see fig. 5) which have a maximum in T_c and obey the law $1/\varepsilon(T)$ above and below the T_c. ATGS crystals doped with chromium (less than 0,06 wt.%) and L-alanine (0,06 wt.%), at temperatures below T_c, grow as single-domain crystals, which are polarised at $T > 140$°C (see fig. 5 a, b).

Doping of TGS is done by the introduction, at the growth stage, of metallic impurities, such as chromium and copper, and by the substitution of glycine ion by L,α-alanine. In the $NH_3^+CH_2COOH$ ionic fragment of the TGS molecule, NH_3 group is replaced by an ion which is irreversible (relative to the

mirror plane of polarization). The substitution of the irreversible patterns can fix the position of the NH_3 group onto one of the sides of the mirror plane. The resulting internal field E_{dp} depends on the amount of L,α-alanine (0,01-0,04 wt.%) and chromium (0,06-0,1 wt.%) impurities. The maximum E_{dp} is 26-28 kV/cm.

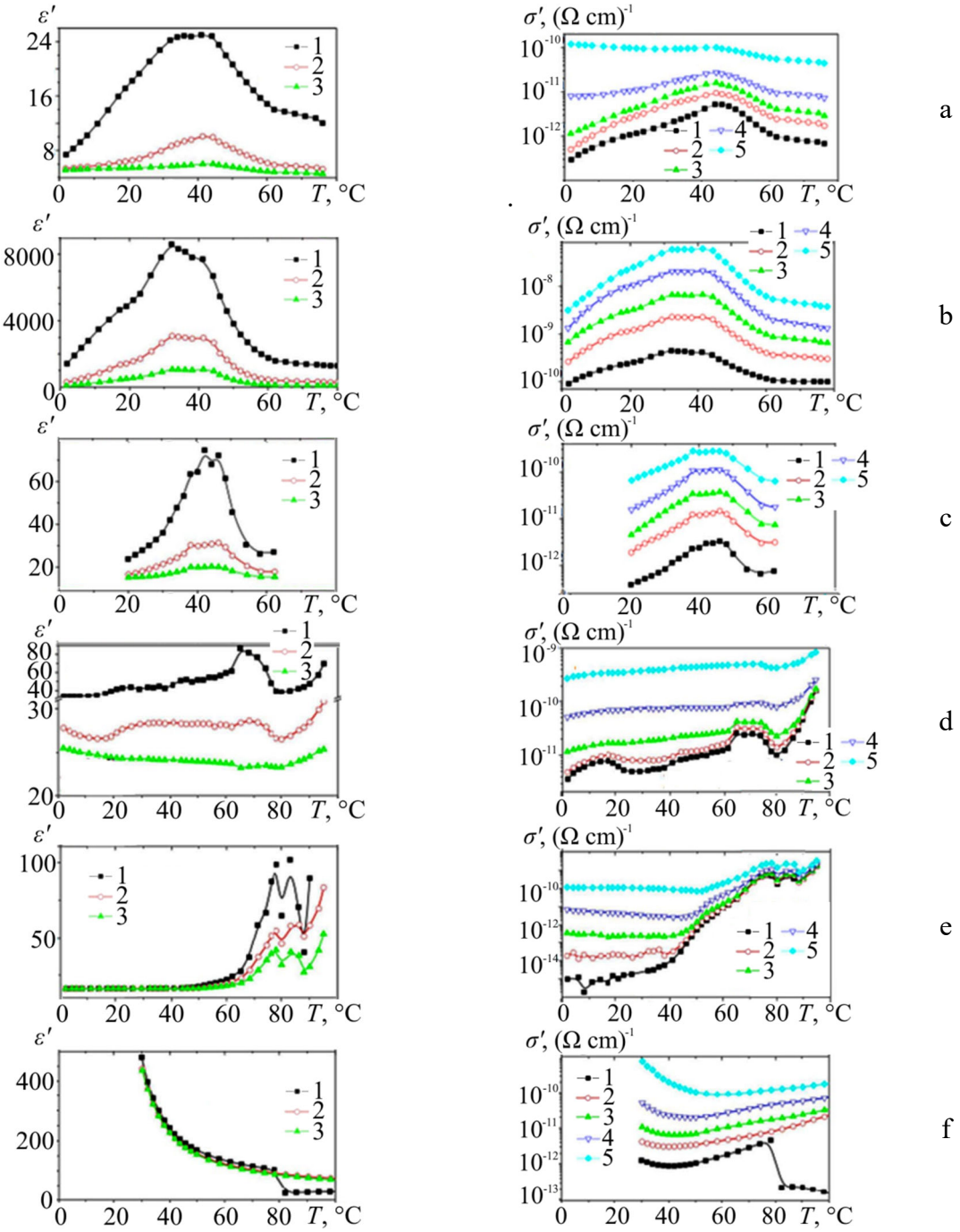


Fig. 4. Temperature dependences of dielectric permittivity and conductivity at different frequencies for polymers PAA (a), PANa (b), holmium formate (c) and crystals DGN (d), TGTel (e), TGSel (f). 1 – 0,1 Hz, 2 – 1,36 Hz, 3 – 10,2 Hz, 4 – 108 Hz, 5 – 1,13 kHz.

In terms of structure, ligand molecule should present a polar irreversible pattern or an ion with a maximum charge. The size of the substituted ligand should be close to that of the fragment of the TGS molecule which is to be substituted, whereas the size of insertion ligands (such as chromium or iron) should be close to the size of the interstitial lattice site.

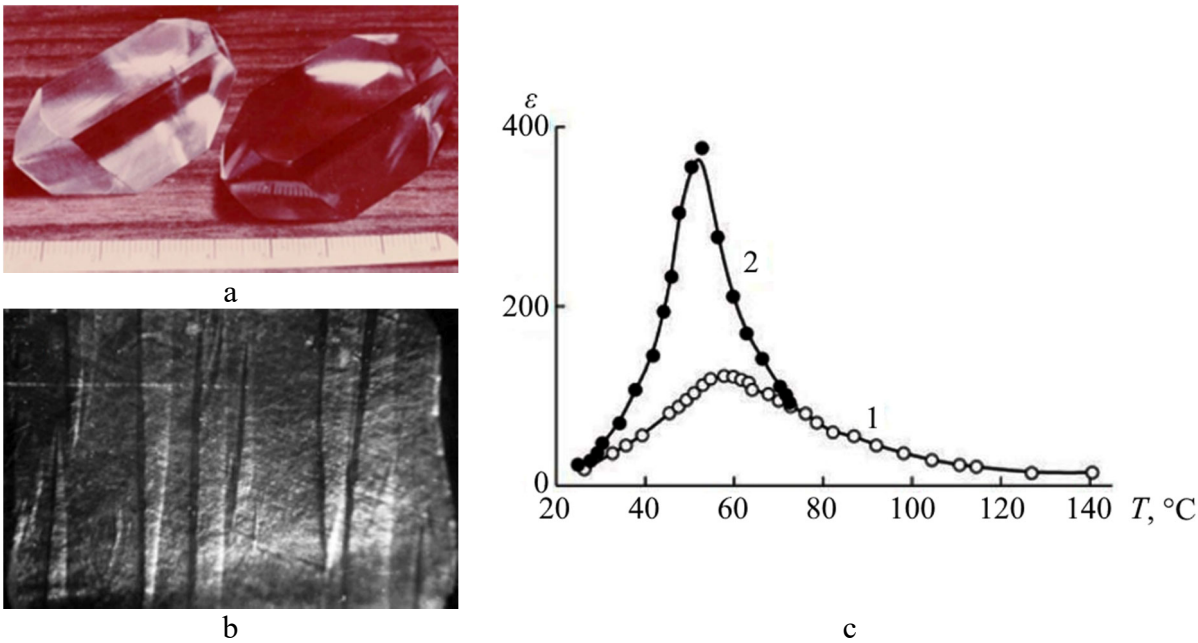


Fig. 5. Photographs of artificial crystals of TGS (a), TGS doped with alanine and chromium (a), the domain structure of pure TGS (b) and temperature dependence of the dielectric permittivity (c) of a TGS crystal doped with L,α-alanine (0,04 wt.%) and chromium (0,06 wt.%) (curve 1); doped with copper (0,01 wt.%) (curve 2).

In TGS, ligands are chelate complexes formed in a solution of TGS+Cr^{3+}. For their growth, it is important that the quantum fields of any TGS and ATGS+Cr^{3+} particles are coherent, so that they can receive information through the spin of photons and align themselves parallel to each other, according to the position of the «+» – «–» dipole.

When L,α-alanine and chromium or copper salts are added to the solution of TGS, chelate complexes are obtained. When a molecule of a chelate complex hits the ledge of a growing crystal, the molecule's P_s aligns itself parallel to E_{dp}, and the direction of the P_s coincides with that of E_{dp}. The coherence area of the chelate complex may be much larger than the analogous region of the TGS molecule, which results in the expansion of the domain width so that it becomes larger that the size of the growing surface. But even though the number of the molecules of chelate complexes is hundreds and thousands of times smaller than the number of TGS molecules in solution, the newly formed molecules of chelate complexes make the entire volume of the crystal a single domain. Crystals doped with alanine and chromium (about 0,05 wt.% and

0,06 wt.%, respectively) have found application in pyrocon and pyrovision devices, temperature sensors, etc. Thus, coherence and correlation are quantum features that manifest themselves in single-domain chromium-doped ATGS crystals.

Impurity point defects, even in insignificant concentrations, give rise to vibrations that do not exist in an ideal crystal, and change the thermodynamic and kinetic characteristics of crystals. The most significant for the polar properties of lattice are vibrations caused by defects whose frequencies lie in the range of the allowed energies of the vibrational spectrum of the ideal base crystal. These vibrations are termed quasi-local. Quasi-local vibrations are characterized by large amplitude of oscillations of the impurity ion itself or of those atoms with which it interacts directly (an impurity cluster). Quasi-local vibrations are a package of normal modes and, accordingly, have a continuous spectrum of finite width in the zone of excited vibrations.

During the growth of the pure TGS crystal from an aqueous solution, polar «stripes» grow on the growth ledges of the perfectly smooth seed (no domain boundaries are observed on the chip of the polar section of the crystal), in each of which the $\mathbf{P}_s$ vector is oriented in the direction of the axis $\bar{2}$ of the TGS crystal (see fig. 5 c). Since the growing crystal is in an aqueous solution of glycine molecules, a single-domain stripe is formed after some time (several minutes), with the direction of the dipole (i.e., of the spins) such that the positive charge is oriented towards the upper side. But coherence does not eliminate the accumulation of the electric field E_{dp} between the two surfaces of the domain, and therefore a new second domain with antiparallel dipoles (spins) is produced. This reduces the E_{dp} field on the surfaces of the two domains, and when it approaches zero, a new domain is generated whose spins are aligned with the first domain. The width of all domains for TGS growing at temperatures below 49°C (T_c) is 0,01 mm, and the internal field E_{dp} is on the order of tens of kV/cm and ~28 kV/cm for chromium-doped ATGS.

The layered growth of a crystal from an aqueous solution occurs due to the movement of the ledges. Impurities reduce the growth rate: in the presence of an Fe^{3+} admixture in an amount of 10^{-6}%, the growth rate of the HF crystal is reduced by an order of magnitude. The height of the growing crystal face edge depends on the height of the growth ledge.

In the first works on the construction of lasers, a ruby crystal (corundum Al_2O_3 doped with chromium ions, 0,05 wt.%) was used. This system was called a three-level quantum photon generator. Figure 6 shows the operation scheme: three energy levels of the Cr^{3+} ion are used. The ground state corresponds to the E_1 level, the excited state corresponds to the E_2 levels (the number of levels is very large, and the lifetime at an E_2 level of chromium is about 10^{-8} s), and E_3 is

an excitation level between E_2 and E_1. The accumulation of chromium ions at the E_3 level occurs due to the fact that the lifetime of the chromium ion at the E_3 level is 10^{-3} s, which is significantly larger than that at the higher energy level E_2 (10^{-8} s). The stimulated transition from E_3 to E_1 is resonant. A photon that stimulates the E_1-to-E_2 transition generates a photon of the same frequency v, which is transmitted to another chromium ion; this stimulates a new transition, i.e., the first photon generates two photons.

The monochromatic wave of coherent light has a wavelength of 693 nm, which corresponds to the red region of the electromagnetic spectrum, so the colours of ruby and of the ATGS+Cr^{3+} (chromium content of 0,05-0,06 wt.%) crystal are close to dark red (see fig. 5 a, b). All photons born in the transition from the E_3 to E_1 level have same frequencies and spin directions.

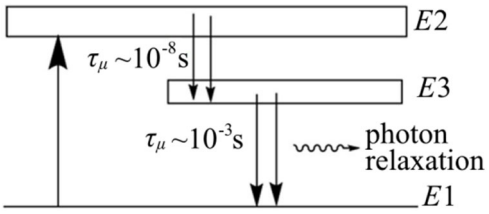


Fig. 6. Diagram of the energy levels of the two-minima potential of chromium-doped (0,06 wt.%) ruby and of TGS doped with chromium (0,06 wt.%) and alanine (0,04 wt.%). Inset: photon flux model.

A similar scheme of inverse level population also exists in other substances, possibly in crystals of L,α-TGS+Cr^{3+} as well. Since in our crystal, as in ruby, there is an admixture of chromium in the same amount of 0,06 wt.%, then with the growth of the ATGS+Cr^{3+} crystal in the ferroelectric phase, an uncompensated electric displacement field E_{dp} may arise, which will contribute to the throwing of Cr^{3+} ions onto the E_2 level (from the zone of excited levels). A non–radiative transition $E_2 \rightarrow E_3$ (from the upper level to the lower level E_3) occurs spontaneously or under the action of a photon – in a collision with other particles in solution or with photons, its energy is spent on heating the crystal and solution.

The ions accumulated at the E_3 level pass to the E_1 level, giving birth to photons – to the powerful monochromatic coherent laser radiation. In a laser, the radiation is narrowly directed thanks to mirrors at the ends of the ruby rod. In the case of monodomenisation at the stage of growth of triglycine sulphate crystals doped with alanine and chromium, this coherent radiation spreads over a greater distance and the dipoles of the growth seeds line up in the same direction along the field. This phenomenon is a kind of dipole resonance and polarization-entangled photons.

Thus, the formation of a single-domain uniformly-coloured ATGS+Cr^{3+} crystal as a consequence of a coherent dipole action of an electromagnetic field or a photon flux on chromium nuclei at large distances is an indirect manifestation of the giant dipole resonance and it's quantum nature.

The «plateau» in the $\varepsilon(T)$ dependence for a ferroelectric crystal under stage heating could be explained as follows: the emerging electric displacement fields E_{dp} contribute to the population of levels which are close to the zone of excited levels near the maximum energy level. However, in the case of LTT, KDP crystals and a number of its isomorphs (CsDP, RDP) (see fig. 7) this also could happen for levels neighbouring E_2 [11, 19]. The proximity of the levels, which are populated by ions or protons of hydrogen bonds, leads to vigorous tunneling in a wide temperature range: from ~4 to 13 K for LTT, from ~100 to 123 K (T_c) for KDP. In isomorphs of KDP, tunnelling occurs in the range from (T_c – 20 K) up to the T_c of the corresponding crystal [11, 19].

The available observations of the rapid growth of the ledges show their relative stability (at low supersaturations) and the constancy of the movement rate (the ledge height is 0,1 mm).

In our experiments on the growth of ATGS+Cr^{3+} from an aqueous solution at a temperature of 30-40°C, the procedure begins with the preparation of a solution of triglycine sulphate, L,α-alanine, and a chromium salt in quantities sufficient to obtain the desired supersaturation and seed on which the stepwise growth will begin. Usually it is a single-domain plate, a polar section of a very pure TGS monocrystal of a given size. A characteristic feature of the TGS growth in the polar phase (below T_c= 49,7°C) is that the «embryos» occupying a trihedral angle already have a dipole moment and are deployed so that the $\bar{P}_s$ of an embryo coincides with the $\bar{P}_s$ of spontaneous polarisation of the growing crystal. It is obvious that for growth in the quantum field which is formed in the volume of the solution, the orientation of the building blocks of the crystal is sufficient.

The unusually high proton mobility along the H-Bond network of clusters exceeds the mobility of Na and K alkaline ions. The correlated proton mobility over a short distance plays an important role in the formation of the total charge and dipole moment when an electric field is applied. In the vicinity of the "threshold" temperature points an increase in the number of active protons contributes to an increase in the dielectric constant and conductivity.

A large group of results is TSDC experimental data obtained in the stepwise heating mode in the range from 20 to more than 100°C for semicrystalline (VDF/TrFE copolymer) and crystalline (TGS) materials (see fig. 8) [12, 13, 15]. TGS crystals (pure and doped) have a network of $OH...O$ H-Bonds like in water. Hopping charge transfer along the network, and, possibly,

tunneling, contributes to the value of the current. Experiments show that impurities order the TGS crystal structure (monodomainization), which leads to an increase of TSDC by 1-2 orders of magnitude. TSDC peak in pure and doped TGS are observed near «threshold» temperature point and TSDC passes through zero at 60-65°C.

Different materials absorb water vapor differently. For example, in SiO_2 part of water is bound: water molecules are fixed in cracks as well as on the surface and in semiclosed voids (cavities) [7]. Part of the molecules cannot be removed by drying even in vacuum [16]. Similar processes can occur at the preparation of polymer films. For example, the preparation method of the hydrophobic PVDF/TrFE polymer films includes annealing at temperatures above 100°C followed by sharp cooling in water, so water molecules enter the surface layer and bind to polymer molecules. TSDC curve for VDF/TrFE passes through zero near 50°C, where the hydrogen level of the proton in the double-well potential is overpopulated. The first maximum for VDF/TrFE, similar to that for TGS, is observed at 30-40°C. The $j(T)$ minimum is observed in the region of 75°C, as well as additional maximum near 110°C. The temperatures of 49,7 and 110°C are the temperatures of phase transitions for TGS and PVDF/TrFE, respectively.

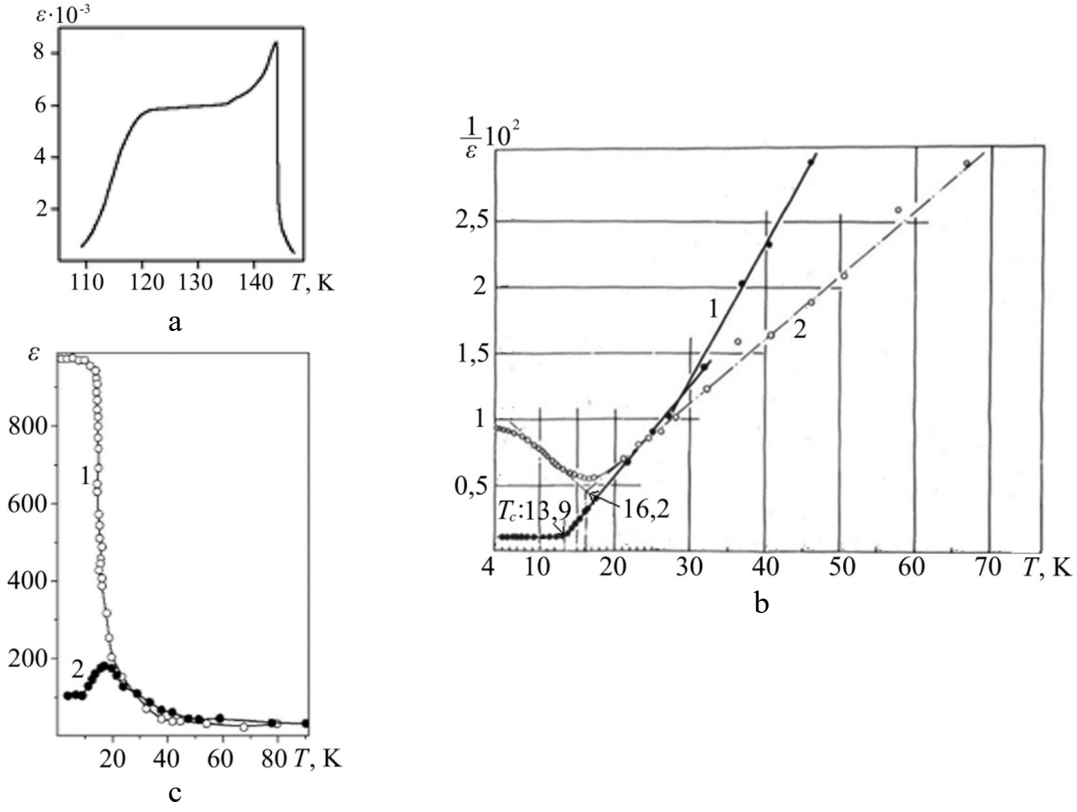


Fig. 7. Temperature dependences of the dielectric permittivity ε of RbH_2PO_4 (RDP) (a) and lithium-thallium tartrate (LTT) (b, c) monocrystal near the respective Curie points T_c. Curves 1 – $E = 0$; 2 – $E = 4$ kV/cm.

In a number of papers devoted to the TSDC studies of organic materials, the role of the currents in life processes of biological systems is noted (see, for example, [20]). Comparison of the TSDC spectra of fine-grained mica and venous human blood showed that the currents are due to the presence of water with different degrees of structuring. If we pay attention to the temperatures of $j(T)$ anomalies of these materials, then for the mica there are maxima in the regions of 35 and 64°C; for venous blood – at 30, 60 and 80°C, and a transition through zero around 90°C [21].

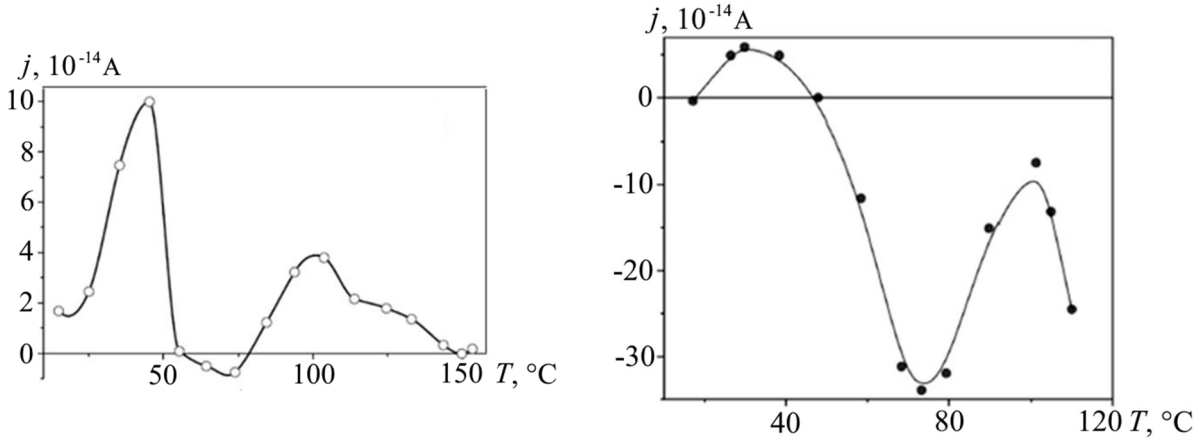


Fig. 8. TSDC curves obtained during the stepwise heating of TGS (a) and PVDF/TrFE 70/30 semicrystalline polymer (b).

We can suppose that, simultaneously with the rearrangement of the network of water or $OH...O$ bonds with $dO-O$ 2,7-2,8 Å, the entire system is rearranged. In crystals of the TGS group, the temperatures of phase transitions are close to the «threshold» points of water: 20°C for triglycine selenate, 49,7°C for TGS and 85°C for triglycine fluoroberyllate. It is possible that H-Bonds act as «triggers» of the ferroelectric phase transition. This point of view arose already in the 1970s for crystals of potassium dihydrogen phosphate (Slatter's model) [22] and TGS [23]. Correlated proton displacements in the network of $OH...O$ bonds in electric field is confirmed by NMR and PMR spectroscopy data.

Numerous papers on computer modeling of physical and chemical processes (IR spectra, NMR, etc.) in materials containing networks of $OH...O$, $NH...O$, $CH...N$, etc. hydrogen bonds, have shown that the temperature change in the molecular dynamics model depends on the addition of the nuclear quantum effect (NQE) to the classical mechanism.

The manifestations of this effect are [12, 23, 24]:

– In IR and NMR spectra at low temperatures and high frequencies, an asymmetry is observed in the curves of the wave functions of the system;

– The temperature T_c of the order-disorder transition changes when H is replaced by D. Even with a D content is of the order of several percent, T_c shifts by tens of degrees [25];

– Tunneling prevails when the proton energy approaches the level of the barrier energy of the double-well potential (especially in the temperature range of liquid helium) [19, 23, 24].

Dielectric ordering of water molecules present in the dipole lattice was experimentally observed near absolute zero temperatures as a ferroelectric phase transition at 13K [19] in lithium-thallium tartrate monohydrate, as well as in aqueous cordierite crystals $(Mg,Fe)_2 Al_4 Si_5 O_{18}$ [23]. No ferroelectric properties were found in anhydrous cordierite.

In order to calculate the energy levels and wave functions, the Schroedinger equation was numerically integrated [24]. To follow the dynamics of the system with temperature or internal and external fields, it is necessary to have data on the energies of states in the total potential and individual half potentials, as well as the corresponding overlap integrals and the matrix elements of the half potentials.

Numerical estimates of the energy levels corresponding to the motions of bridge protons in molecular rings of $(H_2O)n$ clusters, in case of symmetric potential (n = 4, 6, 8 and 12) are equal in the left and right half-potentials. Accordingly, in the «full» potential in the energy range from the minimum of the potential up to two-thirds of the barrier height, all states are doubly degenerate (accurate to 10^{-1} cm) and noticeably interact at higher energies, which leads to the splitting of excited energy levels. When the position of the potential walls changes, the number of levels in the potential wells and their energies change. In large clusters representing cell-type structures, the combined vibration can have a frequency even lower than the contraction/expansion frequencies of the structure. The motions of bridge protons are strongly associated with the motions of clusters in which the bridge protons oscillate, or with swinging of free OH-groups [24].

The behaviour of $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, and $\tau_\mu(T)$ around the «threshold» points can be compared with a long-term collective resonance. This is the strongest reaction of atomic nuclei to electromagnetic radiation, being the fundamental universal collective excitation of nuclei, inherent to all nuclei.

In resonance, all protons synchronously and coherently oscillate relative to all neutrons with a frequency of ~10^{-22} Hz, forming a dipole of nuclear dimensions (~10^{-12} cm). This nuclear process can be caused by the absorption of a γ-quantum with high energy or by the internal electric displacement field E_{dp} of a polar dielectric, emerging due to a stepwise temperature change: E_{dp} can reach tens and hundreds of kilovolts.

4. Conclusions

In this study, we investigated the dielectric properties (ε, σ) of polymers and crystals containing water or $OH...O$ bonds at temperatures T from -40 to 140°C and from 4 to 20 K for LTT. Since water and $OH...O$ networks form clusters during stage heating, the cluster structure is rearranged at certain temperature points, termed «threshold» points. In the vicinity of these points, dielectric ($\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$) and other characteristics increase several times, and for frequencies from 0,07 Hz to 1000 Hz – by an order of magnitude or more. This phenomenon can be compared with giant dipole resonance. In order to explain the maxima of ε, σ, etc. at threshold points, we propose using the concept of GDR, which is a quantum cooperative coherent excitation of nuclei involving all protons and neutrons of nucleus, caused by electric dipole photons E_1. For an energy core (an axially symmetric ellipsoid), the same model makes it possible to explain the splitting of a parameter's peak (for atomic nuclei, metal clusters and fullerenes).

We observed this phenomenon for $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, and $\tau_\mu(T)$ in PAA, PANa polymers, holmium formates, PVDF-TrFE and crystals of TGTel and DGN. Furthermore, for the single-domain growth of alanine- and chromium-doped TGS, we observed a «plateau» before the Curie point of the $\varepsilon(T)$ dependence in KDP and LTT crystals. It is possible that ion or proton tunneling occurs due to a large number of energy levels in the double-well potential in the zone of excited E_2 levels.

References:

1. Chaplin M.F. *Structure and properties of water in its various states*, Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*;* ed. by P.A. Maurice, 2019, 19 p. DOI: 10.1002/9781119300762.wsts0002.
2. Drechsel-Grau C., Marx D. Protons in concert. *Nature Physics*, 2015, vol. 11, issue 3, pp. 216-218. DOI: 10.1038/nphys3269.
3. Cantrell W., Ewing G.E. Thin film water on muscovite mica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, issue 23, pp. 5434-5439. DOI: 10.1021/jp004305b.
4. Gavrilova N.D., Malyshkina I.A., Novik O.D. Thermally stimulated depolarization currents in TGS crystals with impurities and radiation defects under stepwise heating, *Moscow University Physics Bulletin,* 2020, vol. 75, issue 3, pp. 242-248. DOI: 10.3103/S0027134920030091.
5. Tiggesbäumker J., Köller L., Meiwes-Broer K.-H. Bound-free collective electron excitations in negatively charged silver clusters, Chemical Physics Letters, 1996, vol. 260, issue 3-4, pp. 428-432. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00950-5.
6. Varlamov V.V., Ishkhanov B.S., Kapitonov I.M. et al. On the role of nucleons of different shells in the formation of the giant dipole resonance of the 24Mg nucleus, *Soviet Journal of Nuclear Physics*, 1979, vol. 30, no. 5, pp. 617-622.
7. Ishkhanov B.S., Kapitonov I.M. Giant dipole resonance of atomic nuclei. Prediction, discovery, and research. *Physics-Uspekhi*, 2021, vol. 64, issue 2, pp. 141-156. DOI: 10.3367/UFNe.2020.02.038725.
8. Migdal A. Quadrupole and dipole γ-radiation of nuclei, *Journal of Physics Academy of Sciences of the USSR,* 1944, vol. 8, issue 1-6, pp. 331-336.
9. Carlos P. The giant dipole resonance in the transition region of the samarium isotopes, *Nuclear Physics A*, 1974, vol. 225, issue 1, pp. 171-188. DOI: 10.1016/0375-9474(74)90373-X.
10. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 1999, vol. 32, issue 14, pp. R57-R70. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201.

11. Novik O.D., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D. Dielectric ordering of water molecules in the dipole lattice of potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate. *Ferroelectrics,* 2022, vol. 600, issue 1, pp. 124-136. DOI: 10.1080/00150193.2022.2115804.
12. Gavrilova N.D., Novik V.K., Malyshkina I.A. The role of water in the anomalies of pyro- and thermodepolarization properties of pyroactive polymer films at stepwise heating, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, vol. 483, pp. 60-64. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.056.
13. Gavrilova N.D., Novik V.K. On the role of a weak hydrogen bond OH…O in the formation of the anomalous dielectric response of crystals and polymers near 40°C, *Moscow University Physics Bulletin,* 2011, vol. 66, issue 3, pp. 260-266. DOI: 10.3103/S0027134911030076.
14. Gavrilova N.D., Malyshkina I.A., Makhaeva E.E. et al. Dielectric relaxation anomalies in polyacrylic acid and their relationship with «critical» points of water, *Ferroelectrics*, 2016, vol. 504, issue 1, pp. 3-14. DOI: 10.1080/00150193.2016.1238284.
15. Gavrilova N.D., Malyshkina I.A., Novik O.D. A special role of water in dielectrics of different structural organization, *Ferroelectrics,* 2021, vol. 585, issue 1, pp. 40-51. DOI: 10.1080/00150193.2021.1991219.
16. Gavrilova N.D., Malyshkina I.A. The influence of changes in the structure of hydrogen bonds of water on the electrophysical properties of matrix–water systems in stepwise heating, *Moscow University Physics Bulletin*, 2018, vol. 73, issue 6, pp. 651-658. DOI: 10.3103/S0027134918060127.
17. Verkhovskaya K.A., Gavrilova N.D., Novik V.K. et al. Low-frequency dielectric dispersion and pyroelectric effect inferroelectric vinylidene fluoride - trifluoroethylene copolymer in phase transitions, *Moscow University Physics Bulletin,* 1997, vol. 52, issue 3, pp. 55-66.
18. Gavrilova N.D., Makhaeva E.E., Malyshkina I.A., Khokhlov A.R. Dielectric response of polyampholytes with different structures, *Polymer Science, Series B*, 2018, vol. 24, issue 11-12, pp. 379-383.
19. Gavrilova N.D., Malyshkina I.A., Novik O.D. Hydrogen bond as a trigger of ferroelectric-like phase transition in lithium-thallium tartrate monohydrate. *Ferroelectrics,* 2021, vol. 582, issue 1, pp. 1-11. DOI: 10.1080/00150193.2021.1951029.
20. Gaur M.S. Thermally stimulated current analysis in human blood, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2007, vol. 21, issue 1, pp. 8-13.
21. Shcherbachenko L.A., Borisov V.S., Maksimova N.T. et al. Electret effect and electrotransport in disperse organic and inorganic systems, *Technical Physics.* 2009, vol. 54, issue 9, pp. 1372-1379. DOI: 10.1134/S1063784209090199.
22. Slater J. Theory of the transition in KH_2PO_4, *The Journal of Chemical Physics,* 1941, vol. 9, issue 1, pp. 16-33. DOI: 10.1063/1.1750821.
23. Belyanchikov M.A., Savinov M., Bedran Z.V. et al. Dielectric ordering of water molecules arranged in a dipolar lattice, *Nature Communications,* 2020, vol. 11, issue 1, art. no. 3927, 9 p. DOI: 10.1038/s41467-020-17832-y.
24. Bednyakov A.S., Novakovskaya Y.V. Formation of charged H_3O^+ and OH^- fragments at consistent shifts of protons in water clusters. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, issue 9, pp. 1813-1821. DOI: 10.1134/s0036024416090041.
25. Zhukov S.G., Kulbachinskii V.A., Smirnov P.S. et al. Vliyanie gidrostaticheskogo davleniya na fazovye perekhody v kristallakh $K(H_{(1-x)}D_x)_2PO_4$ [Influence of the hydrostatic-pressure on phase-transitions in $K(H_{(1-x)}D_x)_2PO_4$ crystals], Izvestiya Akademii nauk SSSR Seriya fizicheskaya [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series], 1985, vol. 49, no. 2, pp. 255-258. (In Russian).

Библиографический список:

1. **Chaplin, M.F.** Structure and properties of water in its various states / M.F. Chaplin // In: Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society; ed. by P.A. Maurice. – 2019. – 19 p. DOI: 10.1002/9781119300762.wsts0002.
2. **Drechsel-Grau, C.** Protons in concert / C. Drechsel-Grau, D. Marx // Nature Physics. – 2015. – V. 11. – I. 3. – P. 216-218. DOI: 10.1038/nphys3269.
3. **Cantrell, W.** Thin film water on muscovite mica / W. Cantrell, G.E. Ewing // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – I. 23. – P. 5434-5439. DOI:10.1021/jp004305b.
4. **Gavrilova, N.D.** Thermally stimulated depolarization currents in TGS crystals with impurities and radiation defects under stepwise heating / N.D. Gavrilova, I.A. Malyshkina, O.D. Novik // Moscow University Physics Bulletin. – 2020. – V. 75. – I. 3. – P. 242-248. DOI: 10.3103/S0027134920030091.
5. **Tiggesbäumker, J.** Bound-free collective electron excitations in negatively charged silver clusters / J. Tiggesbäumker, L. Köller, K.-H. Meiwes-Broer // Chemical Physics Letters. – 1996. – V. 260. – I. 3-4. – P. 428-432. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00950-5.

6. **Varlamov, V.V.** On the role of nucleons of different shells in the formation of the giant dipole resonance of the 24Mg nucleus / V.V. Varlamov, I.M. Ishkhanov, I.M. Kapitonov et al. // Soviet Journal of Nuclear Physics. –1979. – V. 30. – № 5. – P. 617-622.
7. **Ishkhanov, B.S.** Giant dipole resonance of atomic nuclei. Prediction, discovery, and research / B.S. Ishkhanov, I.M. Kapitonov // Physics-Uspekhi. – 2021. – V. 64. – I. 2. – P. 141-156. DOI: 10.3367/UFNe.2020.02.038725.
8. **Migdal, A.** Quadrupole and dipole γ-radiation of nuclei / A. Migdal // Journal of Physics Academy of Sciences of the USSR. – 1944. – V. 8. – I. 1-6. – P. 331-336.
9. **Carlos, P.** The giant dipole resonance in the transition region of the samarium isotopes / P. Carlos // Nuclear Physics A. – 1974. – V. 225. – I. 1. – P. 171-188. DOI: 10.1016/0375-9474(74)90373-X.
10. **Jonscher, A.K.** Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1999. – V. 32. – I. 14. – P. R57-R70. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201.
11. **Novik, O.D.** Dielectric ordering of water molecules in the dipole lattice of potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate / O.D. Novik, I.A. Malyshkina, N.D. Gavrilova // Ferroelectrics. – 2022. – V. 600. – I. 1. – P. 124-136. DOI: 10.1080/00150193.2022.2115804.
12. **Gavrilova, N.D.** The role of water in the anomalies of pyro- and thermodepolarization properties of pyroactive polymer films at stepwise heating / N.D. Gavrilova, V.K. Novik, I.A. Malyshkina // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V. 483. – P. 60-64. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.056.
13. **Gavrilova, N.D.** On the role of a weak hydrogen bond OH…O in the formation of the anomalous dielectric response of crystals and polymers near 40°C / N.D. Gavrilova, V.K. Novik // Moscow University Physics Bulletin. – 2011. – V. 66. – I. 3. – P. 260-266. DOI: 10.3103/S0027134911030076.
14. **Gavrilova, N.D.** Dielectric relaxation anomalies in polyacrylic acid and their relationship with «critical» points of water / N.D. Gavrilova, I.A. Malyshkina, E.E. Makhaeva et al. // Ferroelectrics. – 2016. – V. 504. – I. 1. – P. 3-14. DOI: 10.1080/00150193.2016.1238284.
15. **Gavrilova, N.D.** A special role of water in dielectrics of different structural organization / N.D. Gavrilova, I.A. Malyshkina, O.D. Novik // Ferroelectrics. – 2021. – V. 585. – I. 1. – P. 40-51. DOI: 10.1080/00150193.2021.1991219.
16. **Gavrilova, N.D.** The influence of changes in the structure of hydrogen bonds of water on the electrophysical properties of matrix–water systems in stepwise heating / N.D. Gavrilova, I.A. Malyshkina // Moscow University Physics Bulletin. – 2018. – V. 73. – I. 6. – P. 651-658. DOI: 10.3103/S0027134918060127.
17. **Verkhovskaya, K.A**. Low-frequency dielectric dispersion and pyroelectric effect inferroelectric vinylidene fluoride - trifluoroethylene copolymer in phase transitions / K.A. Verkhovskaya, N.D. Gavrilova, V.K. Novik et al. // Moscow University Physics Bulletin. – 1997. – V. 52. – I. 3. – P. 55-66.
18. **Gavrilova, N.D.** Dielectric response of polyampholytes with different structures / N.D. Gavrilova, E.E. Makhaeva, I.A. Malyshkina, A.R. Khokhlov // Polymer Science, Series B. – 2018. – V. 24. – I. 11-12. – P. 379-383.
19. **Gavrilova, N.D.** Hydrogen bond as a trigger of ferroelectric-like phase transition in lithium-thallium tartrate monohydrate / N.D. Gavrilova, I.A. Malyshkina, O.D. Novik // Ferroelectrics. – 2021. – V. 582. – I. 1. – P. 1-11. DOI: 10.1080/00150193.2021.1951029.
20. **Gaur, M.S.** Thermally stimulated current analysis in human blood / M.S. Gaur // Trends in Biomaterials and Artificial Organs. – 2007. – V. 21. – I. 1. – P. 8-13.
21. **Shcherbachenko, L.A.** Electret effect and electrotransport in disperse organic and inorganic systems/ L.A. Shcherbachenko, V.S. Borisov, N.T. Maksimova et al. // Technical Physics. – 2009. – V. 54. – I. 9. – P. 1372-1379. DOI: 10.1134/S1063784209090199.
22. **Slater, J.** Theory of the transition in KH_2PO_4 / J. Slater // The Journal of Chemical Physics. – 1941. – V. 9. – I. 1. – P. 16-33. DOI: 10.1063/1.1750821.
23. **Belyanchikov, M.A.** Dielectric ordering of water molecules arranged in a dipolar lattice / M.A. Belyanchikov, M. Savinov, Z.V. Bedran et al. // Nature Communications. – 2020. – V. 11. – I. 1. – Art. № 3927. – 9 p. DOI: 10.1038/s41467-020-17832-y.
24. **Bednyakov, A.S.** Formation of charged H_3O^+ and OH^- fragments at consistent shifts of protons in water clusters / A.S. Bednyakov, Y.V. Novakovskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – I. 9. – P. 1813-1821. DOI: 10.1134/s0036024416090041.
25. **Жуков, С.Г.** Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ / С.Г. Жуков, В.А. Кульбачинский, П.С. Смирнов и др. // Известия Академии наук СССР. Серия физическая. – 1985. – Т. 49. – № 2. – С. 255-258.

Оригинальная статья

Низкочастотная импедансная спектроскопия полимеров и кристаллов с сеткой водородных связей. Квантовые коллективные возбуждения ядер в молекулах

О.Д. Новик[1], Н.Д. Гаврилова[1], О.В. Малышкина[2]

[1]*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»*
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1
[2]*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*
170100, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Желябова, 33

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.239

Аннотация: В работе представлены результаты исследований температурно-частотного поведения диэлектрической проницаемости ε, проводимости σ, времени релаксации τ_μ, токов термодеполяризации j и пиротока γ в гидрофильных полимерах и кристаллах с сеткой водородных связей *OH…O* в диапазонах 0,01–10^7 Гц и 20–140°C. Анализ полученных данных выявил температурные аномалии $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, $\tau_\mu(T)$, $j(T)$, и $\gamma(T)$ вблизи «пороговых» точек 20, 36, 50, 65 и 85°C, где происходит разрушение кластеров воды (а при температуре выше 100°C и самой молекулы воды) и, тем самым, освобождение глубоких ловушек, изменение состава носителей заряда (H_3O^+, OH^- и др.) и их траекторий в объеме. Проводится аналогия между температурным поведением ε, σ, τ_μ, j и γ в «пороговых» точках, имеющих характерный одиночный резонансный пик, и дипольным резонансом фотопоглощения в кластерах металлов *Ag*, *Mg* и *Sm*, проявляющаяся в уширении резонанса, расщеплении одиночного пика и образовании однодоменного кристалла ATGS+Cr^{3+} (0,06 масс.% *Cr*). Мы также обсуждаем возможное возникновение коллективных ядерных возбуждений при облучении образца фотонами или возникновение внутреннего электрического поля смещения E_{dp} при внезапном охлаждении или нагревании образца. Рассмотрено запутывание фотонов по поляризации.

Ключевые слова: гигантский дипольный резонанс, дискретные уровни энергии двухъямного потенциала, диэлектрическая проницаемость и проводимость, когерентные коллективные возбуждения ядер, расщепление резонансных максимумов ε, σ и времени релаксации проводимости τ_μ, спиновое поле вероятностей.

Новик Ольга Дмитриевна – студентка 6 курса, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Гаврилова Надежда Дмитриевна – д.ф.-м.н., ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Olga D. Novik – 6th year student, M.V. Lomonosov Moscow State University
Nadezhda D. Gavrilova – Dr. Sc., Professor, M.V. Lomonosov Moscow State University
Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Professor, Full Professor, Department of Computer Security and Mathematical Control Methods, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 17.09.2024; принята/accepted 18.09.2024.

УДК 537.622 *Оригинальная статья*

Магнитные свойства и процессы перемагничивания сплавов Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe

П.А. Ракунов, М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, А.Ю. Карпенков
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
pavel.rakunov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.258

Аннотация: В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований магнитных свойств и процессов перемагничивания серии сплавов *Sm–Gd–Zr–Co–Cu–Fe*. Исследуемые образцы были подвергнуты термическим обработкам по специальным режимам, что позволило добиться формирования определенной наноструктуры, влияющей на гистерезисные свойства материала и позволяющей достичь высококоэрцитивного состояния. По данным магнитных измерений, выполненных методом вибрационного магнитометра, построены петли гистерезиса, зависимости намагниченности насыщения, коэрцитивной силы от химического состава, определены величины температурного коэффициента изменения намагниченности в зависимости от относительного содержания *Sm* и *Gd*. Показано, что замещение части атомов самария на атомы гадолиния увеличивает роль механизма необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности в процессе перемагничивания образцов. Применение исследуемых образцов в различных устройствах предъявляет повышенные требования к стабильности их магнитных свойств при высоких температурах. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что наибольшей коэрцитивной силой обладают соединения с содержанием гадолиния x=0,5, наилучшей температурной стабильностью обладают соединения с концентрацией гадолиния в диапазоне x=0,5-0,6.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, магнитотвердые материалы, гистерезис, коэрцитивная сила, намагниченность, процессы перемагничивания.

1. Введение

Сплавы на основе редкоземельных элементов с железом и кобальтом представляют собой один из ключевых объектов исследований в области материаловедения благодаря их уникальным магнитным свойствам и широкому спектру применений [1-3]. Кроме того, данные материалы зарекомендовали себя как основа для высокоэффективных постоянных магнитов. Развитие современных технологий требует увеличения верхней границы диапазона рабочих температур постоянных магнитов [4-5]. В этом направлении наибольший интерес представляют многокомпонентные сплавы, такие как $Sm-Zr-Co-Cu-Fe$, которые обладают уникальными магнитными свойствами, такими как высокая коэрцитивная сила, намагниченность и энергетическое произведение, что делает их незаменимыми в таких применениях, как электродвигатели, генераторы, датчики и другие устройства [6-9].

Режимы применяемых термических обработок влияют на формирование микро- и наноструктуры сплава, что определяет

© П.А. Ракунов, М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, А.Ю. Карпенков, 2024

гистерезисные свойства материала. В связи с этим интересной задачей является исследование влияния термообработок на магнитные свойства материалов на основе соединений $Sm-Zr-Co-Cu-Fe$.

Замещение части атомов Sm на тяжелые редкоземельные металлы, например Gd, позволяет добиться более высокого уровня температурной стабильности магнитных свойств сплавов [10-13]. В связи с этим значительный интерес представляет влияние химического состава на магнитные свойства материала. Изучение таких сплавов может привести к значительным прорывам в области высокоэффективных магнитных материалов и способствует дальнейшему развитию технологий, требующих высоких магнитных свойств. В настоящей работе представлены результаты исследований магнитных характеристик многокомпонентных сплавов $(Sm_{1-x}Gd_x)_{0,85}Zr_{0,15}\left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$, где $x=0$; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1.

2. Объекты и методы исследования

Исходные сплавы были синтезированы методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере аргона по специальному режиму с медленным охлаждением, что позволяло получить крупнозернистые слитки с размерами зерен до 3 мм.

Формирование коэрцитивного состояния достигалось путем применения комплекса термических обработок (ТО), которые состояли из нескольких этапов и проводились в высоком вакууме в трубчатой трехзонной печи TZF 15/610. Первый этап ТО: высокотемпературная обработка – отжиг при температурах 1180-1185°С в течение 3 часов с закалкой до комнатной температуры для формирования пересыщенных твердых растворов в структурных составляющих образцов. Второй этап ТО: низкотемпературная обработка – изотермический отжиг при 800°С длительностью 24 часа с медленным охлаждением со скоростью ~2°С/мин до 400°С. В процессе этого отжига в сплавах происходит распад твердых растворов и формируется сложная структура фаз, которая и обеспечивает высококоэрцитивное состояние образцов.

Образцы для исследований выкалывались из крупнозернистых слитков. Каждый из образцов представлял собой одно зерно сплава диаметром 2-3 мм и их поведение в магнитном поле было аналогично образцам с одноосной магнитной анизотропией. Это связано с тем, что, несмотря на то, что сплавы данного типа имеют сложную гетерогенную структуру, но все фазы обладают гексагональными кристаллическими решетками, которые в объеме образцов когерентно связаны. Магнитные измерения были выполнены на образцах сферической формы (фактор

формы $N \approx 1/3$) индукционном методом на вибрационном магнитометре. Погрешность измерения удельной намагниченности по отношению к эталонному образцу из отожженного Ni не превышала 1,5%. Источником постоянного магнитного поля являлся электромагнит с максимальной величиной поля $\mu_0 H = \pm 3{,}0$ Тл. Точность измерения поля составляла 2,5%. Температурная приставка к установке позволяла выполнять измерения удельной намагниченности в диапазоне температур от комнатной до 730°C. Перед проведением измерений удельной намагниченности все образцы намагничивались в импульсных полях $\mu_0 H = 8{,}0$ Тл.

3. Результаты и их обсуждение

На первом этапе экспериментальных исследований были измерены полные петли гистерезиса всех образцов, из которых в дальнейшем определены величины удельных остаточной намагниченности σ_r, намагниченности насыщения σ_S и коэрцитивной силы H_{cI}. На рис. 1 представлены размагничивающие части петель гистерезиса всех исследуемых образцов. Из полученных данных были построены размагничивающие части петель гистерезиса в координатах «магнитная индукция B» – «истинное магнитное поле H», а также кривые энергетического произведения $BH(B)$, по которым были определены величины максимального энергетического произведения $BH_{\max}$ (см. Таблицу 1).

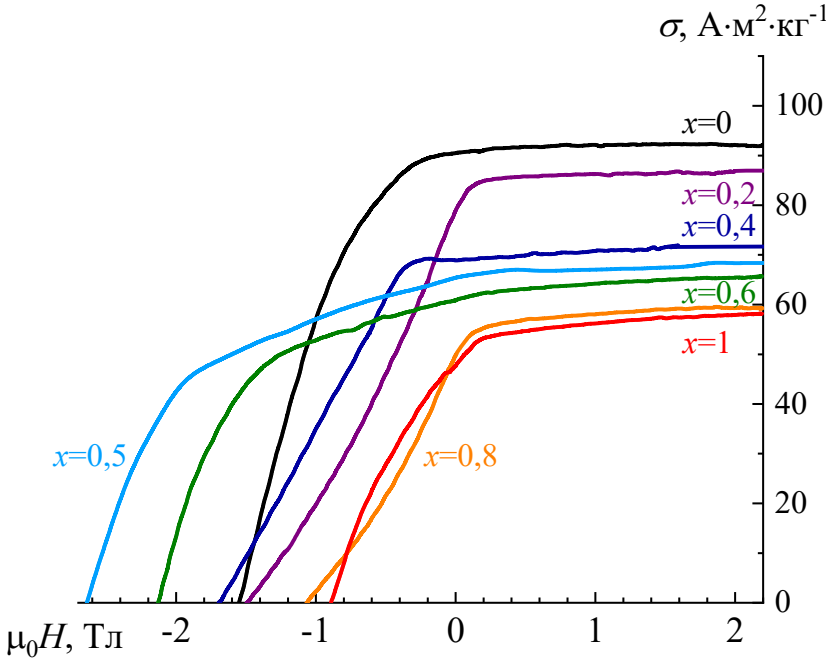


Рис. 1. Размагничивающие части петель гистерезиса образцов гетерогенных сплавов $\left(Sm_{1-x}Gd_x\right)_{0,85} Zr_{0,15} \left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$.

Таблица 1. Магнитные характеристики сплавов $\left(Sm_{1-x}Gd_x\right)_{0,85}Zr_{0,15}\left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$.

x	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
H_{cI}, Тл	1,5	1,58	1,78	2,6	2,11	1,05	0,89
H_{cB}, Тл	0,9	0,48	0,47	0,67	0,61	0,36	0,41
BH_{max}, кДж/м^3	186,5	131,61	113,15	98,89	86,31	52,46	49,76

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости намагниченности насыщения σ_S (см. рис. 2 а) и коэрцитивной силы H_{cI} (см. рис. 2 б). Видно, что с увеличением концентрации гадолиния намагниченность насыщения уменьшаются, а коэрцитивная сила имеет максимум в области концентраций Gd $x = 0{,}5$.

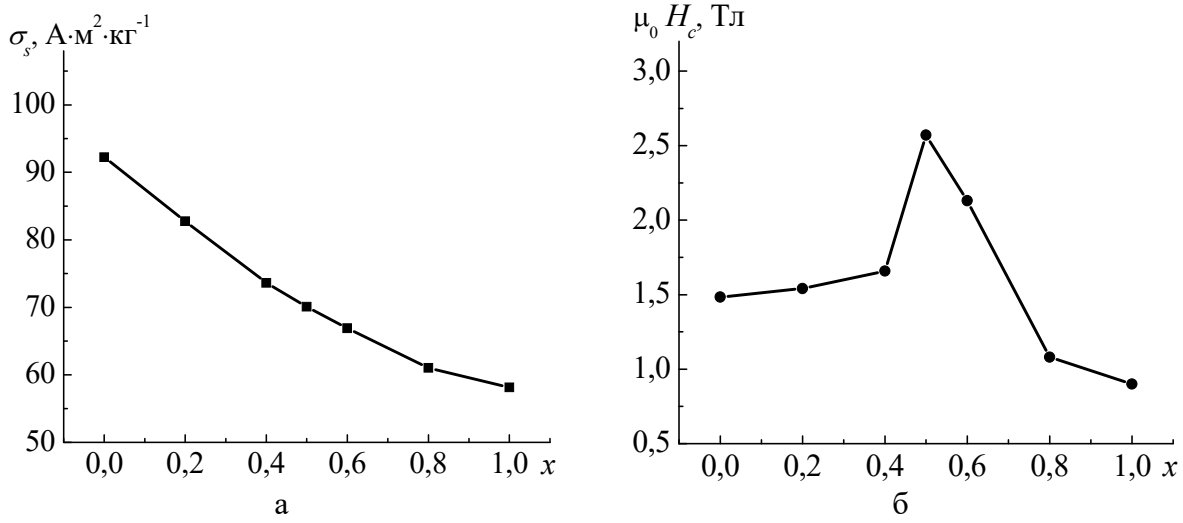


Рис. 2. Концентрационные зависимости: а – намагниченности насыщения образцов, б – коэрцитивной силы образцов соединений $\left(Sm_{1-x}Gd_x\right)_{0,85}Zr_{0,15}\left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$.

Как известно из работы [13] в сплавах данного типа реализуется смешанный механизм магнитного гистерезиса: задержка смещения доменных границ на структурных неоднородностях и необратимое вращение вектора спонтанной намагниченности в наиболее низкоанизотропных областях структуры. Для подтверждения механизма перемагничивания исследуемых образцов за счет процессов необратимого вращение вектора спонтанной намагниченности в наиболее низкоанизотропных областях структуры был проведен следующий эксперимент. Первоначально образцы намагничивались до насыщения вдоль оси легкого намагничивания, затем подвергались воздействию размагничивающего поля $\mu_0 H_{df}$ конкретной величины от 0 до 2,0 Тл с шагом 0,1-0,2 Тл. Режим измерения (протокол № 1) включал следующие этапы: измерение намагниченности насыщения σ_s вдоль оси легкого намагничивания $\rightarrow$ приложение размагничивающего поля H_{df} и измерение текущего значения удельной намагниченности σ_1 (стадия 1 на рис. 3 а) $\rightarrow$

поворот штока магнитометра на угол 45°(стадия 2 на рис. 3 а) и выдержка в течении 20 с (стадия 3 на рис. 3 а) → обратное вращение штока на угол 45°(стадия 4 на рис. 3 а) и измерение текущего значения удельной намагниченности σ_2. В последующем из полученных данных рассчитывалось отношение разности значений $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ к величине намагниченности насыщения σ_s. На рис. 3 а, б представлены временные зависимости удельной намагниченности и зависимость отношения $\Delta\sigma / \sigma_s$ от величины $\mu_0 H_{df}$ для образца с $x = 0{,}8$ соответственно.

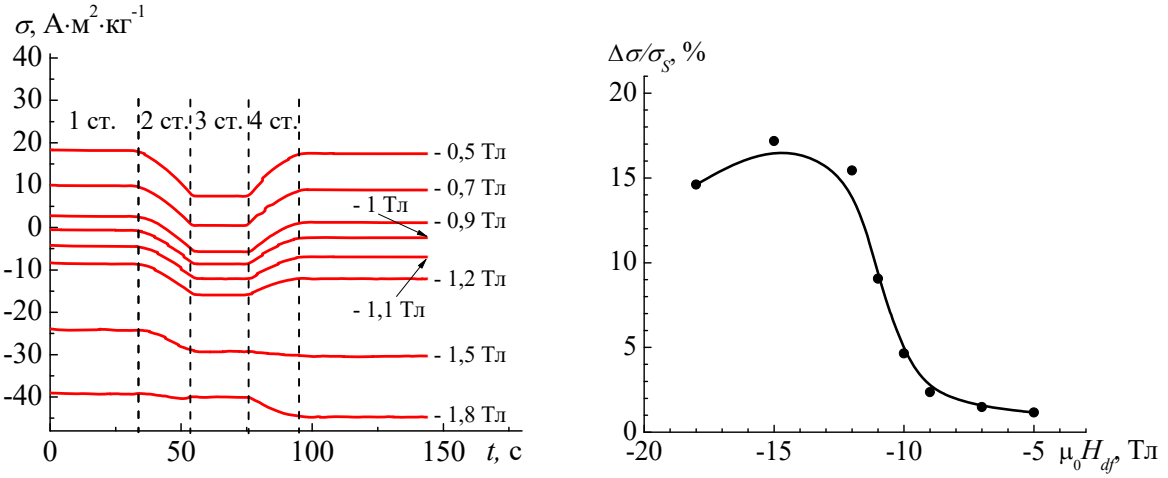


Рис. 3. Измерение удельной намагниченности по протоколу № 1: а – временные зависимости удельной намагниченности; б – зависимость $\Delta\sigma / \sigma_s$ от величины $\mu_0 H_{df}$ для образца $\left(Sm_{0,2}Gd_{0,8}\right)_{0,85} Zr_{0,15} \left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$.

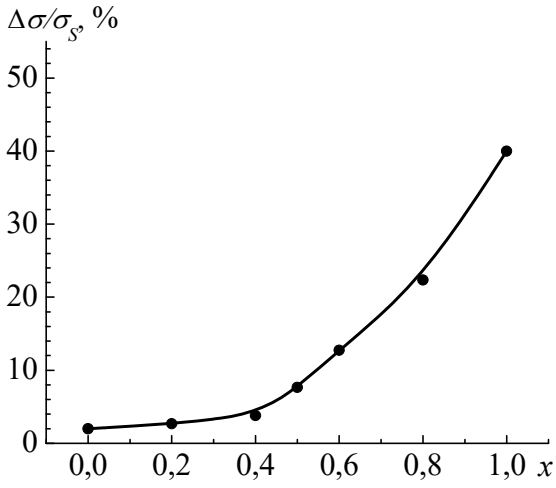


Рис. 4. Концентрационная зависимость величины $\Delta\sigma / \sigma_s$ образцов сплавов $\left(Sm_{1-x}Gd_x\right)_{0,85} Zr_{0,15} \left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$.

По результатам измерений построена концентрационная зависимость максимальных значений $\Delta\sigma / \sigma_s$ для всех исследуемых образцов (см. рис. 4). Хорошо видно, что увеличение содержания Gd в сплаве, начиная с

концентрации $x = 0{,}5$ приводит к резкому увеличению части объема образца, перемагничивающегося за счет необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности.

Следующим этапом экспериментальных исследований стало проведение измерений, в которых этапу поворота штока магнитометра (стадия 1 на рис. 3 а) предшествовала выдержка образцов в размагничивающем поле H_{df} (протокол № 2) в течение 10 минут. В ходе данных экспериментов была построена концентрационная зависимость максимальных значений $\Delta\sigma / \sigma_s$, представленная на рис. 5 красной кривой. Для сравнения на этом же рисунке черной кривой показаны результаты исследований с нулевым временем выдержки при H_{df}. Анализ зависимостей показывает, что для образцов с концентрацией Gd $x > 0{,}4$, измеренных по протоколу № 2, значения $\Delta\sigma / \sigma_s$ превосходят аналогичные значения, полученные в ходе эксперимента по протоколу № 1. Данный результат исключает влияние релаксационных процессов (магнитное последействие, магнитная вязкость) на величину $\Delta\sigma / \sigma_s$.

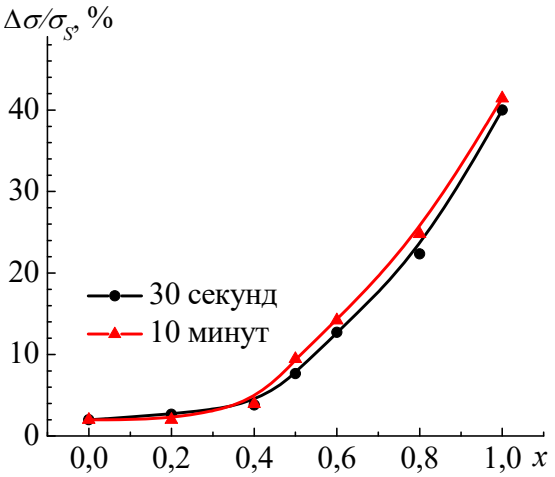


Рис. 5. Концентрационные зависимости величины $\Delta\sigma / \sigma_s$, полученные в ходе экспериментов по протоколу №1 (черная кривая) и №2 (красная кривая) для образцов $\left(Sm_{1-x}Gd_x\right)_{0,85} Zr_{0,15} \left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$.

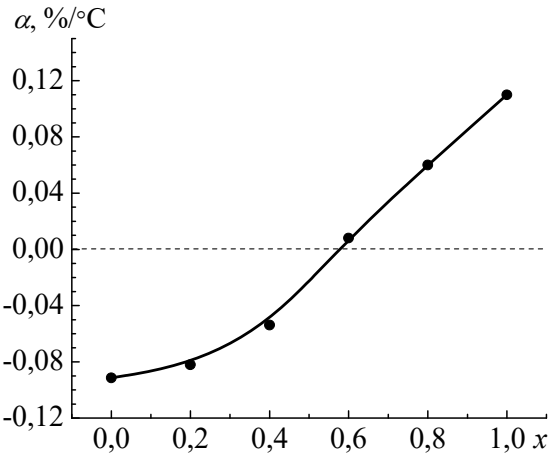


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента изменения намагниченности сплавов $\left(Sm_{1-x}Gd_x\right)_{0,85} Zr_{0,15} \left(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222}\right)_{6,0}$ в температурном интервале 20-100°C.

Далее были проведены измерения магнитных характеристик в температурном диапазоне 50-350°C. Были определены величины температурного коэффициента изменения намагниченности $\alpha = \partial\sigma_r / \partial T$ в температурном диапазоне 20-100°C. На рис. 6 приведена концентрационная зависимость коэффициента $\alpha(x)$. Видно, что наилучшей температурной стабильностью магнитных свойств обладают составы с концентрацией x в диапазоне 0,5-0,6.

4. Заключение

Показано, что гомогенизирующий отжиг при 1180-1185°С в течение 3 часов и изотермический отжиг при $800^{o}C$ длительностью 24 часа сплавов $(Sm_{1-x}Gd_x)_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ ($x = 0$; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1) приводит к формированию микро- и наностуктуры, обеспечивающей высоко-коэрцитивное состояние. По данным магнитных измерений, выполненных методом вибрационного магнитометра, построены зависимости коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от химического состава. Максимальные значения коэрцитивной силы (2,57 Тл), и удельной намагниченности насыщения (126 А·м^2/кг) достигаются на образце с концентрацией гадолиния $x = 0{,}5$. В ходе экспериментов, в которых исследуемые образцы подвергались воздействию внешнего размагничивающего поля, направленного под углом 45° к оси легко намагничивания, было показано, что замещение атомов самария на гадолиний приводит к увеличению части объема, перемагничивающейся за счет необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности. Из всей серии исследуемых сплавов наилучшей стабильностью магнитных свойств обладают составы с концентрацией Gd $x = 0{,}5$-0,6. Установлено, что с ростом концентрации Gd, коэффициент температурных изменений намагниченности α меняет знак с отрицательного (для составов с высоким содержанием Sm) до положительного (для составов с замещением атомов Sm на атомы Gd). Анализ температурной стабильности сплавов на основе $Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe$ при различных температурах является ключевым для надежности их применения в реальных условиях эксплуатации.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006) в научно-исследовательской лаборатории магнитных материалов Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **Coey, J.M.D.** Perspective and prospects for rare earth permanent magnets / J.M.D. Coey // Engineering. – 2020. – V. 6. – I. 2. – P. 119-131. DOI: 10.1016/j.eng.2018.11.034.
2. **Jha, A.R.** Rare earth materials: properties and applications / A.R. Jha. – Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2014. – 371 p. DOI: 10.1201/b17045.
3. **Liu, S**. Sm–Co high-temperature permanent magnet materials / S. Liu // Chinese Physics B. – 2019. – V. 28. – I. 1. – P. 017501-1-017501-20. DOI: 10.1088/1674-1056/28/1/017501.
4. **Golovnia, O.A.** Hard magnetic properties and the features of nanostructure of high-temperature Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnet with abnormal temperature dependence of coercivity / O.A. Golovnia, A.G. Popov, N.V. Mushnikov et al. // Nanomaterials. – 2023. – V. 13. – I. 13. – Art. №. 1899. – 14 p. DOI: 10.3390/nano13131899.
5. **Duerrschnabel, M.** Atomic structure and domain wall pinning in samarium-cobalt-based permanent magnets / M. Duerrschnabel, M. Yi, K. Uestuener et al. // Nature communications. – 2017. – V. 8. – I. 1. – Art. №. 54. – 7 p. DOI: 10.1038/s41467-017-00059-9.
6. **Semenova, E.M.** Micro- and nanostructures of RCoCuFeZr heterogeneous alloys with high temperature

stability / E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, A. Ivanova, M.N. Ulyanov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 46-49. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.46.
7. **Horiuchi, Y.** Influence of intermediate-heat treatment on the structure and magnetic properties of iron-rich $Sm(CoFeCuZr)_z$ sintered magnets / Y. Horiuchi, M. Hagiwara, M. Endo, N. Sanada, S. Sakurada // Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 117. – I. 17. – Art. №. 17C704. – 4 p. DOI: 10.1063/1.4906757.
8. **Sepehri-Amin, H.** Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of $Sm(Co_{0.784}Fe_{0.100}Cu_{0.088}Zr_{0.028})_{7.19}$ sintered magnets / H. Sepehri-Amin, J. Thielsch, J. Fischbacher et al. // Acta Materialia. – 2017. – V. 126. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.12.050.
9. **Song, K.** Revealing on metallurgical behavior of iron-rich $Sm(Co_{0.65}Fe_{0.26}Cu_{0.07}Zr_{0.02})_{7.8}$ sintered magnets / K. Song, W. Sun, H. Chen et al. // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 5. – Art. №. 056238. – 7 p. DOI: 10.1063/1.4978464.
10. **Dormidontov, A.G.** Structure of alloys for $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ permanent magnets: first level of heterogeneity / A.G. Dormidontov, N.B. Kolchugina, N.A. Dormidontov, Yu.V. Milov // Materials. – 2020. – V. 13. – I. 17. – Art. №. 3893. – 18 p. DOI: 10.3390/ma13173893.
11. **Jiang, C.B.** Recent progress in high temperature permanent magnetic materials / C.B. Jiang, S.Z. An // Rare Metals. – 2013. – V. 32. – I. 5. – P. 431-440. DOI: 10.1007/s12598-013-0162-6.
12. **Lyakhova, M.B.** High-temperature behavior of hard magnetic alloys $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ (R= Sm, Gd) / M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, R.P. Ivanov // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – V. 56. – I. 11-12. – P. 602-608. DOI: 10.1007/s11041-015-9807-4.
13. **Ляхова, М.Б.** Структура и магнитные свойства сплавов $(R,Zr)(Co,Cu, Fe)_Z$ (R = Sm, Gd) / М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, П.А. Ракунов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 169-177. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.169.
14. **Semenova, E.M.** Mechanisms of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Gd–Zr–Co–Cu–Fe Alloys / E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, P.A. Rakunov, A.Yu. Karpenkov, Yu.V. Konyukhov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – V. 88. – I. 5. – P. 802-808. DOI: 10.1134/S1062873824706639.

References:

1. Coey J.M.D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets, *Engineering*, 2020, vol. 6, issue 2, pp. 119-131. DOI: 10.1016/j.eng.2018.11.034.
2. Jha A.R. *Rare earth materials: properties and applications*, Boca Raton, London, New York, CRC Press, 2014, 371 p. DOI: 10.1201/b17045.
3. Liu S. Sm–Co high-temperature permanent magnet materials, *Chinese Physics B.*, 2019, vol. 28 issue 1, pp. 017501-1-017501-20. DOI: 10.1088/1674-1056/28/1/017501.
4. Golovnia O.A., Popov A.G., Mushnikov N.V. et al. Hard magnetic properties and the features of nanostructure of high-temperature Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnet with abnormal temperature dependence of coercivity, *Nanomaterials,* 2023, vol. 13, issue 13, art. no. 1899, 14 p. DOI: 10.3390/nano13131899.
5. Duerrschnabel M., Yi M., Uestuener K. et al. Atomic structure and domain wall pinning in samarium-cobalt-based permanent magnets, *Nature Communications*, 2017, vol. 8, issue 1, art. no. 54, 7 p. DOI: 10.1038/s41467-017-00059-9.
6. Semenova E.M., Lyakhova M.B., Ivanova A.I., Ulyanov M.N. Micro- and nanostructures of RCoCuFeZr heterogeneous alloys with high temperature stability, *Materials Science Forum*, 2016, vol. 845, pp. 46-49. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.46.
7. Horiuchi Y., Hagiwara M., Endo M., Sanada N., Sakurada S. Influence of intermediate-heat treatment on the structure and magnetic properties of iron-rich $Sm(CoFeCuZr)_z$ sintered magnets, *Journal of Applied Physics,* 2015, vol. 117, issue 17, art. no. 17C704, 4 p. DOI: 10.1063/1.4906757.
8. Sepehri-Amin H., Thielsch J., Fischbacher J. et al. Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of $Sm(Co_{0.784}Fe_{0.100}Cu_{0.088}Zr_{0.028})_{7.19}$ sintered magnets, *Acta Materialia*, 2017, vol. 126, pp. 1-10. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.12.050.
9. Song K., Sun W., Chen H. et al. Revealing on metallurgical behavior of iron-rich $Sm(Co_{0.65}Fe_{0.26}Cu_{0.07}Zr_{0.02})_{7.8}$ sintered magnets, *AIP Advances*, 2017, vol. 7, issue 5, art. no. 056238, 7 p. DOI: 10.1063/1.4978464.
10. Dormidontov A.G., Kolchugina N.B., Dormidontov N.A., Milov Yu.V. Structure of alloys for $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ permanent magnets: First level of heterogeneity, *Materials*, 2020, vol. 13, issue 17, art. no. 3893, 18 p. DOI: 10.3390/ma13173893.
11. Jiang C.B., An S.Z. Recent progress in high temperature permanent magnetic materials, *Rare Metals*, 2013, vol. 32, issue 5, pp. 431-440. DOI: 10.1007/s12598-013-0162-6.
12. Lyakhova M. B., Semenova E.M., Ivanov R.P. High-temperature behavior of hard magnetic alloys

(R,Zr)(Co,Cu,Fe)$_z$ (R= Sm, Gd), *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, vol. 56, issue 11-12, pp. 602-608. DOI: 10.1007/s11041-015-9807-4.
13. Lyakhova M.B., Semenova E.M., Rakunov P.A. et al. Struktura i magnitnye svoistva splavov (R,Zr)(Co,Cu, Fe)$_Z$ (R = Sm, Gd) [Hysteresis structure and magnetic properties of (R, Zr)(Co, Cu, Fe)$_Z$ (R = Sm, Gd) alloys], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 169-177. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.169.
14. Semenova E. M., Lyakhova M. B., Rakunov P.A., Karpenkov A. Yu., Konyukhov Yu. V. Mechanisms of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Gd–Zr–Co–Cu–Fe Alloys, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2024, vol. 88, issue 5, pp. 802-808. DOI: 10.1134/S1062873824706639.

Original paper

Magnetic properties and magnetic reversal processes of the Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe alloys

P.A. Rakunov, M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, A.Yu. Karpenkov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.258

Abstract: The results of experimental studies of magnetic properties and magnetization reversal processes of a series of alloys *Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe* are presented. The studied samples were subjected to prolonged isothermal annealing for 24 hours, which made it possible to achieve the formation of a certain nanostructure that affects the hysteresis properties of the material and allows to achieve a high coercivity state. According to the magnetic measurements data obtained by the method of a vibrating magnetometer, the hysteresis loops are constructed, the dependence of the saturation magnetization, and the coercive force on chemical composition, and the values of the temperature coefficient of magnetization change depending on the relative content of *Sm* and *Gd* are determined. It is shown that the substitution of a part of samarium atoms for gadolinium atoms increases the effect of the mechanism of irreversible rotation of the spontaneous magnetization vector on the remagnetization of samples. Application of the studied samples in various devices puts serious demands on the stability of their magnetic properties at high temperatures. Our researches allow us to conclude that compounds with gadolinium concentration x=0,5 have the greatest coercive force, and compounds with gadolinium concentration in the range x=0,5-0,6 have the highest temperature stability.
Keywords: rare earth intermetallic compounds, hard magnetic materials, hysteresis, coercive force, magnetization, magnetization reversal processes.

Ракунов Павел Андреевич – аспирант 3 года обучения, ассистент кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Ляхова Марина Борисовна – к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник УНИ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Карпенков Алексей Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Pavel A. Rakunov – 3rd year postgraduate student, Assistant, Condensed Matter Physic Department, Tver State University
Marina B. Lyakhova – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Elena M. Semenova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Alexey Yu. Karpenkov – Ph. D., Docent, Head of Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 02.10.2024; принята/accepted 09.10.2024.

УДК 537.622.4 *Оригинальная статья*

Исследование магнитных свойств нанокомпозита Co-Fe

А.Ю. Саломатина[1,2], А.Ю. Федотов[1], О.Ю. Северюхина[1], Ф.А. Виноградов[2]
ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»
426067, Россия, Удмуртская Республика, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
udnc@udman.ru
ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»
426069, Россия, Удмуртская Республика, Ижевск, ул. Студенческая, 7
info@istu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.267

Аннотация: В данной работе проведен сравнительный анализ характеристик, преимуществ и недостатков пяти различных типов магниторезистивной оперативной памяти. Так же проведена работа по подбору оптимальной математической модели для исследования состава и структуры материалов для устройств спинтроники. Представлен обзор комбинированной математической модели, состоящей из метода молекулярной динамики и модели спиновой динамики частиц с потенциалом межатомного взаимодействия основанном на модифицированном методе погруженного атома. Так же в работе показан анализ моделирования магнитных свойств двухслойной пленки из кобальта и железа в условиях равномерного внешнего магнитного поля. Слой железа характеризовался образованием скирмионов, а в нанопленках кобальта были обнаружены области с различными магнитными доменами. Было обнаружено, что общая намагниченность системы *Co-Fe* низкая из-за отсутствия приоритетного направления магнитного момента. Была произведено сравнение нормы намагниченности отдельно кобальта, железа разной толщины и системы *Co-Fe* в целом.
Ключевые слова: спинтроника, магниторезистивная оперативная память, математическое моделирование, молекулярная динамика, спиновая динамика, модифицированный метод погруженного атома, LAMMPS, скирмионы.

1. Введение

Магниторезистивная память (MRAM – magnetoresistive random access memory) доказала свое право на существование как одна из самых эффективных, наименее энергозатратных и достаточно компактных. Структура MRAM основывается на спиновом клапане с гигантским магнетосопротивлением и состоит из трех слоев: двух слоев ферромагнетика и изолирующей нанопленки между ними. Направление намагниченности одного слоя ферромагнетика зафиксировано, а другой же слой свободен и может менять свое направление намагниченности.

В различных случаях помимо ферромагнетиков в спиновом калане применяются и другие материалы такие, как антиферромагнетики, сверхпроводники, парамагнетики и др. Антиферромагнетики (АФМ), например, используются для улучшения характеристик устройств магниторезистивной памяти с произвольным доступом. В Toggle-MRAM антиферромагнетик используется как фиксатор магнитного момента нижнего слоя синтетического антиферромагнетика [1], а также как

© А.Ю. Саломатина, А.Ю. Федотов, О.Ю. Северюхина, Ф.А. Виноградов, 2024

компонент, обеспечивающий лучшую термическую стабильность устройств. А в магниторезистивной памяти с переносом спинового момента (STT-MRAM – spin-transfer torque MRAM) [2] антиферромагнетик служит для замыкания магнитного потока и устранения чистой намагниченности. В магниторезистивной памяти со спин-орбитальным моментом (SOT-MRAM – spin-orbit torque MRAM) АФМ применяется в бесполевом переключении SOT [3]. В такой структуре используются два слоя антиферромагнетика (могут быть коллинеарные и неколлинеарные). В MRAM с термическим воздействием (TA-MRAM – thermally assisted MRAM) встречаются два антиферромагнетика с разной температурой блокировки [4]. АФМ с более высокой температурой блокировки связан с фиксированным слоем, а АФМ с более низкой температурой блокировки – со свободным слоем. Благодаря антиферромагнетикам TA-MRAM имеет хорошую термостабильность, селективность записи и слабо восприимчива к внешнему магнитному полю. В памяти с обменным смещением (EB-MRAM – exchange bias MRAM) интересна граница раздела АФМ/ферромагнетик, так как именно там появляется обменное смещение. Обменное смещение в такой памяти используется в качестве носителя информации. Вместе со спин-орбитальным моментом обменное смещение на границе раздела АФМ/ферромагнетик дает отличные результаты для будущих исследований и дальнейших применений EB-MRAM [5]. В Таблице 1 показаны характеристики различных разновидностей магниторезистивной памяти. Каждая из них обладает как рядом преимуществ, так и рядом недостатков, особенно это касается сложностей в процессе ее производства. На данный момент на практике реализовано только три вида магниторезистивной памяти из представленных – Toggle-MRAM, STT-MRAM и SOT-MRAM, остальные находятся в стадии разработки. В силу своей энергонезависимости и возможности хранить данные очень долгое время, данные типы MRAM могут применяться в персональных компьютерах, мобильных телефонах, аэрокосмических и военных системах, смарт-картах, а также в специальных устройствах для регистрации данных. Подводя итог обзора различных видов MRAM, можно сделать вывод, что в любой из представленных разновидностей памяти возможно использование структуры ферромагнетик-сверхпроводник в качестве спинового клапана или магнитного туннельного перехода. Особенно это справедливо для TA-MRAM, так как температуры блокировки магнитных материалов являются очень низкими (1,5-2 К). С помощью аппарата математического моделирования может быть подобран такой состав и структура ячеек памяти, при которых их недостатки можно будет уменьшить или свести к минимуму, а характеристики устройств памяти – оптимизировать.

Таблица 1. Сравнительная характеристика MRAM.

Вид памяти	Быстродействие	Размерность ячейки	Достоинства	Недостатки
Toggle-MRAM	~35 нс [6]	130 нм	– термостабильность; – долговечность; – широкий температурный диапазон.	– необходимо внешнее магнитное поле.
SOT-MRAM	0,2 нс [7]	60-80 нм	– повышенная долговечность; – скорость переключения; – надежность.	– трудность в производстве.
STT-MRAM	~10 нс [8]	45 нм	– изменение намагниченности возникает за счет переноса спинового момента, а не внешнего магнитного поля.	– длительное время инкубации; – малая долговечность; – трудность в производстве.
TA-MRAM	0,5 нс [4]	65 нм	– термостабильность; – селективность записи; – невосприимчивость к внешнему магнитному полю.	– энергопотребление не оптимизировано; – выбор материалов ограничен.
EB-MRAM	~10 нс [5]	нет данных	– переключение осуществляется без внешнего магнитного поля; – высокая пороговая плотность; – потенциальное применение в нейроморфных вычислениях.	– трудоемкость производства.

2. Математическая модель исследования

В данной работе используется математическая модель, которая складывается из нескольких составляющих. За основу был взят метод молекулярной динамики, который используется для описания системы с помощью интегрирования уравнений движения частиц этой системы. Этот метод является целесообразным инструментом для исследования тонких пленок, так как позволяет получать информацию на атомном уровне, моделировать процессы, зависящие от времени и исследовать чувствительность параметров систем. Магнитные взаимодействия и спиновые эффекты описывались с помощью модели спиновой динамики частиц. Используемая методика включает в себя моделирование пространственного положения атомов и их магнитных спинов. Динамика этих магнитных спинов может использоваться для моделирования широкого диапазона явлений, связанных с магнитоупругостью, или для изучения влияния дефектов на магнитные свойства материалов. Магнитные спины взаимодействуют друг с другом и с решеткой посредством парных взаимодействий.

Моделирование релаксационных процессов в магнитомеханической системе осуществлялось при помощи уравнения Ланжевена [9] и стохастического уравнения Ландау – Лифшица – Гилберта [10]. Совместное решение этих уравнений лежит в основе модели спиновой динамики частиц, использованной в работе:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = \Phi_i - \kappa v_i + \chi(t),\ \Phi_i = -\nabla U(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r_i}, \quad (1)$$

$$\frac{ds_i}{dt} = \frac{1}{(1+\lambda^2)}\left((\omega_i + \eta(t)) \times s_i + \lambda s_i \times (\omega_i \times s_i)\right),\ i = 1, 2, \ldots, N, \quad (2)$$

где Φ_i – межатомные силы, обусловленные действием градиента потенциала $U(r)$, κ – коэффициент силы вязкого трения, пропорциональной скорости атома v_i, $\chi(t)$ – белый шум, участвующий в описании стохастического процесса движения атома и возникающий за счет соударений частиц, λ – демпфирующий спиновый коэффициент, $\eta(t)$ – белый шум, характеризующий спиновое поведение системы, ω_i – произведение гиромагнитного отношения на локальное магнитное поле, в котором находится спин.

В качестве потенциала в работе используется модифицированный метод погруженного атома (MEAM – modified embedded atom method) [11]. Данный вид потенциала основывается на теории функционала электронной плотности, является многочастичным, поэтому при его описании в скобках указывается совокупность всех радиус-векторов атомов $r = \{r_1, r_2, \ldots, r_N\}$ и определяется следующим уравнением:

$$U(r) = \sum_i U_i(r) = \sum_i \left(F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j, j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right),\ i = 1, 2, \ldots, N, \quad (3)$$

где $U_i(r)$ – потенциальная энергия отдельных атомов системы, F_i – функция погружения i-го атома, $\phi_{ij}(r_{ij})$ – парный потенциал между двумя рассматриваемыми атомами. Потенциал модифицированного метода погруженного атома имеет довольно большой набор входных параметров, что в некоторой степени ограничивает работу с ним. Тем не менее, на данный момент накоплена достаточно большая база параметров MEAM для различных химических элементов, что, безусловно, упрощает и актуализирует его использование. MEAM является многочастичным потенциалом, обеспечивающим точное описание металлических связей и свойств. Его способность обрабатывать взаимодействия между частицами, эффективность вычислений и способность к переносу на различные состав и условия делают его разумным выбором для изучения металлов и сплавов. Описанная математическая модель широко протестирована и

является оптимальной для исследования тонких пленок на магнитные свойства. Было проведено исследование на сходимость параметров. Значения магнитной энергии и нормы намагниченности данного исследования совпадают с тестовыми расчетами [12].

3. Исследование структуры и свойств ферромагнетик-сверхпроводник

Вычислительный эксперимент был ориентирован на исследование магнитных свойств слоистого нанокомпозита кобальта (8000 атомов) и железа (3200 атомов) в условиях постоянного магнитного поля. Вектор магнитной индукции $B_{ext} = 0{,}1$ Тл был направлен вдоль оси *x*, как это показано на рис. 1 а.

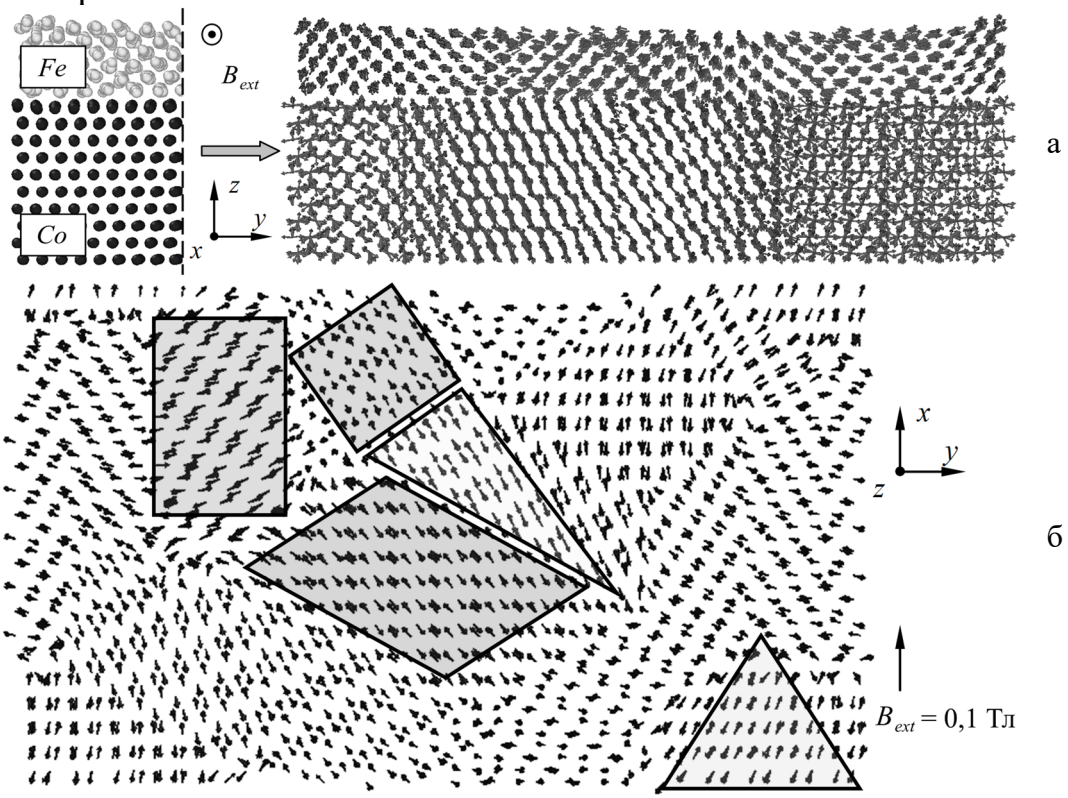


Рис. 1. Распределение магнитных моментов атомов в тонкопленочном нанокомпозите $Co-Fe$ (а), формирование доменных магнитных областей в нанопленке кобальта (б).

Материалы имели кристаллическое строение. По горизонтальным направлениям расчетная ячейка имела периодические граничные условия, в направлении оси *z,* действовали граничные условия отражения. Начальные вектора скоростей и спинов атомов задавались случайным образом в соответствии с начальными термодинамической и спиновой температурами $T = T_s = 8$ К. Результат спиновой динамики двухкомпонентных систем $Co-Fe$ в момент времени моделирования 10 пс представлен на рис. 1 а. В начальные моменты времени магнитные моменты атомов как в нанопленке кобальта, так и в нанопленке железа были разнонаправленными. В дальнейшем наблюдалось совместное

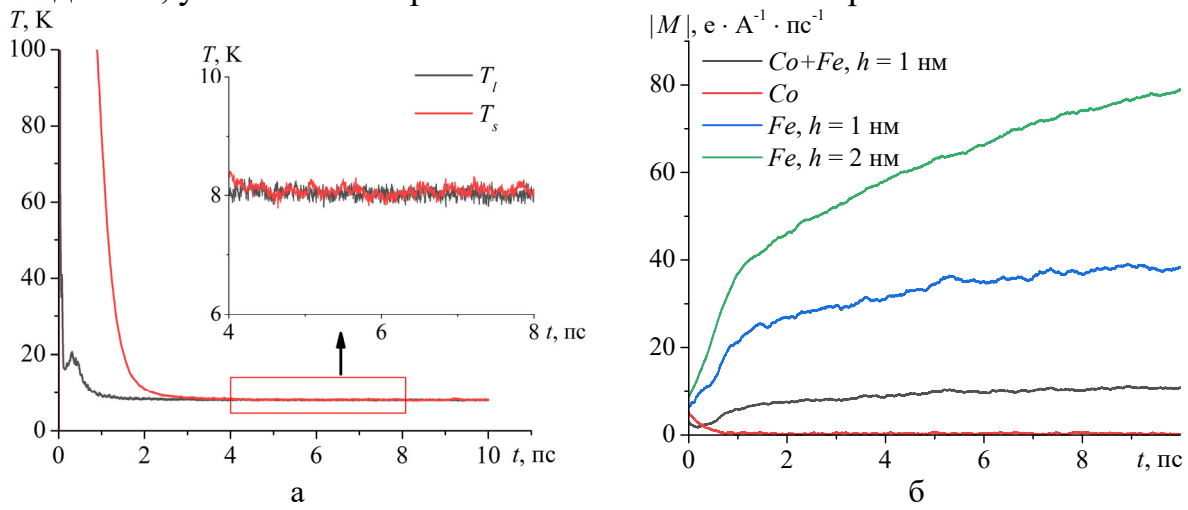
изменение ориентации спинов атомов материалов. Для слоя Fe было более характерно формирование вихревых магнитных областей и скирмионов [13]. Магнитное поведение нанопленки Co отличалось от характера взаимной ориентации спинов в Fe. Получены достаточно четко выраженные магнитные доменные области, которые хорошо идентифицируются на рис. 1 б. Доменные магнитные зоны, приведенные на рис. 1 б и выделенные разными геометрическими фигурами, имеют отличную друг от друга пространственную ориентацию спиновых векторов. Внутри выделенных областей наблюдается согласованная однотипная ориентация спинов атомов. Форма доменов различается. На стыке магнитных областей происходит поворот спиновых векторов атомов. Однако общая намагниченность системы невысока по причине отсутствия ярко выраженного приоритетного направления магнитных моментов. Зонный характер магнетизма нанопленки Co является причиной увеличенной поляризации спинов электронов проводимости, что может быть использовано при создании новых пленочных структур и магнитных нанообъектов в устройствах сверхплотной записи и хранения информации.

Среднестатистическую динамику движения атомов и изменения их спинов можно оценить при помощи вычисления температур системы. Изменение термодинамической T_l и спиновой T_s температур исследуемого композита проиллюстрировано на рис. 2 а. Анализ графика температур показывает, что в начальные моменты времени наблюдаются значительные изменения и скачки данных параметров. Подобный эффект объясняется стохастическими начальными распределениями скоростей и магнитных моментов атомов. В дальнейшем скорости и направления спинов, которые были нестабильны в начальном состоянии, перестраиваются, флуктуации величин становятся умеренными. Динамика температур выходит на стационарные режимы, соответствующие величине термостатов 8 К. Незначительные колебания температур вблизи целевого значения свидетельствуют о том, что композит находится в энергетически стабильном состоянии, а термодинамический и спиновый термостаты адекватно функционируют в системе. Для слоистого нанокомпозита кобальт-железо в работе было вычислено изменение нормы намагниченности, которое приведено на рис. 2 б.

Норма намагниченности определялась как для всего композита в целом (метка $Co+Fe$ ($h=1$ нм)), так и по отдельности для кобальта (метка Co) и железа (метка Fe ($h=1$ нм)). Дополнительно было проведено исследование магнитного поведения такой же системы, но с увеличенной в 2 раза толщиной нанопленки железа (метка Fe ($h=2$ нм)). Магнитные моменты доменной структуры, возникающей в кобальте, являются разнонаправленными, что обуславливает значение нормы

намагниченности данной нанопленки близкое к нулю. Как видно из рис. 2 б, выстраивание доменов происходит достаточно быстро (в течение первой пикосекунды моделирования), и в дальнейшем величина нормы намагниченности кобальта меняется незначительно.

Динамика нормы намагниченности нанопленок железа имеет более изменчивый характер. Это связано с тем, что для возникновения вихревой ориентации спинов атомов требуется более продолжительное время. Кроме того, уже после формирования скирмионов в железе может происходить их некоторое смещение, которое также влияет на изменение нормы намагниченности. Скирмионы в железе обладают четко выраженным магнитным моментом, что приводит к большим значениям нормы намагниченности железа, по сравнению с нанопленкой кобальта. Данный эффект хорошо заметен на рис. 2 б. В варианте вычислительного эксперимента с увеличенной толщиной Fe появляются вихревые структуры не только в плоскости нанопленки, но и развернутые в объеме, что обуславливает переориентацию магнитных моментов атомов и, как следствие, увеличение нормы намагниченности материала.



а б

Рис. 2. Графики зависимостей спиновой и термодинамической температур от времени для нанокомпозита $Co-Fe$ (а), изменение нормы намагниченности в слоях кобальта, железа различной толщины и нанокомпозита в целом (б).

Использование скирмионов, полученных в результате моделирования, и джозефсоновских контактов [14] является весьма эффективным направлением в создании быстрых и энергоэффективных устройств памяти, а также в области разработки сверхпроводниковых кубитов и квантовых цепей, ориентированных на новые поколения квантовых процессоров [15]. Однако создание наноразмерных тонкопленочных многослойных материалов и точное управление их магнитными состояниями требует тщательной проработки технологий их изготовления, процессов функционирования, а также расширения представлений о фундаментальных свойствах нанообъектов.

4. Заключение

В работе была проведена сравнительная характеристика различных видов магниторезистивной памяти с произвольным доступом. На данном этапе развития и исследования магниторезистивной памяти произвольного доступа известно о пяти структурах, основанных на разных свойствах спина электрона. При этом каждая из них обладает рядом недостатков и достоинств, что позволяет потенциально использовать их для различных задач. Во всех типах рассматриваемых MRAM возможно использование структуры ферромагнетик-сверхпроводник в качестве спинового клапана или магнитного туннельного перехода. Особенно актуально это для TA-MRAM, так как температуры блокировки магнитных материалов являются очень низкими. В результате моделирования магнитных свойств слоистого нанокомпозита кобальта и железа в условиях постоянного магнитного поля наблюдалось формирование скирмионов в нанопленке железа и доменных областей в кобальте. Форма доменов различалась. Магнитные моменты доменной структуры, возникающей в кобальте, являлись разнонаправленными, что обусловило близкое к нулю значение нормы намагниченности данной нанопленки. Железный слой в нанокомпозите имел большие значениям нормы намагниченности, по сравнению с кобальтом, так как сформированные скирмионы обладали выраженным магнитным моментом. В варианте вычислительного эксперимента с увеличенной толщиной железа были получены вихревые структуры не только в плоскости нанопленки, но и развернутые в объеме.

Материалы, в которых возникают скирмионы, перспективны для устройств спинтроники, в том числе как элемент трековой памяти. Использование скирмионов и джозефсоновских контактов также является весьма эффективным направлением в области разработки сверхпроводниковых кубитов и квантовых цепей для квантовых процессоров, кинетических индукторов для искусственных нейронных сетей с магнитным представлением данных.

Библиографический список:

1. **Dave, R.W.** Toggle MRAM with CoFeB-based synthetic antiferromagnet free layers / R.W. Dave, J. Slaughter, S. Pietambaram et al. // *Proceedings of* IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG), 08-12 May 2006, San Diego, CA, USA. – New York: IEEE Publ., 2006. – P. 398. DOI: 10.1109/INTMAG.2006.376122.

2. **Bishnoi, R.** Improving write performance for STT-MRAM / R. Bishnoi, M. Ebrahimi, F.Oboril, M.B. Tahoori // IEEE Transactions on Magnetics. – 2016. – V. 52. – I. 8. – P. 1-11. DOI: 10.1109/TMAG.2016.2541629.

3. **Oh, Y.W.** Field-free switching of perpendicular magnetization through spin–orbit torque in antiferromagnet/ferromagnet/oxide structures / Y.W. Oh, S.H. Chris Baek, Y.M. Kim et al. // Nature Nanotechnology. – 2016. – V. 11. – I. 10. – P. 878-884. DOI: 10.1038/nnano.2016.109.

4. **Prejbeanu, I.L.** Thermally assisted MRAM / I.L. Prejbeanu, M. Kerekes, R.C. Sousa et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19. – I. 16. – Art. № 165218. – 23 p. DOI: 10.1088/0953-8984/19/16/165218.

5. **Zhu, D.Q.** First demonstration of three terminal MRAM devices with immunity to magnetic fields and 10 ns

field free switching by electrical manipulation of exchange bias / D.Q. Zhu, Z. X. Guo, A. Du et al. // Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 11-16 December 2021, San Francisco, CA, USA. – New York: IEEE Publ., 2021. – P. 17.5.1-17.5.4. DOI: 10.1109/IEDM19574.2021.9720599.
6. **Nahas, J.** A 4Mb 0.18/spl mu/m 1T1MTJ toggle MRAM memory / J. Nahas, T. Andre, C. Subramanian et al. // Proceedings of IEEE International Solid-State Circuits Conference (IEEE Cat. No. 04CH37519), 15-19 February 2004, San Francisco, CA, USA. – New York: IEEE Publ., 2004. – P. 44-512. DOI: 10.1109/ISSCC.2004.1332585.
7. **Prenat, G.** Ultra-fast and high-reliability SOT-MRAM: From cache replacement to normally-off computing / G. Prenat, K. Jabeur, P. Vanhauwaert et al. // IEEE Transactions on Multi-Scale Computing Systems. – 2015. – V. 2. – I. 1. – P. 49-60. DOI: 10.1109/TMSCS.2015.2509963.
8. **Apalkov, D.** Spin-transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM) / D. Apalkov, A. Khvalkovskiy, S. Watts et al. // ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems (JETC). – 2013. – V. 9. – I. 2. – P. 1-35. DOI: 10.1145/2463585.2463589.
9. **Paquet, E.** Molecular dynamics, Monte Carlo simulations, and Langevin dynamics: a computational review / E. Paquet, H.L. Viktor // BioMed Research International. – 2015. – V. 2015. – Art. ID 183918. – 18 p. DOI: 10.1155/2015/183918.
10. **Antropov, V.P.** Ab initio spin dynamics in magnets / V.P. Antropov, M.I. Katsnelson, M. Van Schilfgaarde, B.N. Harmon // Physical Review Letters. – 1995. – V. 75. – I. 4. – P. 729-732. DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.729.
11. **Baskes, M.I.** Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities / M.I. Baskes // Physical Review B. – 1992. – V. 46. – I. 5. – P. 2727-2742. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.2727.
12. **Tranchida, J.** Massively parallel symplectic algorithm for coupled magnetic spin dynamics and molecular dynamics / J. Tranchida, S.J. Plimpton, P. Thibaudeau, A.P. Thompson // Journal of Computational Physics. – 2018. – V. 372. – P. 406-425. DOI: 10.1016/j.jcp.2018.06.042.
13. **Kang, W.** Skyrmion-electronics: An overview and outlook / W. Kang, Y. Huang, X. Zhang et al. // Proceedings of the IEEE. – 2016. – V. 104. – I. 10. – P. 2040-2061. DOI: 10.1109/JPROC.2016.2591578.
14. **Soloviev, I.I.** Superconducting circuits without inductors based on bistable Josephson junctions / I.I. Soloviev, V.I. Ruzhickiy, S.V. Bakurskiy et al. // Physical Review Applied. – 2021. – V. 16. – I. 1. – P. 014052-1-014052-11. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.014052.
15. **Vozhakov, V.A.** State control in superconducting quantum processors / V.A. Vozhakov, M.V. Bastrakova, N.V. Klenov et al. // Physics-Uspekhi. – 2022. – V. 192. – I. 5. – P. 457-476. DOI: 10.3367/UFNr.2021.02.038934.

References

1. Dave R.W., Slaughter J., Pietambaram S. et al. Toggle MRAM with CoFeB-based synthetic antiferromagnet free layers, *Proceedings of IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG)*, 08-12 May 2006, San Diego, CA, USA. New York: IEEE Publ., 2006, p. 398. DOI: 10.1109/INTMAG.2006.376122.
2. Bishnoi R., Ebrahimi M., Oboril F., Tahoori M.B. Improving write performance for STT-MRAM, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2016, vol. 52, issue 8, pp. 1-11. DOI: 10.1109/TMAG.2016.2541629.
3. Oh Y.W., Chris Baek S.H., Kim Y.M. et al. Field-free switching of perpendicular magnetization through spin–orbit torque in antiferromagnet/ferromagnet/oxide structures, *Nature Nanotechnology*, 2016, vol. 11, issue 10, pp. 878-884. DOI: 10.1038/nnano.2016.109.
4. Prejbeanu I.L., Kerekes M., Sousa R.C. et al. Thermally assisted MRAM, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, issue 16, art. no. 165218, 23 p. DOI: 10.1088/0953-8984/19/16/165218.
5. Zhu D.Q., Guo Z.X., Du A. et al. First demonstration of three terminal MRAM devices with immunity to magnetic fields and 10 ns field free switching by electrical manipulation of exchange bias, *Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 11-16 December 2021,* San Francisco, CA, USA. New York: IEEE Publ., 2021. pp. 17.5.1-17.5.4. DOI: 10.1109/IEDM19574.2021.9720599.
6. Nahas J., Andre T., Subramanian C., Garni B., Lin H., Omair A., Martino W. A 4Mb 0.18/spl mu/m 1T1MTJ Toggle MRAM memory, Proceedings of IEEE International Solid-State Circuits Conference (IEEE Cat. No. 04CH37519), 15-19 February 2004, San Francisco, CA, USA. New York: IEEE Publ., 2004. – p. 44-512. DOI: 10.1109/ISSCC.2004.1332585.
7. Prenat G., Jabeur K., Vanhauwaert P. et al. Ultra-fast and high-reliability SOT-MRAM: From cache replacement to normally-off computing, *IEEE Transactions on Multi-Scale Computing Systems*, 2015, vol. 2, issue 1, pp. 49-60. DOI: 10.1109/TMSCS.2015.2509963.
8. Apalkov D., Khvalkovskiy A., Watts S. et al. Spin-transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM), *ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems (JETC)*, 2013, vol. 9, issue 2, pp. 1-

35. DOI: 10.1145/2463585.2463589.
9. Paquet E., Viktor H.L. Molecular dynamics, Monte Carlo simulations, and Langevin dynamics: A computational review, *BioMed Research International*, 2015, vol. 2015, art. id 183918, 18 p. DOI:10.1155/2015/183918.
10. Antropov V.P., Katsnelson M.I., Van Schilfgaarde M., Harmon B.N. Ab Initio Spin Dynamics in Magnets, *Physical Review Letters*, 1995, vol. 75, issue 4, pp. 729-732. DOI:10.1103/PhysRevLett.75.729.
11. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Physical Review B*, 1992, vol. 46, issue 5, pp. 2727-2742. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.2727.
12. Tranchida J., Plimpton S.J., Thibaudeau P., Thompson A.P. Massively parallel symplectic algorithm for coupled magnetic spin dynamics and molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, 2018, Vol. 372, P. 406-425. DOI: 10.1016/j.jcp.2018.06.042.
13. Kang, W. Kang W., Huang Y. et al. Skyrmion-electronics: An overview and outlook, *Proceedings of the IEEE*, 2016, vol. 104, issue 10, pp. 2040-2061. DOI: 10.1109/JPROC.2016.2591578.
14. Soloviev I.I., Ruzhickiy V.I., Bakurskiy S.V. et al. Superconducting circuits without inductors based on bistable Josephson junctions, *Physical Review Applied*, 2021, vol. 16, issue 1, pp. 014052-1-014052-11. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.014052.
15. Vozhakov V. A., Bastrakova M. V., Klenov N. V. et al. State control in superconducting quantum processors, Physics-Uspekhi, 2022, vol. 192, issue 5, pp. 457-476. DOI: 10.3367/UFNr.2021.02.038934.

Original paper

Study of Co-Fe nanocomposite magnetic properties

A.Yu. Salomatina[1,2], A.Yu. Fedotov[1], O.Yu. Severyukhina[1], F.A. Vinogradov[2]
[1]*Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russia*
[2]*Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.267

Abstract: In this paper, a comparative analysis of the characteristics, advantages and disadvantages of five different types of magnetoresistive random access memories has been carried out. An optimal mathematical model for investigation of composition and structure of materials for spintronics devices is selected. A review of the combined mathematical model consisting of the molecular dynamics method and the model of spin dynamics of particles with interatomic interaction potential based on a modified embedded atom method is presented. An analysis is performed of modeling of magnetic properties of cobalt and iron bilayer film under conditions of the uniform external magnetic field. The iron layer was characterized by the formation of skirmions, while regions with different magnetic domains were found in the cobalt nanofilms. The overall magnetization of the *Co-Fe* system was found to be low due to the lack of the priority direction of the magnetic moment. The magnetization rates of cobalt, iron of different thicknesses and the *Co-Fe* system as a whole were compared separately.

Keywords: spintronics, magnetoresistive random access memory, mathematical modeling, molecular dynamics, spin dynamics, modified embedded atom method, LAMMPS, skirmions.

Саломатина Анастасия Юрьевна – аспирант 2 года обучения, ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН», старший преподаватель ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»
Федотов Алексей Юрьевич – д.т.н, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»
Северюхина Олеся Юрьевна – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»
Виноградов Федор Андреевич – ведущий инженер ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»

Anastasia Yu. Salomatina – 2nd year postgraduate student, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Senior Lecturer, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Aleksey Yu. Fedotov – Dr. Sc., Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS
Olesya Yu. Severyukhina – Ph. D., Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS
Fedor A. Vinogradov – Leading engineer, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Поступила в редакцию/received: 01.07.2024; после рецензирования/revised: 25.07.2024; принята/accepted: 01.08.2024.

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34 *Оригинальная статья*

Особенности дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$:Cu и их проявление в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп

Н.В. Сидоров[1], Л.А. Бобрева[1,2], М.Н. Палатников[1], А.Ю. Пятышев[3], М.К. Тарабрин[4], А.А. Бушунов[4]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»*
184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а
[2]*ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет»*
1833038, Россия, Мурманск, улица Спортивная, 13
[3]*ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»*
119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53
[4]*ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана»*
105005, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1
l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.277

Аннотация: Методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп исследованы кристаллы $LiNbO_3$:*Cu* (0,005 мас.%), $LiNbO_3$:*Cu* (0,015 мас.%), $LiNbO_3$:*Cu* (0,022 мас.%), $LiNbO_3$:*Cu* (0,042 мас.%), $LiNbO_3$:*Cu* (0,46 мас.%), выращенные методом Чохральского по технологии прямого легирования шихты конгруэнтного состава. Обнаружено, что регистрируемые полосы поглощения в инфракрасном спектре в диапазоне частот 3469-3490 $см^{-1}$ связанны с отклонением состава кристалла $LiNbO_3$:*Cu* от стехиометрического, вследствие дефицита катионов Li^+ в его структуре. Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} приводит к разупорядочению катионной подрешетки и заметной деформации кислородных октаэдров, за счет увеличением длин связи *O–O*. При этом в ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 $см^{-1}$, соответствующая комплексному дефекту V_{Li}-*OH*. Расчет объемной концентрации OH^--групп показал наибольшее значение для кристаллов $LiNbO_3$:*Cu* (0,005 мас.%), $LiNbO_3$:*Cu* (0,015 мас.%) $LiNbO_3$:*Cu* (0,022 мас.%). Данные изменения происходят вследствие одновременного формирования в структуре кристалла двух видов комплексных дефектов: Cu_{Li}^+-*OH*-Cu_{Nb}^{3-} и V_{Li}-*OH*. Изменение механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла $LiNbO_3$:*Cu* (0,042 мас.%) приводит к уменьшению концентрации OH^--групп.

Ключевые слова: ниобат лития, фоторефрактивная примесь, точечные дефекты, комплексные дефекты, ИК-спектроскопия.

1. Введение

Кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) являются важным материалом для фотонных и оптоэлектронных систем, интегральной и лазерной оптики благодаря удачному сочетанию электрооптических и нелинейно-оптических свойств [1-3]. Однако, несмотря на огромный потенциал применения кристалла ниобата лития, его использование для различных оптических приложений ограничено проявлением эффекта

© Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, М.Н. Палатников, А.Ю. Пятышев, М.К. Тарабрин, А.А. Бушунов, 2024

фоторефракции. Фоторефрактивные свойства кристалла зависят от особенностей его дефектной структуры, определяемыми стехиометрией ($R = Li / Nb$), а также типом и концентрацией собственных и примесных дефектов, а также от особенностей технологий получения шихты и монокристаллов. Более того, кристалл должен обладать достаточно высокой химической, структурной, композиционной и оптической однородностью для последующих применений [4].

Эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля в кристалле $LiNbO_3$ можно существенно понизить путем легирования высокими (близкими ко второму концентрационному порогу и выше) концентрациями металлов $Mg^{2+}, Zn^{2+}, Gd^{3+}$ и др. [1, 4]. Такие сильно легированные кристаллы находят применение в качестве оптических материалов для преобразования лазерного излучения, в том числе, на периодически поляризованных доменных структурах [5]. Фоторефрактивную чувствительность кристалла $LiNbO_3$ можно повысить с помощью легирования примесями переходных металлов (Fe, Cu, Cr). Кристаллы с высоким эффектом фоторефракции могут быть использованы для создания голографических устройств хранения информации [6].

Кристаллы $LiNbO_3$, являющиеся нестехиометрической фазой переменного состава, обладают высокой степенью дефектности. Согласно сплит-модели Li-вакансий [7], в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла присутствуют точечные дефекты замещения атомов лития атомами ниобия (Nb_{Li}) и точечные дефекты V_{Li}. Кроме указанных точечных дефектов существуют дефекты в виде мелких ловушек электронов [1]. Важным видом дефектов, формирующемся в кристалле $LiNbO_3$ при выращивании его в воздушной атмосфере, является дефект в виде гидроксильной группы OH. При выращивании кристалла $LiNbO_3$ в воздушной атмосфере атом водорода взаимодействует с атомами кислорода кислородных октаэдров O_6 структуры кристалла $LiNbO_3$, образуя водородные связи, что приводит к формированию дефектов кристаллической решётки в виде гидроксильных OH^--групп. Присутствие атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ приводит к образованию с основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими катионами (Me) комплексных дефектов: $V_{Li} - OH$, $Nb_{Li} - OH$, $Me - OH$, $Me - OH - Me$ [8, 9]. При этом расположение атомов водорода в структуре меняется в зависимости от отношения R (Li / Nb) и концентрации легирующей добавки [8]. Присутствие OH^--групп влияет на такие свойства кристалла $LiNbO_3$ как фотолюминесценция, фоторефракционная термофиксация, темновая проводимость, фоторефрактивная чувствительность [9]. В виду того, что

атом водорода чрезвычайно восприимчив к малейшим изменениям кристаллического поля, метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^--групп может быть эффективно использован для изучения дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$. Ранее эксперименты по регистрации ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний OH^--групп в кристаллах $LiNbO_3:Cu$ (0,03-0,1 ат.%) проводились в работах [10, 11]. Оказалось, что интенсивность и спектральное положение полосы поглощения не зависит от концентрации ионов меди. В [12] анализировалось поглощение в области валентных колебаний OH^--групп для кристаллов $LiNbO_3:Cu$, легированных медью при помощи термодиффузии. Было установлено наличие прямой зависимости между концентрацией ионов меди и площадью под кривой поглощения.

2. Постановка задачи

Целью данной работы было методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний водородной связи исследовать особенности локализации легирующей примеси Cu^{2+} и влияние этих особенностей локализации на комплексные дефекты, связанные с OH^--группами в кристаллах $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%). Полученные данные сравнивались с данными для номинально чистого конгруэнтного кристалла кристалла $LiNbO_{3congr}$. Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского по единой методике на установке «Кристалл-2». Применялся метод прямого легирования конгруэнтного расплава, когда легирующая примесь вводится в расплав в виде соответствующего оксида квалификации ОсЧ. Подробно методика роста кристаллов и приготовление шихты описаны в работе [4]. Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами ~ 8 × 7 × 6 мм^3 с ребрами, совпадающими по направлению с главными кристаллофизическими осями *X, Y, Z*, где ось *Z* – полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70x со спектральным разрешением 0,4 см$^{-1}$. Измерения проводились при давлении 1,78 гПа и комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Легированные кристаллы $LiNbO_3$ конгруэнтного состава обладают широкой полосой поглощения в ИК-спектре, состоящей из нескольких перекрывающихся компонентов. Многокомпонентность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH^--групп, связана

с разным расположением атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ [8, 9]. Для ИК-спектров поглощения исследуемых кристаллов характерно расщепление полосы поглощения на несколько компонентов с частотами: 3470 см$^{-1}$, 3483 см$^{-1}$, 3486 см$^{-1}$ и 3487 см$^{-1}$ (см. рис. 1).

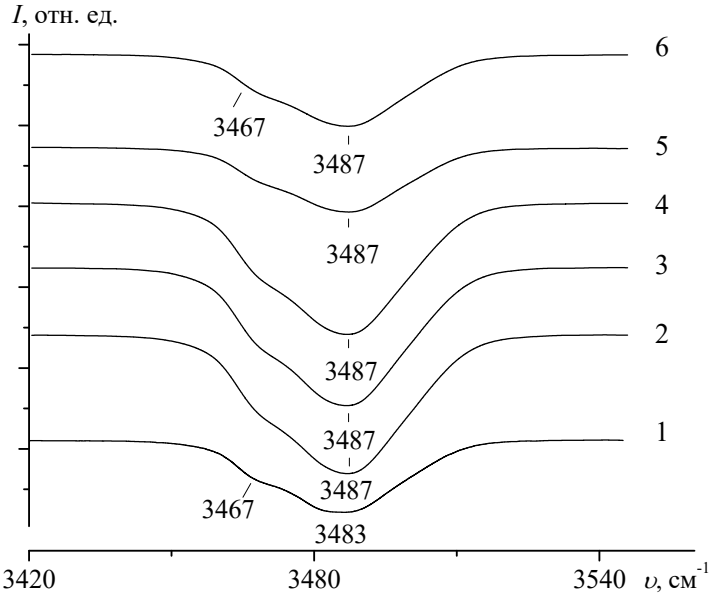


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп монокристаллов $LiNbO_3$: 1 – $LiNbO_{3congr}$, 2 – $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), 3 – $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), 4 – $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), 5 – $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%), 6 – $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%).

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов $LiNbO_{3congr}$, $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%). Все наблюдаемые нами полосы поглощения имеют одинаковую поляризацию, перпендикулярную сегнетоэлектрической оси *Z*. В кристалле конгруэнтного состава отношение R (Li/Nb) меньше единицы. Согласно сплит-модели Li-вакансий, в структуре кристалла $LiNbO_{3congr}$ будут появляться точечные дефекты: отрицательно заряженные V_{Li}^- (вакансии Li) и положительно заряженные Nb_{Li}^{4+} (катионы Nb, расположенные в позициях катионов Li). Один точеный дефект (Nb_{Li}^{4+}) приводит к появлению четырех вакансий в позициях лития (V_{Li}^-) [7]. Отрицательно заряженный точечный дефект (V_{Li}^-) притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, и формирует комплексный дефект $V_{Li}-OH$. Появление данных полос в диапазоне частот 3465-3490 см$^{-1}$ связаны с нарушением стехиометрии в кристалле, вследствие дефицита

катионов Li^+ в его структуре и образования точеных дефектов (V_{Li}, Nb_{Li}), а также формирования с ними комплексных дефектов $V_{Li}-OH$, $Nb_{Li}-OH$.

В кристалле $LiNbO_3$ число собственных дефектов Nb_{Li} уменьшается при увеличении отношения $R=Li/Nb$ или при введении в структуру легирующей добавки [1, 9]. Медь является фоторефрактивной легирующей добавкой, поскольку она изменяет заряд под действием света ($Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}$) [13]. Таким образом, кристаллы $LiNbO_3:Cu$ проявляют фоторефрактивную реакцию не только потому, что они содержат внутренние дефекты с локализованными на них электронами, как в конгруэнтном кристалле $LiNbO_{3congr}$, но и из-за того, что ионы меди перезаряжаются под действием света [14]. В ИК-спектрах поглощения для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%) наблюдается рост интенсивности полос поглощения, а для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%) регистрируется увеличение полуширины (см. рис. 1). Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} связано с разупорядочением катионной подрешетки и заметной деформации кислородных октаэдров, за счет увеличением длин связи $O-O$. При этом в ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см$^{-1}$, связанная с этими преобразованиями.

Валентные колебания атомов водорода в группе *OH* кристалла чрезвычайно чувствительны к своему непосредственному кристаллическому окружению, локальной симметрии основных и примесных катионов. Легирующие примеси и дефекты могут сильно влиять на электрические, структурные, оптические и магнитные свойства кристалла $LiNbO_3$. Важная информация о валентном состоянии парамагнитной примеси и ее расположении в кристаллической решетке может быть получена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кристаллы $LiNbO_3$ имеют тригональную структуру, принадлежащую к пространственной группе $C_{3v}^{\ 6}$, где катионы Li^+ и Nb^{5+} занимают октаэдрическую позицию. Октаэдры, занятые ионами Nb, имеют два разных расстояния $Nb-O$, а именно, $R_1\approx$ 1,889 Å и $R_2\approx$2,112 Å. Октаэдры, занятые ионами Li также характеризуются двумя расстояниями $Li-O$: $R_1\approx$ 2,068 Å и $R_1\approx$ 2,238 Å [15]. Когда легирующая примесь Cu попадает в решетку $LiNbO_3$, она может замещать позицию катионов Li, Nb или локализоваться в вакантном октаэдре структуры. По этой причине кислородные октаэдры O_6 структуры могут растягиваться или сжиматься, вследствие изменения длин связей $Cu-O$ вдоль оси *z*. Одновременно с этим происходят изменения длин связей вдоль осей *x* и *y*.

[16]. В [17] исследована локальная структура и параметры ЭПР примесного катиона Cu^{2+} в кристалле $LiNbO_3$. Обнаружено, что примесный катион Cu^{2+} занимает основные тригонально искаженные октаэдрические позиции Li, а октаэдры O_6 испытывают искажение Яна-Теллера от тригональных до ромбически вытянутых. Удлиненный $[CuO_6]^{10-}$ кластер имеет осевое удлинение на 0,102 Å вдоль оси *z*, а плоские связи, испытывают относительное изменение на 0,023 Å.

Проявляющиеся в спектрах ЭПР и в ИК-спектрах поглощения эффекты разупорядочения структуры кристалла $LiNbO_3$, обусловленные катионами Cu^{2+}, должны проявляться также в спектре комбинационного рассеяния света (КРС). Колебательные спектры очень чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами, а, следовательно, и к различным перестройкам структуры кристалла (нарушение стехиометрии кристалла, изменение состояния его дефектности), возникающим при изменении состава. В [14] при исследовании спектра КРС в области частот (500-800 $см^{-1}$) для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%) регистрировались две интенсивные линии с частотой 580 $см^{-1}$ и 630 $см^{-1}$, отвечающие, соответственно, колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 $E(TO)$ и $A_1(TO)$ типа симметрии. Полуширины этих линий была больше, чем в кристалле стехиометрического состава. Это может быть связано с искажениями кислородных октаэдров NbO_6 вследствие введения в структуру кристалла катионов меди Cu^{2+}, которая имеет больший ионный радиус (0,80 Å), что приводит к уширению линий спектра КРС [14].

Данные о состояния дефектности и композиционной однородности кристаллов $LiNbO_3:Cu$, полученные методами колебательной спектроскопии (ИК-спектроскопии и КРС), особенно информативны в сочетании с данными лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС). Результаты исследования ФИРС, представленные в работе [18] показали, что при легировании конгруэнтного кристалла ниобата лития катионами меди в кристалле наблюдается возрастание величины диффузионного поля, уменьшение величины фотовольтаического поля и заметное уменьшение ширины запрещённой зоны. Таким образом, данные ФИРС свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%) высокой плотности мелких энергетических уровней, повышающих эффект фоторефракции и электропроводность кристалла.

Из спектра ИК-поглощения можно рассчитать концентрацию OH^--групп в кристалле $LiNbO_3$ по методу Клавира [19]. Точность расчета

определяется сложностью спектра ИК-поглощения и сильным перекрыванием линий в области валентных колебаний OH^--групп. На рис. 2 приведены данные по концентрациям OH^--групп в исследуемых кристаллах. Видно, что для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%) наблюдается более высокая концентрация OH^--групп. Происходит это за счет формирования одновременно двух видов комплексных дефектов: $Cu_{Li}^{+}-OH-Cu_{Nb}^{3-}$. и $V_{Li}-OH$. Ионные радиусы катионов Nb^{5+} (0,66 Å), Li^{+} (0,68 Å) и Cu^{2+} (0,80 Å) почти одинаковы [20]. Катионы Cu^{2+} могут заменять основные позиции как катионов Li, так и катионов Nb. Это связано с высокой подвижностью катионов меди по сравнению с катионами ниобия [21]. Изначально, когда легирующая примесь Cu замещает основные позиции Nb, согласно данным работы [22], то образуется точеный дефектный центр (Cu_{Nb}^{3-}). Для сохранения электронейтральности некоторая часть меди занимает позиции точечных дефектов Nb_{Li}, формируя точечный дефектный центр (Cu_{Li}^{+}). К этой паре дефектов $Cu_{Li}^{+}-Cu_{Nb}^{3-}$ притягивается атом водорода, формируя комплексный дефект $Cu_{Li}^{+}-OH-Cu_{Nb}^{3-}$. Но при этом некоторое количество атомов водорода продолжает формировать комплексный дефект $V_{Li}-OH$, располагаясь около отрицательно заряженных точечных дефектов (V_{Li}^{-}).

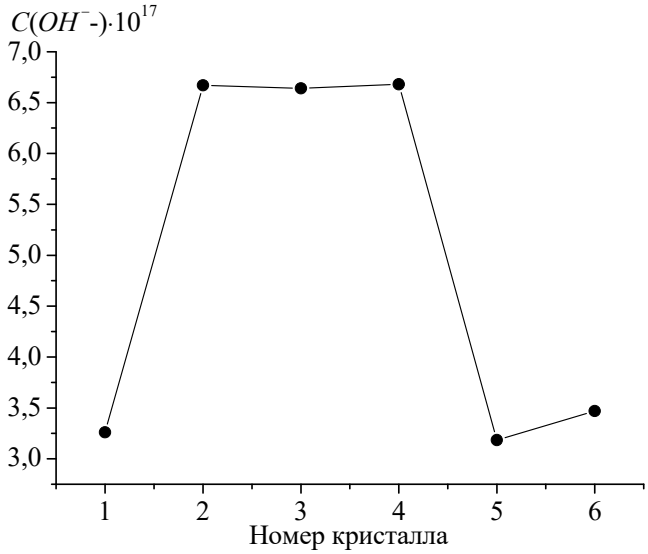


Рис. 2. Концентрация OH-групп ($C(OH^-)/\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$) в кристаллах: 1 – $LiNbO_{3congr}$, 2 – $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), 3 – $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), 4 – $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), 5 – $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%), 6 – $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%).

Согласно нашим данным, в кристалле $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%)

концентрация OH^--групп минимальна. Уменьшение концентрации дефектов, обусловленных присутствием OH^--групп в кристаллах $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0, 46 мас.%), связано с разными механизмами вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. Увеличение концентрации легирующей примеси Cu приводит к изменению локализации катионов меди в структуре кристалла. Катионы Cu^{2+} располагаются в основных позициях Li, формируя точечный дефект Cu_{Li}^{+} [22]. Если все больше образуется точечных дефектов Cu_{Li}^{+} и все меньше точечных дефектов Cu_{Nb}^{3-}, то происходит отталкивание атома водорода от положительно заряженного точечного дефекта (Cu_{Li}^{+}) и при этом формируется только один вид комплексного дефекта $V_{Li}-OH$. Поэтому концентрация OH^--групп для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%) уменьшается.

4. Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп кристаллов $LiNbO_{3congr}$, $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%). Регистрируемые полосы поглощения в ИК-спектре связаны с отклонением состава кристалла $LiNbO_3$ от стехиометрического, вследствие дефицита катионов Li^+ в его структуре. При этом в ИК-спектре поглощения регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см$^{-1}$ соответствующая комплексному дефекту $V_{Li}-OH$. Вхождение катионов легирующей примеси Cu^{2+} приводит к искажению октаэдров MeO_6 от тригональных до ромбически вытянутых, вследствие увеличения длин $O-O$ связи. Расчет объемной концентрации OH^--групп показал наибольшее значение для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%) $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%). Показано, что данные изменения происходят вследствие одновременного формирования двух видов комплексных дефектов: $Cu_{Li}^{+}-OH-Cu_{Nb}^{3-}$ и $V_{Li}-OH$. Таким образом, изменение механизмами вхождения легирующей примеси в структуру кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) приводит к уменьшению концентрации OH^--групп.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-30086П).

Библиографический список:

1. **Kovács, L.** New trends in lithium niobate: from bulk to nanocrystals / L. Kovács, G. Corradi // Crystals.

– 2021. – V. 11. – I. 11. – Art. № 1356. – 4 p. DOI: 10.3390/cryst11111356.
2. **Qi, Y.** Integrated lithium niobate photonics / Y. Qi, Y. Li // Nanophotonics. –2020. – V. 9. – I. 6. – P. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
4. **Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.
5. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
6. **Shur, V.Ya.** Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040604-1-040604-22. DOI: 10.1063/1.4928591.
7. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al. // Journal of Solid State Chemistry. − 1992. − V. 101. − I. 2.− P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
8. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa et al. // Advances in Physics. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
9. **Kovács, L.** On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg^{2+} -OH- -M^{3+} defects in $LiNbO_3$:Mg crystals / L. Kovács, L. Rebouta, J. C. Soarest et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1993. – V. 5. – I. 7. – P. 781-794. DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006.
10. **Kaczmarek, S.M.** Thermal and radiation stability of pure and doped with Cu, Fe and Cr ions lithium niobate single crystals for optical applications / S.M. Kaczmarek // Ferroelectrics. – 2001. – V. 256. – I. 1. – P. 175-188. DOI: 10.1080/00150190108015982.
11. **Pracka, I.** Growth and characterization of $LiNbO_3$ single crystals doped with Cu and Fe ions / I. Pracka, A. L. Bajor, S. M. Kaczmarek et al.// Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. – 2019. – V. 34. – I. 5-6. – P. 627-634. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4079(199906)34:5/6<627::AID-CRAT627>3.0.CO;2-0.
12. **Sugak, D.** Optical investigation of the OH^- groups in the $LiNbO_3$ doped by copper / D. Sugak, U. Yakhnevych, I.I. Syvorotka et al. // Integrated Ferroelectrics. – 2019. – V. 196. – I. 1. – P. 32-38. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591981.
13. **Kruk, A.A**. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength / A.A. Kruk, N.V. Sidorov, A.A. Yanichev et al.// Journal of Applied Spectroscopy. – 2014. – V. 81. – I. 1. – P. 1-6. DOI: 10.1007/s10812-014-9878-9.
14. **Sidorov, N.V.** Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper / N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, A.A. Gabain et al. // Journal of Applied Spectroscopy. – 2013. – V. 80. – I. 2. – P. 226-231. DOI: 10.1007/s10812-013-9750-3.
15. **Abrahams, S.C.** Ferroelectric lithium niobate. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C / S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – I. 6-7. – P. 997- 1012. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
16. **Li, C.-Y.** Investigations on the spin-Hamiltonian parameters and local structure of the orthorhombic Cu^{2+} center in $PbTiO_3$ crystal / C.-Y. Li, L-.B. Cheng, X.-M. Zheng // Acta Physica Polonica A. – 2015. – V. 127. – № 6. – P. 1671-1674. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.1671.
17. **Zhang, H.-M.** Investigations on the EPR parameters and defect structures due to Jahn-Teller effect for the Cu^{2+} and Ni^{+} centers in $LiNbO_3$ / H.-M. Zhang, W.-B. Xiao // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 745. – P. 586-591. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.209.
18. **Теплякова, Н.А.** Особенности дефектной структуры монокристалла $LiNbO_3$:Cu (0,015 мас.%) / Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 215-222. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.215.
19. **Klauer, S**. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
20. **Shannon, R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – V. 32. – I. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
21. **Kuang, M.-Q.** Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in $LiNbO_3$ / M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu, H.-M. Zhang // Optik. – 2012. – V. 123. – I. 18.

– P. 1601-1604. DOI: 10.1016/j.ijleo.2011.08.032.
22. **Tsuboi, T.** Site symmetries of Cu^{2+} ions in $LiNbO_3$ crystals / T. Tsuboi, M. Grinberg, S.M. Kaczmarek // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 341. – I. 1-2. – P. 333-337. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00032-4.

References:

1. Kovács L., Corradi G. New trends in lithium niobate: from bulk to nanocrystals, *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 11, art. no. 1356, 4 p. DOI: 10.3390/cryst11111356.
2. Qi Y., Li Y. Integrated lithium niobate photonics, *Nanophotonics*, 2020, vol.9, issue 6, pp. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
4. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS Publ., 2017, 241 p. (In Russian).
5. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
6. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040604-1-040604-22. DOI: 10.1063/1.4928591.
7. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
8. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
9. Kovács L., Rebouta L., Soarest J. C. et al. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg^{2+} - OH- M^{3+} defects in $LiNbO_3$:Mg crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, vol. 5, issue 7, pp. 781-794. DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006.
10. Kaczmarek S.M. Thermal and radiation stability of pure and doped with Cu, Fe and Cr ions lithium niobate single crystals for optical applications, *Ferroelectrics*, 2001, vol. 256, issue 1, pp. 175-188. DOI: 10.1080/00150190108015982.
11. Pracka I., Bajor A. L., Kaczmarek S. M. et al. Growth and characterization of $LiNbO_3$ single crystals doped with Cu and Fe ions, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2019, vol. 34, issue 5-6, pp. 627-634. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4079(199906)34:5/6<627::AID-CRAT627>3.0.CO;2-0.
12. Sugak D., Yakhnevych U., Syvorotka I.I. et al. Optical investigation of the OH^- groups in the $LiNbO_3$ doped by copper, Integrated Ferroelectrics, 2019, vol. 196, issue 1, pp. 32-38. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591981.
13. Kruk A.A., Sidorov N.V., Yanichev A.A. et al. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, issue 1, pp. 1-6. DOI: 10.1007/s10812-014-9878-9.
14. Sidorov N.V., Yanichev A.A., Gabain A.A. et al. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper, *Journal of Applied Spectrosco*py, 2013, vol. 80, issue 2, pp. 226-231. DOI: 10.1007/s10812-013-9750-3.
15. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium niobate. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966, vol. 27, issue 6-7, pp. 997-1012. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
16. Li C.-Y., Cheng L.-B., Zheng X.-M. Investigations on the spin-Hamiltonian parameters and local structure of the orthorhombic Cu^{2+} center in $PbTiO_3$ crystal, *Acta Physica Polonica A*, 2015, vol. 127, no. 6, pp. 1671-1674. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.1671.
17. Zhang H.-M., Xiao W.-B. Investigations on the EPR parameters and defect structures due to Jahn-Teller effect for the Cu^{2+} and Ni^+ centers in $LiNbO_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 745, pp. 586-591. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.209.
18. Teplyakova N.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Osobennosti defektnoj struktury monokristalla $LiNbO_3$:Cu (0,015 mas.%) [Features of the defect structure of a $LiNbO_3$:Cu (0,015 wt.%) single crystal], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 215-222. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.215. (In Russian).

19. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO3 crystal, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, issue 5, pp. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
21. Kuang M.-Q., Wu S.-Y., Zhang H.-M. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in $LiNbO_3$, *Optik*, 2012, vol. 123, issue 18, pp 1601-1604. DOI: 10.1016/j.ijleo.2011.08.032.
22. Tsuboi T., Grinberg M., Kaczmarek S.M. Site symmetries of Cu^{2+} ions in $LiNbO_3$ crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 341, issue 1-2, pp. 333-337. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00032-4.

Original paper

Features of the defect structure of $LiNbO_3$:Cu crystals and their manifestation in the IR absorption spectrum in the region of stretching vibrations of hydrogen atoms OH^- -group

N.V. Sidorov[1], L.A. Bobreva[1,2], M.N. Palatnikov[1], A.Yu. Pyatyshev[3], M.K. Tarabrin[4], A.A. Bushunov[4]
[1]Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia
[2]Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia
[3]P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[4]Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.277

Abstract: *$LiNbO_3$:Cu* (0,005 wt.%), *$LiNbO_3$:Cu* (0,015 wt.%), *$LiNbO_3$:Cu* (0,022 wt.%), *$LiNbO_3$:Cu* (0,042 wt.%), *$LiNbO_3$:Cu* (0,46 wt.%) crystals were studied by IR absorption spectroscopy in the region of stretching vibrations of *OH^-*-groups. These crystals were grown by the Czochralski method using the technology of direct doping of a charge of congruent composition. It has been established that the recorded absorption bands in the infrared spectrum in the frequency range 3469-3490 cm^{-1} are associated with a deviation in the composition of the *$LiNbO_3$:Cu* crystal from the stoichiometric one. Such changes occur due to a deficiency of *Li^+* cations in the crystal structure. The incorporation of *Cu^{2+}* dopant leads to disordering of the cation sublattice and noticeable deformation of oxygen octahedra. This occurs due to an increase in the *O–O* bond lengths. In this case, a new absorption band with a frequency of 3487 cm^{-1}, corresponding to the *V_{Li}-OH* complex defect, is recorded in the IR spectrum. Calculation of the volume concentration of *OH^-*- groups showed the highest value for crystals of *$LiNbO_3$:Cu* (0,005 wt.%), *$LiNbO_3$:Cu* (0,015 wt.%), *$LiNbO_3$:Cu* (0,022 wt.%). These changes occur due to the simultaneous formation of two types of complex defects in the crystal structure: *Cu^+-OH-Cu^{3-}* and *V_{Li}-OH*. A change in the mechanism of entry of a doping impurity into the structure of a *$LiNbO_3$:Cu* crystal (0,042 wt.%) leads to a decrease in the concentration of *OH^-*- groups.

Keywords: lithium niobate, photorefractive impurity, point defects, complex defects, infrafed spectroscopy.

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»; доцент кафедры физики, биологии и инженерных технологий ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет»
Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
Пятышев Александр Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного

рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук»
Тарабрин Михаил Константинович – к.т.н., научный сотрудник лаборатории, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
Бушунов Андрей Алексеевич – научный сотрудник лаборатории, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»
Lyubov A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»; Assistant Professor, Department of Physics, Biology and Engineering Technologies, Murmansk Arctic University
Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and as Head of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»
Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Raman laboratories, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences
Mikhail K. Tarabrin – Ph. D., Researcher, Bauman Moscow State Technical University
Andrey A. Bushunov – Researcher, Bauman Moscow State Technical University

Поступила в редакцию/received: 06.07.2024; после рецензирования/revised: 27.07.2024; принята/accepted: 28.07.2024.

УДК 537.226.4 *Оригинальная статья*

Эффект каналирования электронов в кристаллической решетке лучистых сферолитов

М.В. Старицын[1], В.П. Пронин[2], И.И. Хинич[2], А.Н. Крушельницкий[2], С.В. Сенкевич[2,3], Е.Ю. Каптелов[3], И.П. Пронин[3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» – ФГУП Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина
191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
[2]ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»
191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48
[3]ФГБУН «Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН»
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
pronin.v.p@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.289

Аннотация: В работе приводятся результаты исследования микроструктуры сферолитовых островков в тонких пленках цирконата-титаната свинца, отличающиеся либо неоднородным радиальным разворотом кристаллической решетки (радиально-лучистая микроструктура), либо однородным разворотом, позволяющим регистрировать Кикучи-линии электронного каналирования. Тонкие пленки цирконата-титаната свинца были получены двухстадийным методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени: осаждением на «холодную» платинированные подложки кремния и ситалла с последующим высокотемпературным отжигом для получения островков перовскитовой фазы, окруженной матрицей низкотемпературной фазы пирохлора. Для исследования поперечного среза была приготовлена ламель, исследование микроструктуры которой показало, что разворот кристаллической решетки в перовскитовом сферолите происходит равномерно по всей толщине, а не является проявлением приповерхностных эффектов. Было выявлено, что скорость разворота кристаллической решетки в сферолитах с радиально-лучистой структурой приблизительно в два раза меньше, чем в сферолитах с радиально-однородным разворотом; предложена модель поступательного разворота кристаллической решетки с образованием дислокаций и частичной релаксации механических напряжений; предположено, что скорость разворота решетки ограничивается пределом упругости материала тонкой пленки. Показано, что Кикучи изображения в сферолитовых островках, состоящих из кристаллических зерен, формируются при однородной ростовой текстуре и ориентационной корреляции зерен в плоскости пленки. Проведен анализ и расшифровка Кикучи линий электронного каналирования, что позволяет определять ориентацию плоскостей кристаллической решетки и ростовых осей в тонких пленках.

Ключевые слова: тонкие пленки цирконата-титаната свинца, сферолиты, радиально-лучистая микроструктура, электронное Кикучи каналирование.

1. Введение

В первые десятилетия XXI века резко возрос интерес к исследованию тонкопленочных материалов, отличающихся сферолитовой микроструктурой [1-12]. Это связано как с нарастающим использованием этих материалов в различных приложениях, в том числе, в

© М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, А.Н. Крушельницкий, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, 2024

микроэлектронике и микроэлектромеханике, так и возрастающим интересом к механизмам образования таких поликристаллических структур, отличающихся большим разнообразием форм. Этому способствует бурное развитие методов исследования микро- и наноструктурных объектов, в том числе, рентгеноструктурного анализа, методов электронной, атомно-силовой и рамановской микроскопии.

Радиально-лучистая микроструктура относится к наименее исследованным сферолитовым формам [1-2]. Подобная микроструктура отчетливо наблюдается с использованием как оптических методов, так и методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) (в режиме обратно рассеянных электронов) и просвечивающей электронной микроскопии. В последнее время такие кристаллические структуры часто относят к так называемым ротационным кристаллам [3-6]. Это связано с тем, что радиальное разрастание сферолита сопровождается разворотом кристаллической решетки. Причина подобных разворотов связывается с механическими напряжениями, возникающими в результате кристаллизации тонких пленок из аморфного состояния, которая сопровождается изменением (увеличением) плотности материала. При этом градиент разворота изменяется от более чем сотни град/мкм в тонких пленках гематита $\alpha - Fe_2O_3$ [3] и цирконата-титаната свинца-лантана ЦТСЛ) [4] до долей град/мкм в полярных пленках кварцев (SiO_2, GeO_2) [5-6] и перовскитов (цирконат-титанат свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ или ЦТС) [10-12]. В работе [9] предполагается, что подобное различие связано с масштабом (поперечными размерами) сферолитов – в первом случае их диаметр составлял порядка 1 мкм, во втором – десятки мкм.

Кроме того, там же, при изучении методами РЭМ сферолитовых островков полупроводниковых пленок оксида индия In_2O_3 с примесью кремния Si ($InSiO$-пленки), выращенных кристаллизацией из аморфной фазы, был получен неожиданный результат: вместо привычной радиально-лучистой (сферолитовой) микроструктуры проявляется изображение, напоминающее Кикучи-линии как результат электронного каналирования [9]. Этот результат свидетельствовал о монокристаллической структуре сферолитов. Анализ линий и узлов позволил идентифицировать кристаллические плоскости и индексы Миллера ростовой оси. Визуализация кристаллической решетки, согласно авторам, вызвана малоугловым кристаллическим ветвлением при росте сферолитов (с углом менее 3 градусов), в то время как больший угол ветвления приводит к некристаллическому ветвлению и образованию лучистой микроструктуры.

Анализ РЭМ картин тонких пленок, доступных в литературе, показал, что подобные изображения фиксировались и ранее, например, в

тонких пленках ЦТС, но не были идентифицированы [13]. В работе [14] линии Кикучи каналирования были обнаружены на сферолитовых объектах существенно большего размера, чем ранее: диаметр сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС составлял 30-40 мкм. Было подтверждено, что в исследуемых сферолитовых островках наблюдался радиально-однородный разворот кристаллической решетки, при этом скорость разворота была на полтора порядка меньше, чем в *InSiO* -пленках, и составляла ~0,7 град/мкм. Вращение образца приводило к повороту РЭМ-изображения, что подтверждало предположение о реальности Кикучи каналирования в сферолитовых тонких пленках. Целью настоящей работы являлось сравнение сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС, отличающихся радиально-лучистой микроструктурой и с картинами Кикучи каналирования, и выявление роли механических напряжений, приводящих к образованию таких микроструктур.

2. Приготовление образцов и методы исследования

Тонкие пленки ЦТС приготавливались двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления [8, 12]. Осаждение пленок проводилось при низкой температуре подложки, в качестве которой использовались платинированные пластины кремния и ситалла СТ-50. Толщина осажденных пленок на кремниевой подложке составляла 0,5 мкм (образец №1), на ситалловой подложке – 0,7 мкм (образец №2), Таблица 1. Для получения островковых перовскитовых сферолитов, окруженных низкотемпературной пирохлорной фазой, пленки отжигались при температурах ~540-560°С. Состав распыляемой керамической мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы, где электромеханические и пьезоэлектрические параметры достигают максимальных значений. Для исследования поперечного среза тонкопленочной структуры изготавливалась ламель. Для этого сфокусированным пучком ионов галлия в выбранном участке поверхности образца проводилось ионное травление, а затем полученная заготовка обрабатывалась до толщины 100-150 нм.

Таблица 1. Сравнительные данные о параметрах сферолитов в тонких пленках ЦТС и *InSiO* и их механические характеристики.

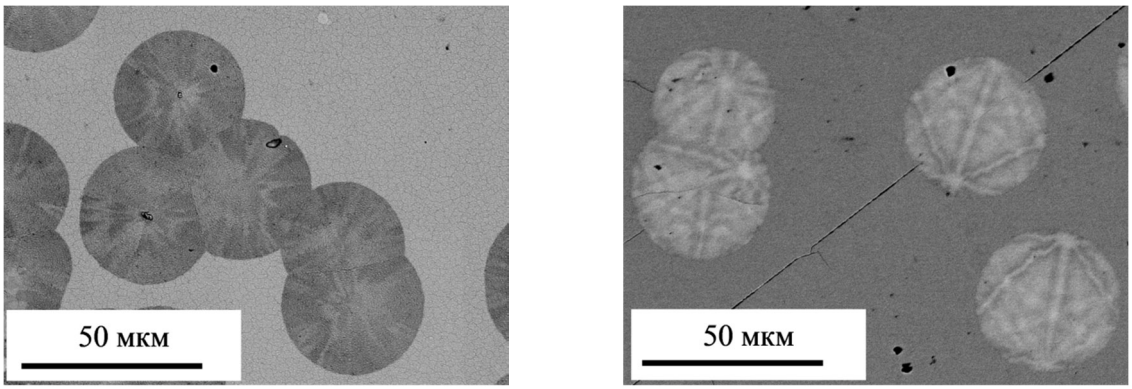
	Диаметр островка, мкм	Толщина пленки, нм	Скорость разворота, град/мкм	Деформация, %	Модуль Юнга, ГПа	Механические напряжения, ГПа
Образец №1	38	500	0,4-0,8	0,18-0,35	115 [15]	200-400
Образец №2	40	700	1,2	0,5	115 [15]	580
InSiO [9]	1,6	30	20	0,5	140 [16]	740

Микроструктура тонких пленок изучалась с помощью растровых

электронных микроскопов Lyra 3 Tescan и EVO-40 Zeiss. Энергия зондирующего пучка составляла 12 кэВ. Электронные изображения были получены в режимах обратно рассеянных (отраженных) электронов и дифракции отраженных электронов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 а, б приведены изображения, полученные в режиме обратно рассеянных электронов, двух островковых пленок ЦТС, рис. 1 а для образца №1 и рис. 1 б для образца №2. В первом случае формирование перовскитовых островков, расположенных в матрице низкотемпературной фазы пирохлора, приводило к возникновению радиально-лучистой микроструктуры, во втором – к визуализации Кикучи-линий.



а б

Рис. 1. РЭМ изображения островков перовскитовой структуры в тонких пленках ЦТС, сформированных на кремниевой (а) и ситалловой (б) подложках, в режиме обратно рассеянных электронов.

Обработка картин дифракции островков, дающая возможность поточечно формировать ориентационные карты сферолитовых островков, позволила на их основе строить карты распределения углов разориентации в пределах каждого островка относительно его центра (GROD – grain reference orientation deviation), которые представлены на рис. 2 а, б. Видно, что следствием радиально-лучистой микроструктуры является радиально-неоднородный разворот кристаллической решетки, а Кикучи-линии характерны только для радиально-однородных разворотов. Зависимость скорости разворота в радиальных направлениях в обоих случаях была близка к линейной (см. рис. 2 б, г). В первом случае, для сферолита диаметром ~38 мкм, скорость разворота зависела от радиального направления и варьировалась в пределах 0,4-0,8 град/мкм (см. рис. 2 в, Таблицу 1). Во втором образце при радиально-однородном изменении угла разворота в сферолите диаметром ~ 40 мкм скорость разворота составляла ~1,2 град/мкм и в среднем была приблизительно в два раза выше, чем в первом образце (см. рис. 2 г, Таблицу 1).

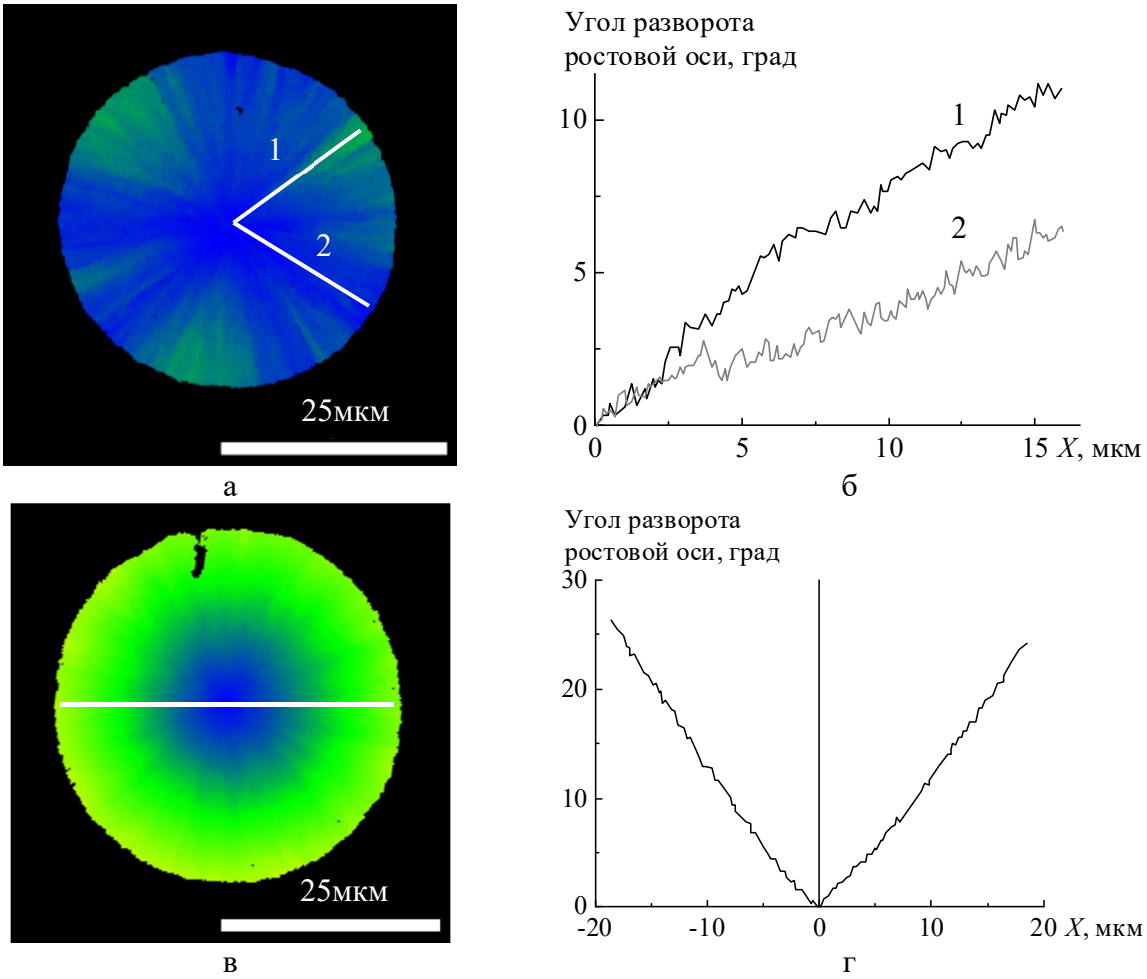


Рис. 2. Карты GROD сферолитов образцов №1 (а) и №2 (в) и углы разворота кристаллической решетки вдоль выделенных сечений (б, г).

Расчет механических напряжений с использованием формулы для деформации цилиндра [3, 11], связанной со скоростью разворота и толщиной, показал, что деформация и величина двумерных механических напряжений в первом образце, отличающимся радиально-лучистой структурой, были в среднем в два раза меньше, чем в образце с радиально-однородным разворотом решетки (см. Таблицу 1). Аналогичным образом были оценены величины деформации и механических напряжений в *InSiO*-пленках, основываясь на результатах, полученных в работе [9], где скорость разворота кристаллической решетки составляла ~20 град/мкм (см. Таблицу 1). Значения модулей Юнга для ЦТС и *InSiO*-пленок взяты из работ [15, 16]. Оказалось, что, несмотря на сильное отличие в скоростях разворота, механические напряжения оказываются довольно близкими к тем, что наблюдаются в перовскитовых островках ЦТС и близки к значениям предела упругости [17].

Для прояснения природы формирования сферолитовых пленок ЦТС

были выполнены поперечные сколы структуры ЦТС / Pt / TiO_2 / SiO_2 / Si и изготовлена ламель, вырезанная вдоль радиального направления перовскитового островка (см. рис. 3). На представленной карте, полученной методом дифракции отраженных электронов, видна подложка из монокристаллического кремния, подслой <111>-текстурированной платины и слой тонкой пленки ЦТС. Цветокодировка карт выполнена относительно макроскопического направления Z (см. рис. 3 б). Видно, что ориентация решетки плавно изменяется от одного края ламели к другому по всей толщине. Разворот кристаллической решетки в тонкой пленке носит объемный характер, и по обычно измеряемому методом растровой электронной микроскопии развороту решетки в приповерхностной области пленки можно судить о развороте решетки по всей толщине пленки.

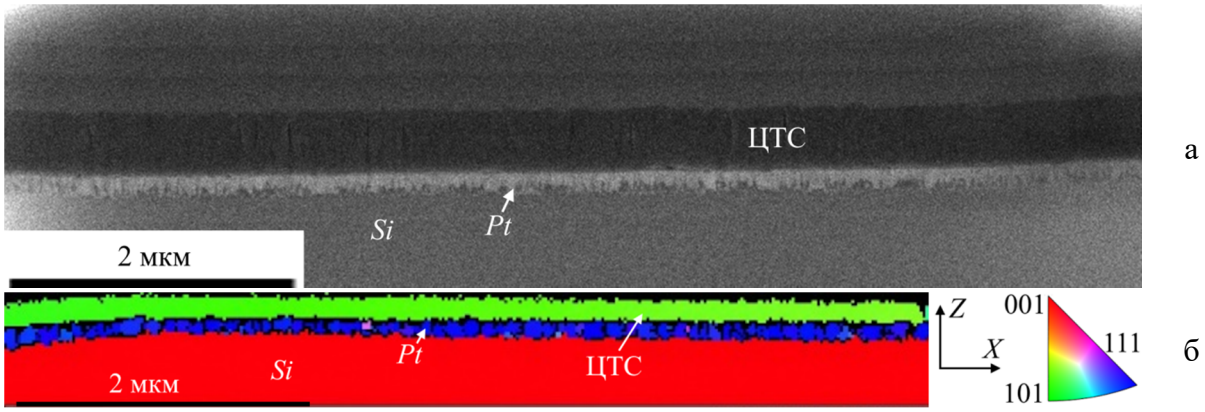


Рис. 3. Поперечный срез тонкопленочной сферолитовой структуры ЦТС (а) и ее карта кристаллографических ориентаций (б).

Для объяснения разворота кристаллической решетки при радиальном росте сферолитового островка на рис. 4 приведена качественная модель. Кристаллизация плотной перовскитовой фазы из аморфной (или промежуточной фазы пирохлора) сопровождается возникновением растягивающих сил в плоскости пленки. Это приводит к появлению (краевых) дислокаций, приводящих к частичной или полной релаксации механических напряжений, и к поступательному развороту кристаллической решетки по мере радиального роста островка. Характерная длина, на которой накапливаются механические напряжения, достигающие предела упругости (пластичности) пленки, оценивается величиной 0,5-1 мкм. Модель предполагает, что скорость разворота в пределах этого диапазона может быть достаточно высокой, а усредненная скорость разворота на большом масштабе будет значительно меньше. Она определяется глубиной релаксации механических напряжений и зависит от множества факторов, такие как характер самой кристаллической решетки, наличие дефектов и примесей, гладкость поверхности подложки (нижнего электрода) и т.д. Результаты настоящей работы позволяют считать, что

образование лучистой структуры сопровождается снижением величины растягивающих механических напряжений, воздействующих на сферолитовый островок.

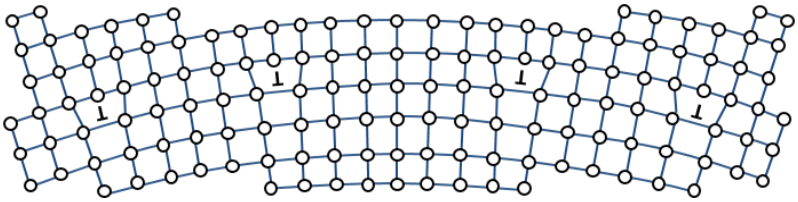


Рис. 4. Модель изгиба кристаллической решетки в диаметральном сечении сферолита.

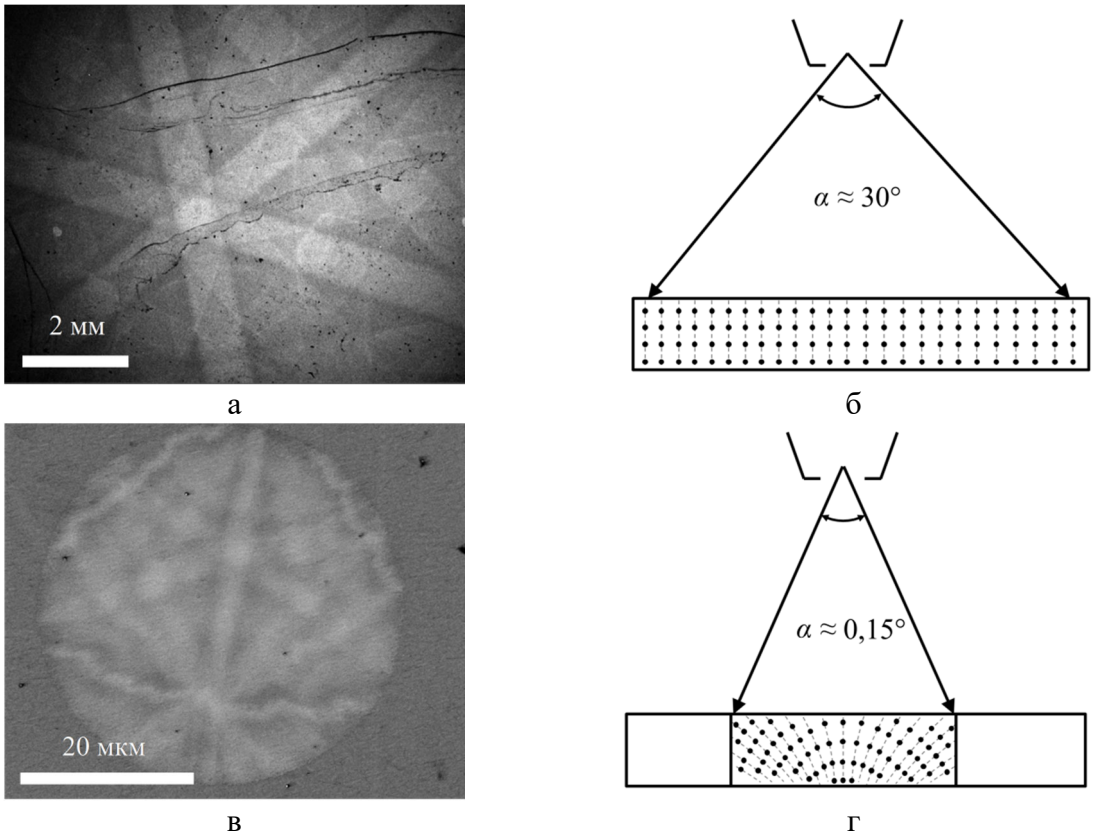


Рис. 5. Картины электронного каналирования в монокристалле кремния (а) и в сферолите тонкой пленки ЦТС (в) и схемы условий их наблюдения в растровом электронном микроскопе (б, г).

Именно наличие разворота решетки и малого масштаба объектов (порядка микрометра) обеспечивают при малом угле расходимости электронного пучка появление линий Кикучи (см. рис. 5 в, г), которые обычно наблюдаются в кристаллах макроскопического размера при сканировании электронным пучком в большом телесном угле (см. рис. 5 а, б).

В отличие от тонких *InSiO*-пленок, где были идентифицированы узел соответствующей ростовой оси пленки и его периферия с расходящимися полосами плоскостей, в пленках ЦТС панорама узлов и пересекающихся

плоскостей оказалась более информативной. На рис. 6 представлена расшифровка индексов Миллера узлов и плоскостей кристаллической перовскитовой решетки. Иными словами, наблюдение и анализ картин Кикучи каналирования позволяет идентифицировать и определять ориентацию кристаллической решетки в исследуемых сферолитах.

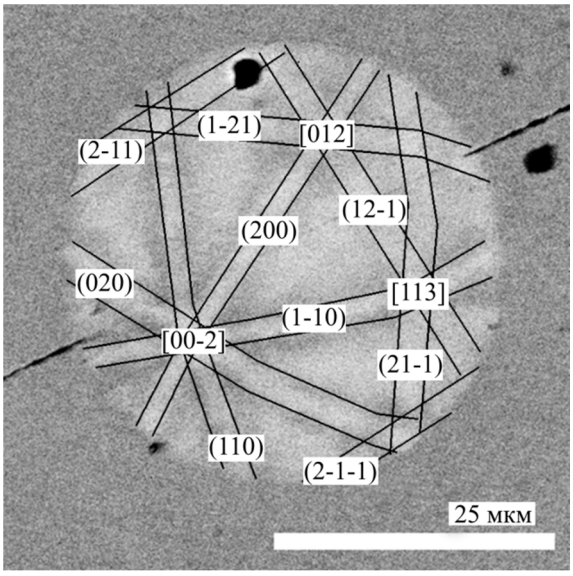


Рис. 6. Изображение картины электронного каналирования с наложенными линиями, по которым выполнена индексации положения кристаллографических плоскостей и направлений.

Следует обратить внимание на тот факт, что линии Кикучи, которые обычно наблюдаются в упорядоченной (монокристаллической) решетке, наблюдались в отдельных сферолитах, отличающихся наноблочной микроструктурой с размером кристаллических зерен ~50-200 нм. По всей видимости, в таких сферолитах образование перовскитовой нанозернистой структуры происходит не только с ориентацией вдоль определенного направления, но и с ориентационной корреляцией границ зерен в плоскости пленки. В этом случае картина дифракции электронов на такой структуре будет выглядеть в виде центров обратной решетки, характерной для монокристаллов [18]. Судя по всему, отличие радиально-лучистой структуры от Кикучи изображения и заключается в различной степени ориентационной корреляции в плоскости пленки кристаллических зерен, что может сказываться на кристаллическом или некристаллическом характере ветвления при росте кристаллических фибрил. Подобное различие может быть, в частности, связано с различием в характере текстуры платинового подслоя и величине шероховатости его поверхности, в плотности дефектов и наличии паразитных фаз. В настоящей работе достаточно четко проглядывалась связь сильной шероховатости пленки и образованием лучистой микроструктуры при

формировании пленок ЦТС на платинированной кремниевой подложке и меньшей шероховатости пленок, сформированных на платинированной подложке ситалла.

4. Заключение

Исследование микроструктуры сферолитовых островков, отличающихся радиально-лучистой и однородно деформированной структурой в тонких пленках ЦТС, с использованием методов растровой электронной микроскопии позволило получить ряд новых результатов и сделать несколько выводов. В частности, показано, что:

– разворот кристаллической решетки в перовскитовом сферолите происходит равномерно по всей толщине, а не является проявлением приповерхностных эффектов;

– скорость разворота кристаллической решетки в сферолитах с радиально-лучистой структурой приблизительно в два раза меньше, чем в сферолитах с радиально-однородным разворотом;

– скорость разворота обратно пропорциональна толщине тонкой пленки из-за релаксации механических напряжений при достижении предела упругости;

– Кикучи изображения в сферолитовых островках, состоящих из кристаллических зерен, определяются как одинаковой ростовой текстурой, так и ориентационной корреляцией зерен в плоскости пленки;

– анализ и расшифровка Кикучи линий электронного каналирования позволяет определять ориентацию кристаллической решетки в тонких пленках.

Работа поддержана внутренним грантом ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» (проект № 25 ВН).

Библиографический список:

1. **Shtukenberg, A.G.** Spherulites /A.G. Shtukenberg, Y.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112. – I. 3. – P. 1805-1838. DOI: 10.1021/cr200297f.

2. **Shtukenberg, A.G.** Growth actuated bending and twisting of single crystals /A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, A. Gujral, B. Kahr // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – V 53. – I. 3. – P. 672-699. DOI: 10.1002/anie.201301223.

3. **Kolosov, V.Yu.** Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V.Yu. Kolosov, A.R. Thö1én // Acta Materialia. – 2000. – V. 48. – I. 8. – P. 1829-1840. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.

4. **Жигалина, О.М.** Структурные особенности пленок ЦТСЛ / О.М. Жигалина, Д.Н., Хмеленин, Ю.А. Валиева и др. // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – Вып. 4. – С. 620-629. DOI: 10.1134/S0023476118040318.

5. **Lutjes, N.R.** Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films / N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart et al. / Scientific Reports. – 2021. – V. 11. – I. 1. – Art. № 14888. – 12 p. DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y.

6. **Musterman, E.J.** Curved lattices of crystals formed in glass / E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain // International Journal of Applied Glass Science. – 2022. – V. 13. – I. 3. – P. 402-419. DOI: 10.1111/ijag.16574.

7. **Sun, W.** Growth mechanism and microstructures of Cu_2O/PVP spherulites / W. Sun, W. Zhou // RSC Advances. – 2022. – V. 12. – I. 31. – P. 20022-20028. DOI: 10.1039/d2ra03302j.
8. **Елшин, А.С.** Нелинейно-оптическая диагностика поликристаллических тонких плёнок цирконата-титаната свинца / А.С. Елшин, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Д. Мишина / Письма в журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – Вып. 8. – С. 32-35. DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142.
9. **Da, B.** Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of InSiO film / B. Da, L. Cheng, X. Liu et al. / Science and Technology of Advanced Materials: Methods. – 2023. – V. 3. – I. 1. – Art. № 2230870. – 14 p. DOI: 10.1080/27660400.2023.2230870I.
10**. Elshin, A.** Nonlinear optics for crystallographic analysis in lead zirconate titanate / A. Elshin, M. Staritsyn, I. Pronin et al. / Coatings. – 2023. – V. 13. – I. 2. – Art. № 247. – 12 p. DOI: 10.3390/coatings13020247.
11. **Старицын, М.В.** Особенности микроструктуры и свойств тонких сферолитовых пленок ЦТС, сформированных двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения / М.В. Старицын, Д.А. Киселев, В.П. Пронин и др. / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 196-206. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.196.
12. **Старицын, М.В.** Микроструктура сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца / М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И Хинич и др. // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 1368-1374. DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140.
13**. Alkoy, E.M.** The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived $Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ thin films / E.M. Alkoy, S. Alkoy, T.Shiosaki // Ceramic International. – 2007. – V. 33. – I. 8. – P. 1455-1462. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.010.
14. **Старицын, М.В.** Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС / М.В. Старицын // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25. – № 4. – С. 572-580. DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/11481.
15 **Nazeer, H.** Compositional dependence of the Young's modulus and piezoelectric coefficient of (110)-oriented pulsed laser deposited PZT thin films / H. Nazeer, M.D. Nguyen, O.S. Sukas et al. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2015. – V. 24. – I. 1. – P. 166-173. DOI: 10.1109/jmems.2014.2323476.
16. **Bartolomé, J.** In-situ scanning electron microscopy and atomic force microscopy Young's modulus determination of indium oxide microrods for micromechanical resonator applications / J. Bartolomé, P. Hidalgo, D. Maestre // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – I. 16. – P. 161909-1-161909-5. DOI: 10.1063/1.4872461.
17. **Yagnamurthy, S.** Mechanical and ferroelectric behavior of PZT-based thin films / S. Yagnamurthy, I. Chasiotis, J. Lambros et al. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2011. – V. 20. – I. 6. – P. 1250-1258. DOI: 10.1109/JMEMS.2011.2167666.
18. **Афанасьев, В.П.** Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком окиси свинца / В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А, Петров и др. // Письма в журнал технической физики. – 2001. – Т. 27. – Вып. 11. – С. 56-63.

References:

1. Shtukenberg A.G., Punin Y.O., Gunn E., Kahr B. Spherulites, *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, issue 3, pp. 1805-1838. DOI: 10.1021/cr200297f.
2 Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Gujral A., Kahr B. Growth actuated bending and twisting of single crystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, issue 3, pp. 672-699. DOI: 10.1002/anie.201301223.
3. Kolosov V.Yu., Thö1én A.R. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films, *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, issue 8, pp. 1829-1840. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.
4. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N, Valieva Yu.A. et al. Structural features of PLZT films, *Crystallography Reports,* 2018, vol. 63, issue 4, pp. 620-629. DOI: 10.1134/S1063774518040314.
5. Lutjes N.R., Zhou S., Antoja-Lleonart J. et al. Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films, *Scientific Reports,* 2021, vol. 11, issue 1, art. no. 14888, 12 p. DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y.
6. Musterman E.J., Dierolf V., Jain H. Curved lattices of crystals formed in glass, *International Journal of Applied Glass Science,* 2022, vol. 13, issue 3, pp. 402-419. DOI: 10.1111/ijag.16574.
7. Sun W., Zhou W. Growth mechanism and microstructures of Cu_2O/PVP spherulites, *RSC Advances*, 2022, vol. 12, issue 31, pp. 20022-20028. DOI: 10.1039/d2ra03302j.
8. Elshin A.S., Pronin I.P., Senkevich S.V., Mishina E.D. Nonlinear optical diagnostics of thin polycrystalline lead zirconate titanate films, *Technical Physics Letters*, 2020, vol. 46, issue 4, pp. 385-388. DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142.
9. Da B., Cheng L., Liu X. et al. Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of

InSiO film, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 2023, vol. 3, issue 1, art. no. 2230870, 14 p. DOI: 10.1080/27660400.2023.2230870I.
10. Elshin A., Staritsyn M., Pronin I. et al. Nonlinear optics for crystallographic analysis in lead zirconate titanate, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 2, art. no. 247, 12 p. DOI: 10.3390/coatings13020247.
11. Staritsyn M.V., Kiselev D.A., Pronin V.P. et al. Osobennosti mikrostruktury i svojstv tonkikh sferolitovykh plenok TsTS, sformirovannykh dvukhstadijnym metodom vysokochastotnogo magnetronnogo osazhdeniya [Peculiarities of the microstructure and properties of thin spherolitic PZT films formed by a two-stage radiofrequency magnetron deposition method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 196-206. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.196.
12. Staritsyn M.V., Pronin V.P., Khinich I.I. et al. Microstructure of spherulitic lead zirconate titanate thin films, *Physics of the Solid State*, 2023, vol. 65, issue 8, pp. 1312-1318. DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140.
13. Alkoy E.M., Alkoy S., Shiosaki T. The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived $Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ thin films, *Ceramic International*, 2007, vol. 33, issue 8, pp.1455-1462. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.010.
14. Staritsyn M.V. Anomalous electron channeling in PZT thin films. *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy [Condensed Matter and Interphases]*, 2023, vol. 25, no. 4, pp. 572-580. DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/11481.
15. Nazeer H., Nguyen M.D., Sukas O.S. et al. Compositional dependence of the Young's modulus and piezoelectric coefficient of (110)-oriented pulsed laser deposited PZT thin films, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2015, vol. 24, issue 1, pp. 166-173. DOI: 10.1109/jmems.2014.2323476.
16. Bartolomé J., Hidalgo P., Maestre D. In-situ scanning electron microscopy and atomic force microscopy Young's modulus determination of indium oxide microrods for micromechanical resonator applications, *Applied Physics Letters,* 2014, vol. 104, issue 16, pp. 161909-1-161909-5DOI: 10.1063/1.4872461.
17. Yagnamurthy S., Chasiotis I., Lambros J. et al. Mechanical and ferroelectric behavior of PZT-based thin films, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2011, vol. 20, issue 6, pp. 1250-1258. DOI: 10.1109/JMEMS.2011.2167666.
18. Afanasjev V.P., Mosina G.N., Petrov A.A. et al. Specific properties of the PZT-based thin-film capacitor structures with excess lead oxide, *Technical Physics Letters,* 2001, vol. 27, issue 6, pp. 467-469. DOI: 10.1134/1.1383827.

Original paper

Effect of electron channeling in the crystal lattice of radiant spherulites

M.V. Staritsyn[1], V.P. Pronin[2], I.I. Khinich[2], A.N. Krushelnitsky[2], S.V. Senkevich[2,3], E.Yu. Kaptelov[3], I.P. Pronin[3]

[1]NRC «Kurchatov institute» – CRISM «Prometey», Saint Petersburg, Russia
[2]Herzen University, Saint Petersburg, Russia
[3]Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.289

Abstract: The paper presents the results of the microstructure study of spherulitic islands in thin films of lead zirconate titanate, characterized by either a non-uniform radial rotation of the crystal lattice (radiant microstructure) or a uniform rotation, which allows one to detect Kikuchi lines of electron channeling. Thin lead zirconate titanate films were obtained by a two-stage method of radio-frequency magnetron sputtering of a ceramic target: deposition onto a «cold» platinized silicon and glassceram substrates, followed by high-temperature annealing to obtain islands of the perovskite phase surrounded by a matrix of the low-temperature pyrochlore phase. To study the cross section, a lamella was prepared, the study of the microstructure of which showed that the rotation of the crystal lattice in the perovskite spherulite occurs uniformly throughout the entire thickness, and it is not a manifestation of some near-surface effects. It was found that the rate of rotation of the crystal lattice in spherulites with a radial-radiant structure is approximately two times less than in spherulites with a radially uniform rotation; a model of translational rotation of the crystal lattice with the formation of dislocations and partial relaxation of mechanical stresses is proposed; it is assumed that the lattice rotation velocity is limited by the elasticity limit of the thin film. It is assumed that the Kikuchi image in spherulitic islands consisting of crystalline grains is determined by both the identical growth texture and the orientational correlation of the grains in the plane of the film; an analysis and interpretation of

Kikuchi electron channeling lines has been carried out, which makes it possible to determine the orientation of the crystal lattice planes and growth axes in thin films.
Keywords: thin films of lead zirconate titanate, spherulites, radially-radiant microstructure, electron Kikuchi channeling.

Старицын Михаил Владимирович – инженер 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»
Пронин Владимир Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической физики и астрономии, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»
Хинич Иосиф Исаакович – д.п.н., доцент, профессор кафедры физической электроники, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»
Крушельницкий Артемий Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры методики обучения физике, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»
Сенкевич Станислав Викторович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»
Каптелов Евгений Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
Пронин Игорь Петрович – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Mikhail V. Staritsyn – Engineer, NRC «Kurchatov institute» – CRISM «Prometey»
Vladimir P. Pronin – Dr. Sc., Docent, Professor, Department of Theoretical Physics and Astronomy, Herzen University
Iosef I. Khinich – Dr. Sc., Docent, Professor, Department of Physical Electronics, Herzen University
Artemy N. Krushelnitsky – Ph. D., Docent, Department of Methods of Teaching Physics, Herzen University
Stanislav V. Senkevich – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute, Researcher, Herzen University
Evgeny Y. Kaptelov – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute
Igor P. Pronin – Dr. Sc., Senior Researcher, Leading Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 01.08.2024; после рецензирования/revised: 27.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.

УДК 34.882.4.536.361 *Краткое сообщение*

Кластеры в структуре нестехиометрических кристаллов ниобата лития

Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
n.tepliakova@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.301

Аннотация: Обсуждаются основные причины появления в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития «лишней» линии с частотой 737 см$^{-1}$: наличие кластеров (микроструктур), строение которых отличается от строения кристаллической матрицы; наличие микровключений примесных фаз других ниобатов лития ($LiNb_3O_8$ and Li_3NbO_4); сильный ангармонизм некоторых фундаментальных колебаний спектра комбинационного рассеяния света, приводящий к появлению «лишних» линий. Показано, что появление линии с частотой 737 см$^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния света нельзя однозначно связать с существованием в структуре легированных кристаллов областей с пониженной симметрией, появляющихся в результате неравномерного вхождения примеси в кристалл, а также с проявлением фоторефрактивного эффекта. Результаты исследования особенностей дефектной структуры, величины стехиометрии, оптической однородности и фоторефрактивного эффекта подтверждают связь линии с частотой 737 см$^{-1}$ с наличием дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла ниобата лития.

Ключевые слова: ниобат лития, кристалл, дефекты, кластеры, спектроскопия комбинационного рассеяния света, ангармонизм фундаментальных колебаний, лишние линии.

Кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) широко используются в биомедицине, голографии, в системах обработки информации, для генерации терагерцового излучения и других направлениях благодаря своим превосходным электрооптическим, акустооптическим и нелинейно-оптическим свойствам [1-4]. В спектре комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллов $LiNbO_3$ кроме линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, экспериментально наблюдаются так называемые «лишние» линии [5-10]. Эти линии имеют интенсивность почти на два порядка меньшую, чем интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, их количество зависит от состава кристалла. Интерпретация «лишних» линий затруднена и интенсивно дискутируется в литературе [5-10]. В данной работе исследовано проявление «лишней» линии с частотой 737 см$^{-1}$ в спектрах КРС в геометрии $Z(YY)\bar{Z}$ и ее связь с дефектной структурой кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса. Изучение дефектной структуры кристаллов ниобата лития является одной из основных задач,

© Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, 2024

поскольку именно внутренние дефекты принимают непосредственное участие в формировании свойств кристалла $LiNbO_3$.

Объектами исследования являлись монокристаллы ниобата лития разного состава: беспримесные кристаллы конгруэнтного и стехиометрического состава, а также легированные цинком в концентрации до и после порогового значения. Выращивание кристаллов $LiNbO_3$ производилось в ИХТРЭМС КНЦ РАН методом Чохральского по единой технологии [1].

На рис. 1 представлены спектры КРС в видимой области в геометрии рассеяния 180° кристаллов ниобата лития разного состава. Линия 737 см$^{-1}$ присутствует в спектре КРС кристаллов конгруэнтного состава, а также легированные цинком в концентрации до и после порогового значения, конгруэнтного и стехиометрического состава, а также легированные цинком в концентрации до и после порогового значения ($LiNbO_3:Zn$ (0,03 мас.%) и $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%)). Отличие структуры конгруэнтного кристалла от стехиометрического ($Li/Nb = 1$) обусловливают дефекты Nb_{Li} (избыточные атомы Nb, локализующиеся в позициях Li) [1]. Дефекты Nb_{Li} являются глубокими электронными ловушками, определяющими фоторефрактивные свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития [1]. Кроме того, от состояния дефектности структуры кристалла $LiNbO_3$, стехиометрии и наличия легирующих добавок зависят многие физические свойства: величина коэрцитивного поля, положение фундаментального края оптического поглощения, стойкость к повреждению оптическим излучением и др. Структура слаболегированных кристаллов близка к структуре конгруэнтного кристалла. Некоторые свойства сильнолегированных, например, магнием или цинком кристаллов ниобата лития, когда концентрация легирующего элемента близка к пороговому значению, смещаются к свойствам кристаллов стехиометрического состава, т.е. определяются отношением Li/Nb [1]. Согласно данным полнопрофильного рентгеноструктурного анализа [1], структура кристалла $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%) отличается отсутствием структурных дефектов Nb_{Li}.

Причин проявления «лишней» линии 737 см$^{-1}$ в спектре КРС нестехиометрических (номинально чистых и легированных) кристаллов $LiNbO_3$ может быть несколько. Прежде всего, это ошибки поляризационных измерений и эффект фоторефракции [1]. Однако, линия 737 см$^{-1}$ присутствует в спектрах разных кристаллов, в разных геометриях рассеяния, не только в видимой области, но и в ближней ИК-области [9], когда в спектре КРС отсутствуют изменения, вызванные эффектом

фоторефракции. Сильнолегированные цинком кристаллы ниобата лития характеризуются отсутствием фоторефрактивного эффекта [3].

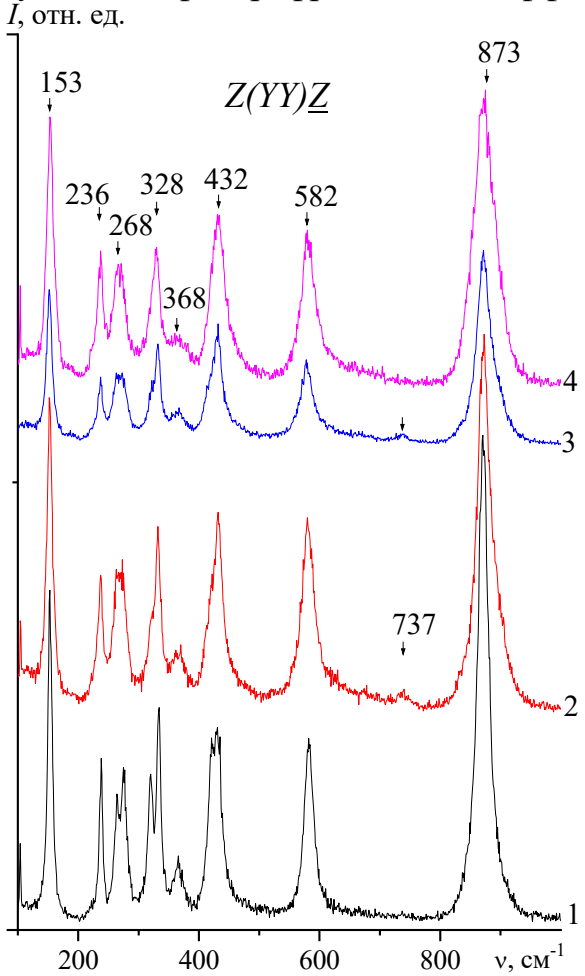


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов ниобата лития разного состава: 1 – $LiNbO_{3steh}$; 2 – $LiNbO_{3congr}$; 3 – $LiNbO_3:Zn$ (0,03 мас.%); 4 – $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%).

Еще одной причиной проявления «лишних» линий в спектре КРС может быть наличие фаз других ниобатов лития в виде микроструктур, особенно в сильно легированных кристаллах. Однако ни одна из возможных фаз других ниобатов лития ($LiNb_3O_8$ или Li_3NbO_4), которые могут выпадать при кристаллизации метаниобата лития $LiNbO_3$ [1], не имеет в своем спектре КРС линий с частотой близкой к частоте 737 см$^{-1}$ [9], к тому же эта линия наблюдается в спектре конгруэнтного кристалла и отсутствует в спектре сильнолегированного цинком кристалла ниобата лития, см. рис. 1.

Также нельзя однозначно связать наличие линии 737 см$^{-1}$ с существованием в структуре исследованных кристаллов областей с пониженной симметрией, появляющихся в результате неравномерного вхождения примеси в кристалл, особенно при значительных концентрациях легирующих катионов. Структура сильнолегированного

кристалла $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%), в спектре КРС которого не наблюдалось линии 737 см$^{-1}$, по результатам лазерной коноскопии оптически неоднородна, а структура кристаллов конгруэнтного состава и слаболегированного $LiNbO_3:Zn$ (0,03 мас.%), в спектре КРС которых наблюдалась линии 737 см$^{-1}$, – оптически однородна [1].

В работе [10] сделано предположение о связи линии с частотой 737 см$^{-1}$ с дефектом Nb_{Li}, который в структуре кристалла ниобата лития образует локальную ильменитоподобную укладку. Хаотические нарушения дефектами Nb_{Li} идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси могут приводить к дефазировке колебаний в кристалле [1, 9]. При этом соответствующие атомы каждой элементарной ячейки кристалла перестают колебаться в фазе. Затухание приводит к уширению линий в спектре вследствие нарушений условий интерференции излучения в кристалле в процессе рассеяния.

При более высоких концентрациях в структуре хаотически расположенных дефектов Nb_{Li} зона Бриллюэна «раскрывается» и наблюдению в спектре КРС с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора [1, 9]. Учитывая малую дисперсию оптических ветвей [1, 9], это может привести к возникновению в спектре достаточно узких дополнительных («лишних») линий, в том числе линии 737 см$^{-1}$, не предусмотренных правилами отбора для данной пространственной группы кристалла. Также можно предположить, что наличие линии 737 см$^{-1}$ может быть связано с существованием в катионной подрешетке кристалла сверхструктурной подрешетки кластерных дефектов, строение которых зависит от изменения упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. Как показывают расчеты, кластеры в структуре ниобата лития формируются вблизи собственных дефектов Nb_{Li} и образуют упорядоченные подрешетки размерами в несколько периодов трансляций [1], т.е. соответствуют наноразмерным объектам.

Таким образом, так как линия 737 см$^{-1}$ отсутствует в спектре КРС стехиометрического кристалла и сильнолегированного кристалла $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%), и присутствует в спектре конгруэнтного и кристалла $LiNbO_3:Zn$ (0,03 мас.%), возможно связать появление этой линии в спектре КРС с наличием в структуре нестехиометрических кристаллов антиструктурного дефекта Nb_{Li}, как и предполагалось в работе [10]. Разную интенсивность этой линии в спектрах разных кристаллов (см. рис.

1) можно объяснить разным содержанием дефекта Nb_{Li} в структуре исследованных кристаллов.

Библиографический список:

1. **Сидоров, Н.В.** Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. – М.: РАН, 2019. – 350 с.
2. **Ефремов, И.Н.** Исследование акустических, оптических и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития, легированных цинком в области концентраций 5,38-9,0 мол.% Zn / И.Н. Ефремов, С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 85-97. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.085.
3. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
4. **Bouhari, E.** Semi-experimental determination of the linear clamped electro-optical coefficients of polar crystals from vibrational spectroscopic data / E. Bouhari, B. Mohamadou, P. Bourson // Crystals. – 2022. – V. 12. – I. 1. – Art. № 52. – 13 p. DOI: 10.3390/cryst12010052.
5. **Горелик, В.С.** Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития / В.С. Горелик, П.П. Свербиль // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1190- 1197. DOI: 10.7868/S0002337X15100073.
6. **Sanna, S.** Raman scattering effi-ciency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals. / S. Sanna, S. Neufeld, M. Rüsing et al. // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – I. 22. – P. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
7. **Fontana, M.D.** Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M.D. Fontana, P. Bourson // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040602-1-04062-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
8. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // Applied Physics Reviews. – 2015. –V. 2. – I. 4. –P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
9. **Сидоров, Н.В.** Фононные спектры монокристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников; под ред. В.Т. Калинникова. – Изд-во КНЦ РАН: Апатиты, 2012. – 215 с.
10. **Kong, Y.** Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra. / Y. Kong, J. Xu, X. Chen et al. // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 87. – I. 9. – P. 4410-4414. DOI: 10.1063/1.373085.

References:

1. Sidorov N.V., Pikoul O.Y., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. *Lazernaya konoskopiya i fotoindutsirovannoe rasseyanie sveta v issledovaniyakh svojstv nelinejno-opticheskogo kristalla niobata litiya* [Laser conoscopy and photoinduced light scattering in studies of the properties of a nonlinear optical single crystal of lithium niobate]. Moscow, RAS Publ., 2019, 350 p. (In Russian).
2. Efremov I.N., Masloboeva S.M., Biryukova I.V. et al. Issledovanie akusticheskikh, opticheskikh i fotorefraktivnykh svojstv monokristallov niobata litiya, legirovannykh tsinkom v oblasti kontsentratsij 5,38-9,0 mol.% Zn [Investigation of acoustic, optical and photorefractive properties of multicrystals of lithium niobate doped with zinc in the area of concentrations of 5,38-9,0 mol.% Zn], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 85-97. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.085.
3. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
4. Bouhari E., Mohamadou B., Bourson P. Semi-experimental determination of the linear clamped electro-optical coefficients of polar crystals from vibrational spectroscopic data, *Crystals*, 2022, vol. 12, issue 1, art. no. 52, 13 p. DOI: 10.3390/cryst12010052.
5. Gorelik V.S., Sverbil' P.P. Raman scattering by longitudinal and transverse optical vibrations in lithium niobate single crystals], *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, issue 11, pp. 1104-1110, DOI: 10.1134/S0020168515100076.
6. Sanna S., Neufeld S., Rüsing M. et al. Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals, *Physical Review B*, 2015, vol. 91, issue 22, pp. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.

7. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040602-1-04062-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
8. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
9. Sidorov N.V., Mavrin B.N., Chufyrev P.G., Palatnikov M. N. *Fononnye spektry monokristallov niobata litiya* [Phonon spectra of lithium niobate single crystals], ed. V.T. Kalinnikov. Apatity, KSC RAS Publ., 2012, 215 p. (In Russian).
10. Kong Y., Xu J., Chen X. et al. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra, *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, issue 9, pp. 4410-4414. DOI: 10.1063/1.373085.

Short Communication

Clusters in the structure of non-stochiometric lithium niobate crystals

N.A. Teplyakova, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.301

Abstract: This work examines the main reasons for the appearance of an «extra» band with a frequency of ~737 cm^{-1} in the Raman spectra of lithium niobate crystals. The following stand out among the reasons: the presence of clusters (microstructures); the presence of microinclusions of impurity phases of other lithium niobates ($LiNb_3O_8$ and Li_3NbO_4); strong anharmonicity of some fundamental vibrations of the Raman spectrum. The structure of clusters differs from the structure of the crystalline matrix. It has been shown that the appearance of a line with a frequency of ~737 cm^{-1} in the Raman spectrum cannot be unambiguously associated with the existence of regions with reduced symmetry in the structure of doped crystals. These regions are the result of uneven incorporation of dopants into the crystal. The existence of these areas is also not explained in terms of the photorefractive effect. The results of studying the features of the defect structure, stoichiometry, optical uniformity and photorefractive effect confirm a correlation between the band with a frequency of ~737 cm^{-1} and Nb_{Li} defects in the structure of the lithium niobate crystal.

Keywords: lithium niobate, crystal, defects, clusters, Raman spectroscopy, anharmonicity of fundamental vibrations, «extra» lines.

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник сектора колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего сектором колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего лабораторией материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Senior Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»
Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of the Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»
Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and as Head of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 29.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.

УДК: 537.9 *Оригинальная статья*

Магниторезистивность композитов LSMO/(Cu_2O, Ag)

А.А. Утоплов[1], Н.В. Пруцакова[2], А.Г. Рудская[1], А.В. Назаренко[3], М.В. Белокобыльский[1], Ю.В. Кабиров[1]

[1]ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
344006, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
[2]ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»
344000, Россия, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1
[3]ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»
344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
shpilevay@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.307

Аннотация: Синтезированы и исследованы электрические, структурные и магниторезистивные свойства керамических композитов с различным массовым соотношением компонентов: $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$, ($x$ = 0,17; 0,22; 0,33; 0,43; 0,48; 0,53; 0,58; 0,63; 0,68; 0,72; 0,77; 0,82; 0,86; 0,91; 0,99), а также $Ag_y/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-y}$, ($y$ = 0; 0,02; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,25; 0,50). Синтез композитов с оксидами меди проведен по оригинальной технологии приготовления образцов с использованием дисперсной меди и заранее приготовленного ферромагнитного оксида со структурой перовскита манганита $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ с отжигом при 1000-1050°С. Прессованные смеси с содержанием меди менее 45% массовых отжигались при температуре 1050°С. При более высоких содержаниях меди отжиг выполнен при 1000°С. Составы с наночастицами серебра приготовлены методом восстановления из нитрата серебра. Показано, что в синтезированных композитных составах с массовым соотношением компонентов $(Cu_2O+CuO)_{0,43}/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$ наблюдаются наивысшие значения магниторезистивности порядка 7% в постоянном магнитном поле 14 кЭ при комнатной температуре. При этом максимум магниторезистивности коррелирует с особой областью изменения зависимости электрического сопротивления от соотношения компонентов в этих составах. В составе $Ag_{0,08}/(LSMO)_{0,92}$ значения магниторезистивности достигают 5,5%.

Ключевые слова: керамические композиты, магниторезистивность, манганит лантана-стронция, оксиды меди, наночастицы серебра, перколяция.

1. Введение

Научный и технический прогресс во многом связан с созданием новых неупорядоченных материалов, в которых ярко проявляются определенные физические свойства. К таким материалам можно отнести многослойные конструкции ферромагнетик/неферромагнетик, в которых проявляется гигантское магнитосопротивление (ГМС) [1, 2]. Создание этих материалов привело к качественным изменениям устройств магнитной записи информации. В таких конструкциях электроны туннелируют через наноразмерный барьер, спейсер, находящийся между ферромагнитными слоями. Прозрачность такого барьера выше во внешнем магнитном поле, чем при его отсутствии. Это приводит к уменьшению электрического сопротивления в постоянном магнитном поле – к эффекту туннельного

© А.А. Утоплов, Н.В. Пруцакова, А.Г. Рудская, А.В. Назаренко, М.В. Белокобыльский, Ю.В. Кабиров, 2024

магнитосопротивления или магниторезистивности (ТМС или ТМР). Подобные явления спин-зависимого туннелирования существуют и в керамических составах вблизи порога перколяции и также описываются моделью Слончевски [3, 4]. Объемные керамические материалы ферромагнетик/неферромагнетик могут иметь в своем составе не только d-металлы, но и манганит в ферромагнитной фазе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ($LSMO$) в сочетании со вторым компонентом, прослойкой, что позволяет формировать сетку туннельных магнитных контактов (ТМК) [5]. В качестве второго, неферромагнитного компонента могут быть использованы неорганические или органические соединения [6, 7]. Следует отметить заметное влияние на чувствительность и на величину магниторезистивности композитных материалов таких факторов технологического процесса синтеза композитов, как температура, время синтеза, начальное давление перед синтезом образца и других. Большим преимуществом синтеза композитов с $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ является стабильность этого оксида, высокая спиновая поляризация носителей заряда и достаточно высокая температура Кюри, 360 K [8, 9].

В научной литературе данные по магниторезистивности керамики на основе $LSMO$ со вторым компонентом в виде наночастиц металла, или полупроводника типа оксида меди (I) и меди (II), Cu_2O и CuO достаточно редки и магниторезистивные свойства исследуют при температурах ниже комнатной, обычно исследователи изучают свойства твердого раствора с внедренными металлами [10, 11]. Целью нашей работы было создание новых керамических составов по оригинальной технологии и исследование их магниторезистивности. Также представляет интерес применение неферромагнитных наночастиц благородных металлов, таких как серебро, в качестве второго компонента, влияющего на спин-зависимое туннелирование между гранулами манганита.

2. Методика эксперимента и описание результатов

В нашей работе для уменьшения возможности внедрения атомов металлов в кристаллическую структуру $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ при синтезе всех композитных составов использован заранее приготовленный манганит $LSMO$. Перовскит $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ был синтезирован из стехиометрической смеси оксидов La_2O_3, $SrCO_3$, Mn_2O_3 при температуре 1150°C в течение четырех часов. Далее, были составлены смеси порошковой меди типа ПМС-1 с размером частиц 100 мкм и синтезированного $LSMO$ с различным соотношением компонентов. Гомогенизированные смеси $Cu/LSMO$ после прессования под давлением 300 МПа отжигались при температуре 1050°C до концентрации меди 45% массовых, а остальные при 1000°C (из-за

плавления дисперсной меди) в течение трех часов в атмосфере. После синтеза образцы представляли собой керамику с различным соотношением суммы оксидов Cu_2O+CuO с преобладанием Cu_2O и манганита: $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$ (x= 0,17; 0,22; 0,33; 0,43; 0,48; 0,53; 0,58; 0,63; 0,68; 0,72; 0,77; 0,82; 0,86; 0,91; 0,99). Образцы имели форму цилиндров с диаметром 10 мм, толщиной 2 мм. Технология приготовления плотной керамики указанных составов отработана на более чем ста образцах. Относительная плотность композитов составила 0,8 по сравнению с расчетной. Все образцы с оксидами меди имеют p-тип проводимости.

Образцы с наночастицами серебра $Ag_y/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-y}$ (y = 0; 0,02; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,25; 0,50) приготовлены методом восстановления серебра из $AgNO_3$ при температуре 550°C на заранее приготовленном составе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ и последующем прессовании под давлением 300 МПа аналогично методикам работы [12] и частично [13].

Рентгенофазовый и структурный анализ синтезированных композитов проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α-излучения. Элементный состав контролировался при помощи рентгенофлуоресцентного анализа на Bruker M4 Tornado. Электронно-микроскопические снимки сколов образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 в ЦКП ЮНЦ РАН. Электроды на композиты нанесены методом восстановления серебра из нитрата серебра $AgNO_3$ при 550°C. Магниторезистивные свойства композитов исследованы в постоянном магнитном поле в интервале от 0 до 14 кЭ.

Экспериментальные исследования показали, что после синтеза в течение трех часов в атмосфере при температуре 1050°C составов $Cu/LSMO$ с различным соотношением исходных компонентов происходит полное окисление меди и формирование матрицы для частиц $LSMO$. Однако образцы, содержащие более 45% меди, полностью расплавлялись, что приводило к невозможности изучения их магниторезистивности. Поэтому для составов с содержанием меди выше 45% температура была снижена до 1000°C. Рентгеновская дифракция приготовленных образцов показала наличие в них двух оксидов меди Cu_2O и CuO, а также манганита $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, фрагмент рентгенограммы лучшего по магниторезистивности из композитов приведен на рис. 1. Рентгенограммы обработаны с помощью полнопрофильного метода Ритвельда. Профильный R-фактор R_p не превышал 6%. Точность измерения параметров ячейки составляла ±0,0005 Å. Согласно рентгеноструктурным данным параметры ячейки

LSMO во всех составах сохраняются с точностью до 0,01 Å, что свидетельствует об отсутствии внедрения значительного количества атомов меди в кристаллическую структуру манганита. Средний размер областей совершенства рассчитан по формуле Селякова-Шеррера [14]:

$$D = \lambda / (\beta \cos\theta), \quad (1)$$

где λ – длина волны падающего излучения, β – полуширина дифракционного отражения, θ – угол дифракции.

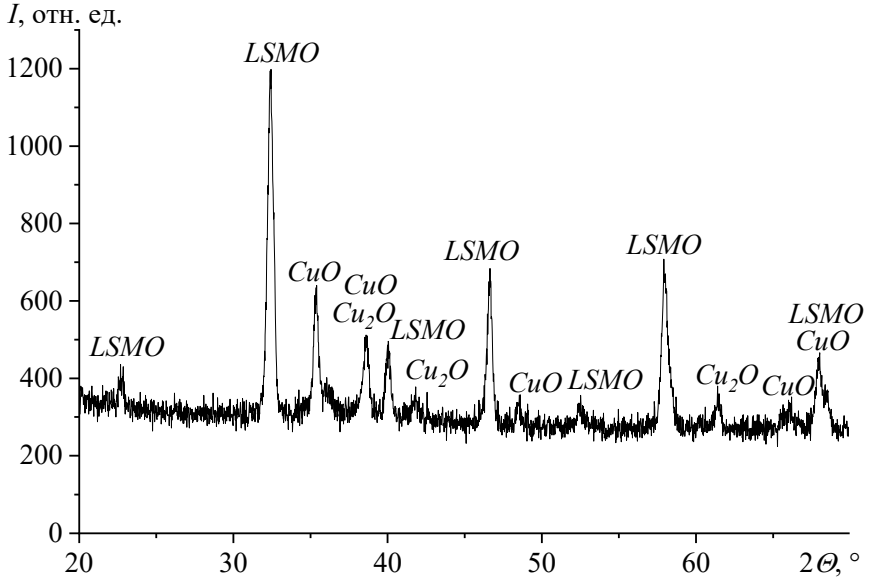


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы композита $(Cu_2O + CuO)_{0,43} / (La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$.

Особое внимание уделено составам вблизи начального содержания меди 40% массовых, так как приготовленные образцы с таким составом показали наилучшие значения магниторезистивности – $(Cu_2O + CuO)_{0,43} / (La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$. В Таблице 1 представлены характеристики атомной структуры, фазовый состав приготовленных композитов: группа симметрии фазы, параметры ячейки, ее объем V, полуширина указанного дифракционного отражения β на половине его высоты с углом дифракции 2θ, а также размеры областей когерентного рассеяния D. Содержание оксидов меди после синтеза определено с помощью рентгендифракционного анализа и согласуется с пересчетом массового содержания меди в оксиды. При этом массовая доля оксидов меди в композитах увеличивается по сравнению с содержанием меди до синтеза.

Следует отметить, что для образца $(Cu_2O + CuO)_{0,43} / (La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$ наблюдается наименьшее среднее значение областей когерентного рассеяния – 16,0 нм для компонента Cu_2O в составе указанного образца. Согласно мозаичной теории кристаллитов, такой факт свидетельствует о высокой дефектности соединения, в данном случае – оксида меди Cu_2O [14]. Изображение характерной микроструктуры композитных образцов

показано на примере состава $(Cu_2O+CuO)_{0,43}/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$ на рис. 2.

Таблица 1. Структурные данные соединений исходного оксида $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ и сформировавшихся основных компонентов составов после синтеза. В таблице указано начальное массовое содержание порошковой меди ПМС-1 и манганита $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$.

Начальный состав	Фазы после синтеза	Группа симметрии	*a*, Å	*c*, Å	*b*, Å	*V*, Å^3	*hkl*	2*θ*, °	*β*, °	*D*, нм
LSMO	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,5043	13,3506		350	024	46,63	0,40	24
Cu	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2972			79	111	36,17	0,34	27
	CuO	$C2/c$	4,6492	3,4139	5,1450	80,5	111	38,56	0,18	52
15%*Cu* / 85%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4956	13,3591		349	024	46,70	0,36	27
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2710			75	111	36,40	0,40	23
	CuO	$C2/c$	4,6898	3,4227	5,1625	81,7	111	38,63	0,44	21
40%*Cu* / 60%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4909	13,3487		349	024	46,62	0,41	23
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2909			79	111	36,15	0,58	16
	CuO	$C2/c$	4,6861	3,4149	5,1260	80,9	111	38,63	0,36	26
45%*Cu* / 55%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4911	13,3489		356	024	46,62	0,40	24
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2810			78,4	111	36,12	0,51	19
	CuO	$C2/c$	4,6868	3,4150	5,1460	80	111	38,63	0,44	21
50%*Cu* / 50%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4919	13,3828		350	024	46,45	0,35	28
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2726			78	111	36,25	0,42	22
55%*Cu* / 45%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4856	13,3351		348	024	46,62	0,80	12
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2613			77	111	36,19	0,42	220
60%*Cu* / 40%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4947	13,3483		349	024	46,63	0,49	20
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2860			78	111	36,12	0,56	17
65%*Cu* / 35%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,5011	13,3568		350	024	46,65	0,33	29
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2757			78	111	36,18	0,44	21
70%*Cu* / 30%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4955	13,3524		349	024	46,70	0,32	30
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2717			78	111	36,22	0,33	28
75%*Cu* / 25%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,5026	13,3623		350	024	46,62	0,41	23
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2792			78	111	36,25	0,27	34
80%*Cu* / 20%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,5030	13,3544		350	024	46,64	0,44	22
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2931			79	111	36,17	0,3	31
85%*Cu* / 15%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,4925	13,3590		349	024	46,64	0,33	29
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2653			77,6	111	36,28	0,36	26
90%*Cu* / 10%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	5,5125	13,3691		352	024	–	–	–
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2816			78,5	111	36,31	0,24	39
95%*Cu* / 5%*LSMO*	*LSMO*	$R\bar{3}c$	–	–		–	–	–	–	–
	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	4,2730			78	111	36,39	0,2	46

Наши эксперименты с использованием готовых оксидов меди Cu_2O и *CuO* при изготовлении композитов соответствующего состава показали, что такая керамика в лучшем случае проявляет низкие значения магниторезистивности, около 2%.

Отметим, что кристаллиты манганита *LSMO* имеют средний размер порядка 8 мкм и размещены в матрице из гораздо более крупных частиц оксидов меди, около 50 мкм. Невысокая пористость композитов порядка 15-20%, вероятно, связана с технологией приготовления образцов с дисперсной медью.

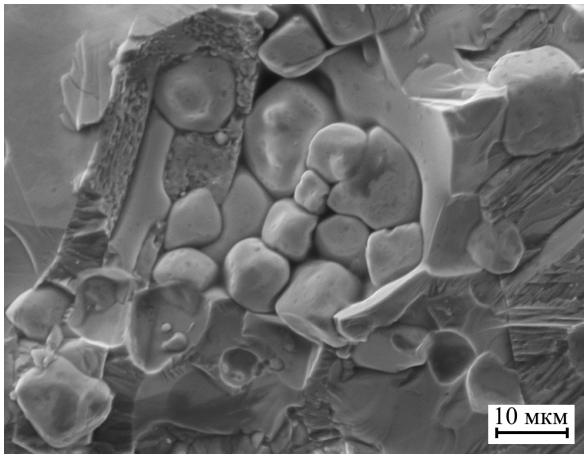


Рис. 2. SEM-изображение скола образца $(Cu_2O + CuO)_{0,43} / (La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$.

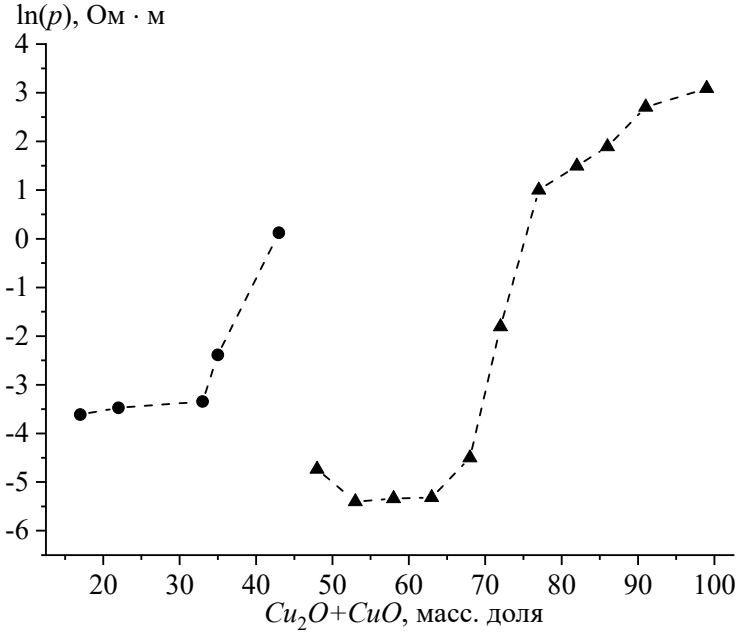


Рис. 3. Удельное сопротивление образцов $(Cu_2O + CuO) / LSMO$ в зависимости от массовой доли оксидов меди. Здесь: ● – синтез образцов при температуре 1050°C, ▲ – синтез при температуре 1000°C.

Зависимость удельного сопротивления приготовленных композитов показана на рис. 3. Температура синтеза композитов подобрана экспериментально с целью приготовления плотной керамики, пригодной для исследований и практического применения. При более высоких температурах для данных составов происходило полное расплавление, а при более низких – неполный переход меди в оксиды. Следует отметить, что локальный максимум удельного сопротивления для состава

$(Cu_2O+CuO)_{0,43}/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$ коррелирует с максимумом магниторезистивности.

Магниторезистивность МР композитов рассчитывалась по формуле:

$$MP = \Delta R / R(H), \quad (2)$$

где $\Delta R = R(H) - R(0)$, $R(H)$ – сопротивление образца в постоянном магнитном поле, $R(0)$ – сопротивление образца без постоянного магнитного поля. Максимум значения магниторезистивности композитов $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$ в зависимости от содержания оксидов меди достигается при $x = 0{,}43$ и имеет значение порядка 7% (см. рис. 4).

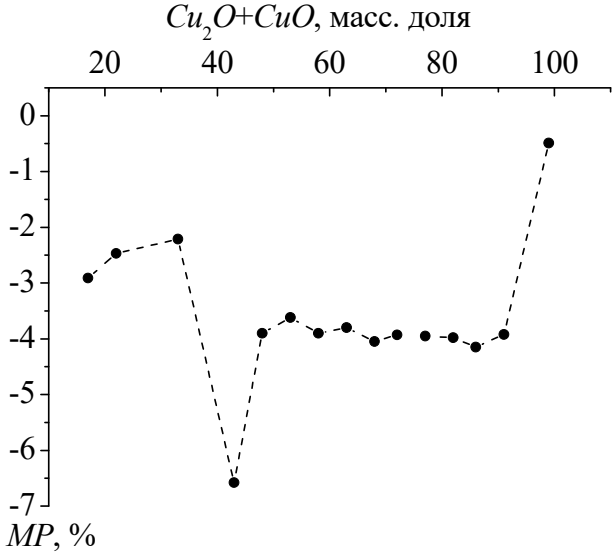


Рис. 4. Зависимость магниторезистивности образцов $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$ от доли оксидов меди. Приведены усредненные значения МР нескольких образцов для каждого соотношения содержания оксидов меди и манганита.

На рис. 5 показаны зависимости магниторезистивности ряда образцов от напряженности постоянного магнитного поля. При комнатной температуре зависимости имеют линейный характер. Точность измерений напряженности магнитного поля и расчета магниторезистивности соответствует размеру знака на рисунке. Отметим, что оксид Cu_2O авторы работ [15, 16] отмечают как хороший спейсер для спинового транспорта, причем длина спиновой корреляции достигают 40 нм. Отметим, что оксиды меди Cu_2O и CuO в чистом виде не являются ферромагнитными. Однако оксид Cu_2O проявляет ферромагнитные свойства при возникновении в нем дефектов или допировании [17]. Такие свойства межгранульной матрицы для $LSMO$, вероятно, приводят к возможности спинового транспорта носителей заряда в постоянном магнитном поле между частицами $LSMO$. Это подтверждается тем, что магниторезистивные свойства составов $(Cu_2O+CuO)/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)$ не исчезают даже при очень

высоких концентрациях оксида меди Cu_2O (90% и даже 99%, см. рис. 4).

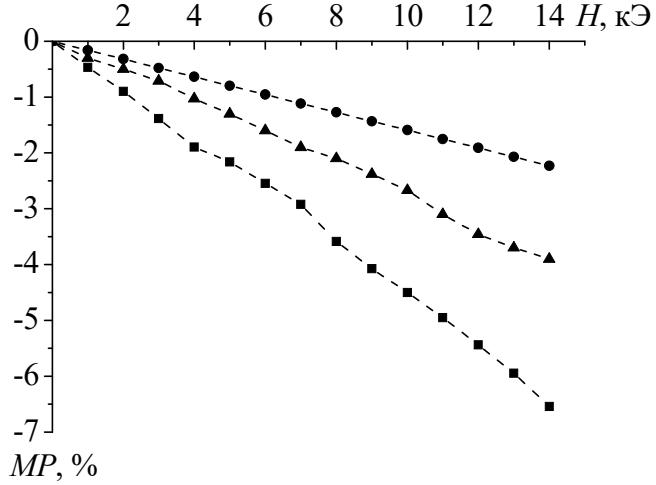


Рис. 5. Зависимость магниторезистивности от напряженности постоянного магнитного поля для образцов $(Cu_2O + CuO)_x / (La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$: ● – x = 0,22; ■ – x = 0,43; ▲ – x = 0,63.

С целью исследования связи магниторезистивности составов $Ag_y(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-y}$ (y = 0; 0,02; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,25; 0,50) с характером поведения электрического сопротивления от доли серебра были проведено изучение удельного сопротивления указанных составов, данные приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Характеристики образцов Ag / $LSMO$, где y – массовая доля серебра, ρ – удельное сопротивление композита, D – средний размер области совершенства (по Шерреру).

Доля серебра, y	MP, %	ρ, Ом*м	D, Ag, нм	D, $LSMO$, нм
0	-2,00	0,0045	–	25,5
0,02	-2,00	0,0038	24,5	26,7
0,06	-2,50	0,0032	23,0	24,0
0,08	-5,50	0,0031	29,3	21,3
0,10	-1,90	0,0023	31,0	22,1
0,12	-1,56	0,0007	34,0	23,2
0,25	-0,10	0,0004	36,1	25,6
0,50	0	0,0002	38,2	22,5

С увеличением содержания серебра для образцов с $y > 0,08$ наблюдается резкое уменьшение сопротивления, что может свидетельствовать о прохождении порога перколяции для частиц серебра и манганита. Для составов $Ag_y(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-y}$ можно отметить, что максимум магниторезистивности достигается в области уменьшения сопротивления при увеличении содержания серебра, при $x = 0,08$.

3. Заключение

По оригинальной технологии синтезированы композитные

материалы $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$, $x = 0$ - 0,99; $Ag_y(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-y}$, $y = 0$ - 0,50. Исследованы их магниторезистивные свойства. Показано, что максимальные значения магниторезистивности проявляются в составе $(Cu_2O+CuO)_{0,43}/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$ – около 7% в постоянном магнитном поле напряженностью 14 кЭ. Установлена корреляция между характером поведения электрического сопротивления составов $Ag/LSMO$ и их магниторезистивностью. Интересно отметить, что для составов даже с большой концентрацией оксидов меди (около 90% массовых), магниторезистивность не обращается в ноль, а имеет величины порядка 4%, что может свидетельствовать о длине спиновой корреляции в оксиде меди значительно большей, чем длина волны де Бройля для электрона (до 10 нм). Поэтому в дальнейшем необходимо изучение магнитных свойств композитной керамики $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении элементного анализа образцов научному сотруднику Положенцеву О.Е.

Библиографический список:

1. **Baibich, M.N.** Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattice / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al. // Physical Review Letters. – 1988. – V. 61. – I. 21. – P. 2472-2475. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
2. **Binasch, G.** Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach et al. // Physical Review B. – 1989. – V. 39. – № 7. – P. 4828-4830. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828.
3. **Гриднев, С.А.** Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. – М.: Бином, 2012. – 352 с.
4. **Slonczewski, J.C.** Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier / J.C. Slonczewski // Physical Review B. – 1989. – V. 39. – I. 10. – P. 6995-7002. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995.
5. **Волков, Н.В.** Магнитные туннельные структуры на основе манганитов / Н.В. Волков // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182. – № 3. – С. 263-285. DOI: 10.3367/UFNr.0182.201203b.0263.
6. **Gupta, S.** Enhanced room-temperature magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$-glass composites / S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra et al. // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – I. 3. – P. 362-364. DOI: 10.1063/1.1342044.
7. **Artale, C.** Electric and magnetic properties of PMMA/manganite composites / C. Artale, S. Fermepin, M. Forti et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2009. – V. 404. – I. 18. – P. 2760-2762. DOI: 10.1016/j.physb.2009.06.081.
8. **Bowen, M.** Nearly total spin polarization in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ from tunneling experiments / M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy et al. // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82. – I. 2. – P. 233-235. DOI: 10.1063/1.1534619.
9. **Urushibara, A.** Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al. // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – I. 20. – P. 14103-14109. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.14103.
10. **Zulkarnain, Z.** Regulating the electron transport mechanism and increasing magnetoresistance: the role of CuO filler in $La_{0.7}Sr_{0.2}Ca_{0.1}MnO_3$ grain boundary / Z. Zulkarnain, A. Imaduddin, D.R. Munazat et al. // Research Square. – 2023. – 22 p. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2745660/v1.
11. **Zhou, Yu.** Effects of copper doping on the structure, electrical and low-field magnetoresistance properties of $(1–x)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/xCu$ (x=0-0.15) composite coatings / Y. Zhou, X. Zhu, S. Li // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – I. 13. – P. 10026-10031. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.017.
12. **Сидоров, А.И.** Формирование нано- и микроструктурированных слоев серебра при термическом

разложении пленки поливинилового спирта с азотнокислым серебром / А.И. Сидоров, П.А. Безруков, А.В. Нащекин, Н.В. Никаноров // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – Вып. 9. – С. 1377-1381. DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52929.91-22.
13. **Кабиров, Ю.В.** Электрические свойства магниторезистивных композитов на основе манганитов / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 4 (51). – 9 с.
14. **Гинье, А.** Рентгенография кристаллов. Теория и практика. / А. Гинье; пер. с франц. Е.Н. Беловой, С.С. Квитки, В.П. Тарасовой; под ред. Н.В. Белова. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
15. **Cantoni, M.** Band alignment at interface: A combined experimental-theoretical determination / M. Cantoni, D. Petti, R. Bertacco et al. // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97. – I. 3. – P. 032115-1-032115-3. DOI: DOI: 10.1063/1.3467206.
16. **Pallecchi, I.** Cu_2O as a nonmagnetic semiconductor for spin transport in crystalline oxide electronics / I. Pallecchi, L. Pellegrino, N. Banerjee et al. // Physical Review B. – 2010. – V. 81. – I. 16. – P. 165311-1-165311-10.DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165311.
17. **Chen, C.** Magnetic properties of undoped Cu_2O fine powders with magnetic impurities and/or cation vacancies / Ch. Chen, L. He, L. Lai. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – № 14. – Art. № 145601. – 8 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/14/145601.

References:

1. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattice. *Physical Review Letters*, 1988, vol. 61, issue 21, pp. 2472-2475. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
2. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F. et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Physical Review B*, 1989, vol. 39, issue 7, pp. 4828-4830. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4828.
3. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stogney O.V. *Nelineinye yavleniya v nano- i mikrogeterogennykh sistemakh* [*Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems*]. Moscow, Binom Publ., 2012, 352 p. (In Russian).
4. Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier, *Physical Review B*, 1989, vol. 39, issue 10, pp. 6995-7002. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995.
5. Volkov N V Spintronics: manganite-based magnetic tunnel structures, *Physics-Uspekhi,* 2012, vol. 55, issue 3, pp. 250-269 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201203b.0263.
6. Gupta S., Ranjit R., Mitra C. et al. Enhanced room-temperature magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$-glass composites, *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 78, issue 3, pp. 362-364. DOI: 10.1063/1.1342044.
7. Artale C., Fermepin S., Forti M. et al. Electric and magnetic properties of PMMA/manganite composites, *Physica B: Condensed Matter*, 2009, vol. 404, issue 18, pp. 2760-2762. DOI: 10.1016/j.physb.2009.06.081.
8. Bowen M., Bibes M., Barthelemy A. et al. Nearly total spin polarization in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ from tunneling experiments, *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, issue 2, pp. 233-235. DOI: 10.1063/1.1534619.
9. Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, *Physical Review B*, 1995, vol. 51, issue 20, pp. 14103-14109. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.14103.
10. Zulkarnain Z., Imaduddin A., Munazat D.R. et al. Regulating the electron transport mechanism and increasing magnetoresistance: the role of CuO filler in $La_{0.7}Sr_{0.2}Ca_{0.1}MnO_3$ grain boundary, *Research Square*, 2023, 22 p. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2745660/v1.
11. Zhou Y., Zhu X., Li S. Effects of copper doping on the structure, electrical and low-field magnetoresistance properties of (1–x)$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$/xCu (x=0-0.15) composite coatings, *Ceramics International*, 2017, vol. 43, issue 13, pp. 10026-10031. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.017.
12. Sidorov A.I., Bezrukov P.A., Nashchekin A.V., Nikanorov N.V. Formation of nano- and microstructured layers of silver during thermal destruction of polyvinyl alcohol with silver nitrate, *Technical Physics*, 2022, vol. 67, no. 9, pp. 1186-1190. DOI: 10.21883/TP.2022.09.54682.91-22.
13. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S. et al. Ehlektricheskie svoistva magnitorezistivnykh kompozitov na osnove manganitov [Electrical properties of magnetoresistive composites based on manganites], Inzhenernyi vestnik Dona [Engineering Journal of Don], 2018, no. 4 (51), 9 p. (In Russian).
14. Guinier A. *Théorie et technique de la radiocristallographie* [Theory and technique of radiocrystallography]. Paris, Dunod, 1956, 736 p. (In French).
15. Cantoni M., Petti D., Bertacco R. et al. Band alignment at interface: A combined experimental-theoretical determination, *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, issue 3, pp. 032115-1-032115-3. DOI: 10.1063/1.3467206.
16. Pallecchi I., Pellegrino L., Banerjee N. et al. Cu_2O as a nonmagnetic semiconductor for spin transport in

crystalline oxide electronics, *Physical Review B*, 2010, vol. 81, issue 16, pp. 165311-1-165311-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165311.
17. Chen Ch., He L., Lai L. et al. Magnetic properties of undoped Cu_2O fine powders with magnetic impurities and/or cation vacancies, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 14, art. № 145601, 8 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/14/145601.

Original paper

Magnetoresistance of LSMO/(Cu_2O, Ag) composites

A.A. Utoplov[1], N.V. Prutsakova[2], A.G. Rudskaya[1], A.V. Nazarenko[3], M.V. Belokobylsky[1], Yu.V. Kabirov[1]

[1]*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*
[2]*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*
[3]*Federal Research Centre Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.307

Abstract: Electrical, structural and magnetoresistive properties of ceramic composites with different mass ratios of components were synthesized and studied: $(Cu_2O+CuO)_x/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-x}$ (x = 0,17; 0,22; 0,33; 0,43; 0,48; 0,53; 0,58; 0,63; 0,68; 0,72; 0,77; 0,82; 0,86; 0,91; 0,99), and $Ag_y/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{1-y}$ (y = 0; 0,02; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,25; 0,50). The composites with copper oxides were synthesized using an original technology for sample preparation using dispersed copper and a pre-prepared ferromagnetic oxide with the perovskite structure $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. Pressed mixtures with a copper content of less than 45% by weight were annealed at a temperature of 1050°C. At higher copper contents, annealing was performed at 1000°C. The compositions with silver nanoparticles were prepared by reduction from silver nitrate. The composites were synthesized using an original technology for sample preparation using dispersed copper and $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ manganite with annealing at 1000-1050°C. It was shown that the synthesized composites with a mass ratio of components $(Cu_2O+CuO)_{0,43}/(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)_{0,57}$ exhibit the highest magnetoresistance values of about 7% in a constant magnetic field of 14 kOe at room temperature. The maximum magnetoresistance correlates with a special region of change in the dependence of electrical resistance on the component ratio in these compositions. In the $Ag_{0,08}/(LSMO)_{0,92}$ composition, the magnetoresistance values reach 5,5%.

Keywords: ceramic composites, magnetoresistance, lanthanum-strontium manganite, copper oxides, silver nanoparticles, percolation.

Утоплов Андрей Александрович – студент 1 курса магистратуры физического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Пруцакова Наталья Викторовна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»
Рудская Анжела Григорьевна – д.ф.-м.н., профессор кафедры «Нанотехнология» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Назаренко Александр Владимирович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»
Белокобыльский Марк Вячеславович – лаборант кафедры общей физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Кабиров Юрий Вагизович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Andrey A. Utoplov – 1st year master's student, Department of Physics, Southern Federal University
Natalia V. Prutsakova – Ph. D., Docent, Physics Department, Don State Technical University
Angela G. Rudskaya – Ph. D., Professor, Nanotechnology Department, Southern Federal University
Alexander V. Nazarenko – Ph. D., Senior Researcher, Federal Research Centre Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
Mark V. Belokobylsky – Laboratory Assistant, Department of General Physics, Southern Federal University
Yuri V. Kabirov – Dr. Sc., Professor, Department of General Physics, Southern Federal University

Поступила в редакцию/received: 25.08.2024; после рецензирования/revised: 20.09.2024; принята/accepted 26.09.2024.

2. ТЕОРИЯ НАНОСИСТЕМ

УДК 538.971 *Оригинальная статья*

Межфазная энергия кристаллов алюминия на границе с неполярными органическими жидкостями

А.М. Апеков[1], И.Г. Шебзухова[2], Л.А. Хамукова[1]

[1]*Региональный научно-образовательный математический центр «Северо-Кавказский центр математических исследований» ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» 355017, Россия, Ставропольский край, Ставрополь, ул. Пушкина 1*

[2]*ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» 360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173*

aslkbsu@yandex.ru, irina.shebzukhova@mail.ru, khamuk@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.318

Аннотация: Понимание энергетических характеристик на границе металл-органическое вещество имеет большое значение для разработки техники и технологий в различных отраслях промышленного производства. В этой связи наблюдается большой интерес к изучению процессов, протекающих на данной границе раздела. Особо стоит выделить бурный рост работ по исследованию свойств металл-органических каркасных структур, что связано с возможностью синтезировать данные структуры с необходимыми свойствами, благодаря варьированию длины органической молекулы, соединяющей атомы металлов или их оксидов, а также подбору элементного состава. В данной работе получены значения межфазной энергии на границах граней кристалла алюминия с органическими жидкостями в рамках электронно-статистического метода с учетом поляризации металлических ионов и молекул органической жидкости, а также дисперсионного взаимодействия ячеек Вигнера-Зейтца на поверхности раздела. Получена зависимость межфазной энергии и поправок к межфазной энергии от диэлектрической проницаемости жидкости и ориентации металлического кристалла. Установлено, что дисперсионная поправка вносит положительный вклад, а поляризационная – снижает межфазную энергию.

Ключевые слова: межфазная энергия, поляризационная поправка, дисперсионная поправка, электронно-статистический метод, неполярная органическая жидкость, алюминий.

1. Введение

В настоящее время наблюдается бурный рост работ посвященных исследованию строения, свойств и методам получения металл-органических каркасных структур. Данные структуры состоят из атомов различных металлов или их оксидов соединенные органическими молекулами (лигандами) в самые разнообразные пористые структуры. Варьируя элементный состав как металлов, так и лигандов можно создавать металл-органические каркасные структуры с требуемыми свойствами [1, 2]. Металл-органические структуры имеют широкий диапазон применения: для хранения водорода [3]; при высокоэффективном противоопухолевом лечении [4]; для разработки оптических и

© А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова, Л.А. Хамукова, 2024

люминесцентных, фотоактивных, магнитных материалов [5-7]; при производстве аккумуляторов [8, 9]; для создания материалов для нейтрализации и поглощения токсичных газов [10]; для адресной доставки лекарственных препаратов [11-14]; для разделения и очистки газов [15, 16]. Пористые металл-органические каркасные структуры используются и для получения наночастиц оксидов металлов, квантовых точек и соединений в которых используются квантовые свойства включенных фаз [17-20].

Существенный интерес представляют металл-органические структуры на основе алюминия [4, 21]. Третьим по распространенности элементом в земной коре и самым распространенным среди металлов является алюминий, который находит широкое применение в различных электрохимических энергетических системах. Его объемная емкость в четыре раза выше, чем у лития. Благодаря таким преимуществам как низкая стоимость, безопасность и экологичность, алюминий и его сплавы широко используются в композитах и наноструктурированных материалах при создания высокоэффективных электродов для систем электрохимического накопления энергии [22]. Перезаряжаемые аккумуляторы на основе алюминия отличаются низкой стоимостью, низкой воспламеняемостью и высокой емкостью, поэтому внедрение батарей на основе алюминия может привести к существенному прогрессу в технологии накопления энергии [23]. Алюминии обладает такими характерными свойствами как высокое соотношение прочности к весу, хорошая коррозионная стойкость и возможность вторичной переработки, это делают его идеальным кандидатом для замены более тяжелых материалов в автомобилестроении, что отвечает требованиям автомобильной промышленности по снижению веса [24]. В данной работе ставилась цель оценить межфазную энергию (МЭ) граней кристаллов алюминия на границе с неполярными органическими жидкостями в рамках электронно-статистической теории МЭ металлов [25-31].

2. Основные формулы и результаты вычислений

Из решения уравнения Томаса-Ферми (ТФ) для внутренней и внешней областей металла находятся ход электронной плотности и потенциала вблизи границы раздела металл-органическая жидкость с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости жидкости и МЭ определяется относительно гиббсовой поверхности раздела с учетом поляризационной, дисперсионной, осцилляционной поправок и температурного вклада по формуле:

$$f_{\omega 12}(hkl) = f_{\omega 12}^{(0i)}(hkl) + f_{\omega 12}^{(0e)}(hkl) + f_{\omega 12}^{p}(hkl) + f_{\omega 12}^{g}(hkl) + f_{\omega 12}^{osc}(hkl) + \Delta f_{\omega 12}^{T}(hkl). \quad (1)$$

Здесь для внутреннего $f_{\omega 12}^{(0i)}(hkl)$ и внешнего $f_{\omega 12}^{(0e)}(hkl)$ вкладов в МЭ использовали формулы полученные в [26, 30].

Поляризационная поправка $f_{\omega 12}^{p}(hkl)$ к МЭ определяется как сумма вкладов внутреннего – связанного с поляризацией металлических ионов переходного слоя $f_{\omega 12}^{pi}(hkl)$ и внешнего – связанного с поляризацией органической жидкости $f_{\omega 12}^{pe}(hkl)$ [27, 28]

$$f_{\omega 12}^{p}(hkl) = f_{\omega 12}^{pi}(hkl) + f_{\omega 12}^{pe}(hkl), \tag{2}$$

$$f_{\omega 12}^{(pi)}(hkl) = -\frac{\alpha V_F^2 n^2}{s^2 b^2} \frac{(1-\chi(0,\varepsilon))^2}{\lambda^2} \left[\left(1 - \frac{r + x_\Gamma(\varepsilon)}{bs\lambda}\right)^{-2(n+1)} + \left(1 - \frac{r + x_\Gamma(\varepsilon) + \delta(hkl)}{bs\lambda}\right)^{-2(n+1)} \right] n(hkl), \tag{3}$$

$$\begin{aligned} f_{\omega 12}^{(pe)}(hkl) &= -\frac{2V_F^2}{3\pi} \frac{\chi^2(0,\varepsilon)}{sb\lambda^9} \left(1 + \frac{r + x_\Gamma(\varepsilon)}{b\lambda s}\right)^{-9} \frac{S^\mu}{N_A} \times \\ &\times \left[1 + \frac{18\chi^2(0,\varepsilon)}{15\pi b^2 \lambda^{10}} \left(\frac{V_F}{s}\right)^2 \left(1 + \frac{r + x_\Gamma(\varepsilon)}{b\lambda s}\right)^{-10} U \right] \frac{\mu}{d} \frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} n(hkl). \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь $\chi(0,\varepsilon)$ – безразмерный потенциал на физической поверхности раздела, $x_\Gamma(\varepsilon)$ – координата гиббсовой поверхности раздела, $n(\varepsilon)$ и b параметры безразмерного потенциала (являются функциями диэлектрической проницаемости ε органической жидкости), α – поляризуемость металла, V_F – потенциал Ферми, s –параметр приводящий уравнение ТФ к безразмерному виду, λ – вариационный параметр, минимизирующий поверхностную энергию металла при учете обменной поправки, r – радиус металлического иона, R – радиус сферы равновеликой ячейки Вигнера-Зейтца, $\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние, $n(hkl)$ – концентрация частиц на грани металлического кристалла, $S^\mu = f\, N^{1/2} (A/D)^{2/3}$, f – множитель зависящий от координационного числа металлического кристалла, A и D – атомный вес и плотность металла, N_A – число Авогадро, U – учитывает электрострикционный эффект, μ и d – молярная масса и плотность органической жидкости.

Поправка на дисперсионное взаимодействие ячеек Вигнера-Зейтца к МЭ грани металлического кристалла на границе с неполярной органической жидкостью находим в виде [28, 31]:

$$f_{\omega 12}^{g}(hkl) = 12{,}115 f \left(\frac{A}{N_A D}\right)^{2/3} \frac{\hbar (z/\gamma)^{1/2}}{R^{7/2} \left(1 - \dfrac{r - x_\Gamma(\varepsilon)}{R}\right)^2} \left(1 - \frac{2}{k - n(\varepsilon)}\right) n(hkl), \tag{5}$$

где $\gamma = m^*/m$, m^* и m – эффективная масса электрона и масса свободного электрона соответственно, z – число свободных электронов на атом.

Поправка к МЭ на осцилляцию электронной плотности в периодическом поле кристалла на поверхности раздела фаз получена в виде

$$f_{\omega 12}^{osc}(hkl) = 35{,}6\left(\frac{z^{5/4}}{N_A}\right)^{2/3} f\left(\frac{D}{A}\right)^{1/6} n(hkl). \qquad (6)$$

По формулам (1) – (6) проведены вычисления МЭ, поправок к МЭ граней (100), (110) и (111) кристалла алюминия на границе с неполярными органическими жидкостями – пентаном, гексаном, гептаном, октаном, деканом, нонаном, *п*–, *м*–, *о*–ксилолом, бензолом, толуолом (см. рис. 1-4).

На рисунках представлена зависимость от диэлектрической проницаемости жидкости поляризационной поправки (см. рис. 1, 2), дисперсионной поправки (см. рис. 3) и МЭ с учетом поправок (см. рис. 4).

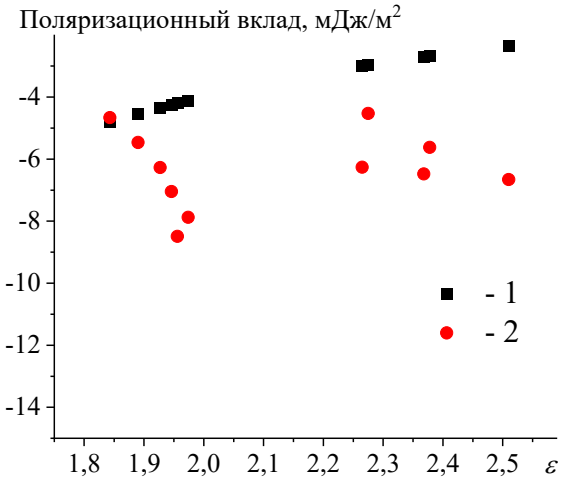


Рис. 1. Зависимость внутреннего – 1 и внешнего – 2 вкладов в поляризационную поправку от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

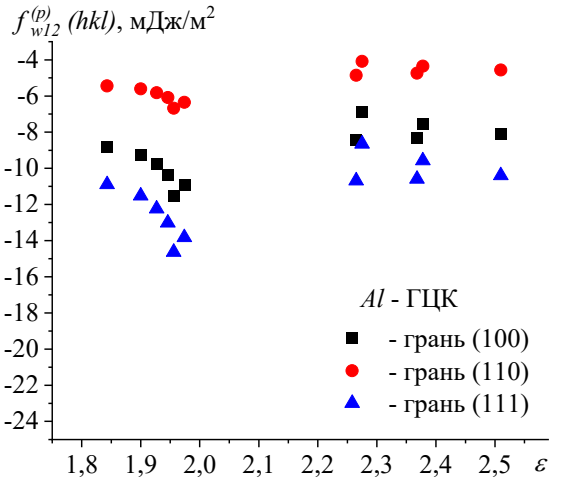


Рис. 2. Зависимость поляризационной поправки к межфазной энергии граней алюминия от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

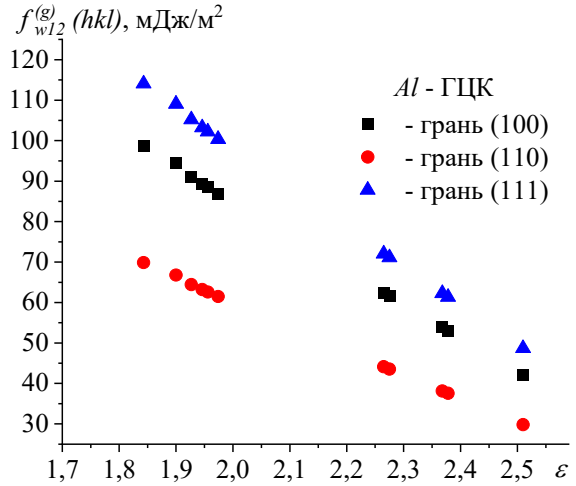


Рис. 3. Дисперсионная поправка к межфазной энергии граней алюминия на границе с неполярными органическими жидкостями.

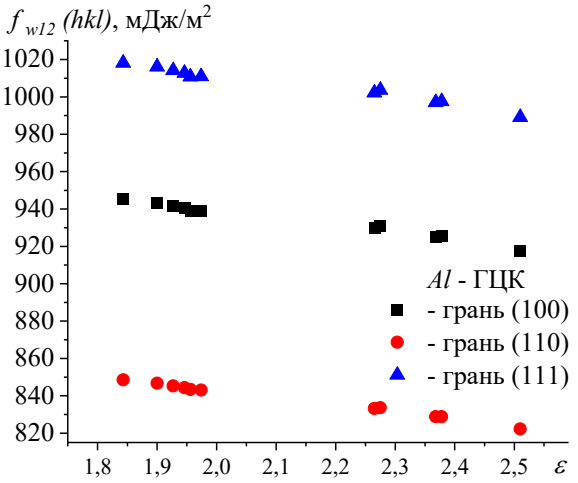


Рис.4. Зависимость межфазной энергии граней алюминия от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Из рис. 1 видно, что вклад связанный с поляризацией поверхностных

ионов металла отрицательный и линейно уменьшается по величине с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости. Скачкообразное изменение вклада связанного с поляризацией органической жидкости на границе раздела обусловлено характером изменения отношения молярной массы к плотности для разных органических жидкостей в формуле (4). В целом поляризационная поправка (см. рис. 2) к МЭ отрицательна и слабо изменяется в зависимости от диэлектрической проницаемости жидкости. Наибольшее значение по величине имеет грань (111) а наименьшее грань (110).

Поправка на дисперсионное взаимодействие вносит положительный вклад в МЭ и с увеличением диэлектрической проницаемости линейно снижается (см. рис. 3). Полученные результаты показывают, что МЭ граней кристалла алюминия существенно зависят от ориентации граней и соотносятся как $f_{\omega 12}(111) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(110)$. Для граней (100), (110), (111) алюминия МЭ линейно убывает с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости.

3. Заключение

Поляризационная поправка к МЭ алюминия отрицательна и слабо зависит от диэлектрической проницаемости органической жидкости. Дисперсионное взаимодействие вносит положительный вклад в МЭ и с увеличением диэлектрической проницаемости линейно снижается. Межфазная энергия алюминия линейно убывает с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости, а ее значения существенно зависят от ориентации.

Библиографический список:

1. **Ryder, M.R.** Nanoporous metal organic framework materials for smart applications / M.R. Ryder, J.-C. Tan // Materials Science and Technology. – 2014. – V. 30. – I. 13. – P. 1598-1612. DOI: 10.1179/1743284714y.0000000550.

2. **Butova, V.V.** Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization / V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda et al. // Russian Chemical Reviews. – 2014. – V. 85. – № 3. – P. 280-307. DOI: 10.1070/RCR4554.

3. **Prabhakaran, P.K.** Aluminium doping composite metal-organic framework by alane nanoconfinement: Impact on the room temperature hydrogen uptake / P.K. Prabhakaran, L. Catoire, J. Deschamps // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 243. – P. 214-220. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.032.

4. **Zeraati, M.** Synthesis of Al-Based metal-organic framework in water with caffeic acid ligand and NaOH as linker sources with highly efficient anticancer treatment / M. Zeraati, A. Rahdar, D.I. Medina, G. Sargazi // Frontiers in Chemistry. – 2021. – V. 9. – Art. № 784461. – 9 p. DOI: 10.3389/fchem.2021.784461

5. **Hu, Z.** Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection / Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – I. 16. – P. 5815-5840. DOI: 10.1039/c4cs00010b.

6. **Sato, H.** Photoactivation of a nanoporous crystal for on-demand guest trapping and conversion/ H. Sato, R. Matsuda, K. Sugimoto, M. Takata, S. Kitagawa // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – P. 661-666. DOI: 10.1038/nmat2808.

7. **Zhang, W.** Ferroelectric metal–organic frameworks / W. Zhang, R.-G. Xiong // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112. – I. 2. – P. 1163-1195. DOI: 10.1021/cr200174w.

8. **Tu, J.** Nonaqueous rechargeable aluminum batteries: progresses, challenges, and perspectives / J. Tu, W.-L. Song, H. Lei et al. // Chemical Reviews. – 2021. – V. 121. – I. 8. – P. 4903-4961. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01257.
9. **Elia, G.A.** An overview and prospective on Al and Al-ion battery technologies / G.A. Elia, K.V. Kravchyk, M.V. Kovalenko et al. // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 481. – Art. № 228870. – 22 p. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228870.
10. **Barea, E.** Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours / E. Barea, C. Montoro, J. Navarro // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – I. 16. – P. 5419-5430. DOI: 10.1039/c3cs60475f.
11. **Xiao, B.** High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework / B. Xiao, P.S. Wheatley, X. Zhao et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129. – I. 5. – P. 1203-1209. DOI: 10.1021/ja066098k.
12. **Horcajada, P.** Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging / P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre et al. // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – P. 172-178. DOI: 10.1038/nmat2608.
13. **Horcajada, P.** Metal–Organic Frameworks in Biomedicine / P. Horcajada, R. Gref, T. Baati et al. // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112. – I. 2. – P. 1232-1268. DOI: 10.1021/cr200256v.
14. **Bloch, E.D.** Gradual release of strongly bound nitric oxide from $Fe_2(NO)_2$. / E.D. Bloch, W.L. Queen, S. Chavan et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – V. 137. – I. 10. – P. 3466-3469. DOI: 10.1021/ja5132243.
15. **Qiu, S.** Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application. / S. Qiu, M. Xue, G. Zhu // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – I. 16. – P. 6116-6140. DOI: 10.1039/C4CS00159A.
16. **Rodenas, T.** Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation / T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto et al. // Nature Materials. – 2015. – V. 14. – P. 48-55. DOI: 10.1038/nmat4113.
17. **Gabuda, S.P.** Supramolecular interactions and structural transformations in the metal-organic sorbent-acetone nanoreactor system / S.P. Gabuda, S.G. Kozlova, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin // Journal of Structural Chemistry. – 2009. – V. 50. – I. 5. – P. 887-894. DOI: 10.1007/s10947-009-0132-x.
18. **Gabuda, S.P.** Quantum rotations and chiral polarization of qubit prototype molecules in a highly porous metal–organic framework: ^{1}H NMR T_1 study / S.P. Gabuda, S.G. Kozlova, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – I. 42. – P. 20460-20465. DOI: 10.1021/jp206725k.
19. **Xu, X.** Spindle-like mesoporous α-Fe_2O_3 anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries / X. Xu, R. Cao, S. Jeong, J. Cho // Nano Letters. – 2012. – V. 12. – I. 9. – P. 4988-4991. DOI: 10.1021/nl302618s.
20. **Yang, S.J.** Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework / S.J. Yang, S. Nam, T. Kim et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – I. 20. – P. 7394-7397. DOI: 10.1021/ja311550t.
21. **Langseth, E.** Synthesis and characterization of Al@MOF materials / E. Langseth, O. Swang, B. Arstadet al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 226. – P. 220-225. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.01.009.
22. **Manikkoth, M.** Aluminium alloys and composites for electrochemical energy systems / M. Manikkoth, S.K. Kannan, J.M. Gladis, T.P.D. Rajan // Progress in Materials Science. – 2024. – V. 146. – Art. № 101322. – 89 p. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101322
23. **Lin, M.-C.** An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery / M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu et al. // Nature. – 2015. – V. 520. – P. 325-328. DOI: 10.1038/nature14340.
24. **Miller, W.S.** Recent development in aluminium alloys for the automotive industry / W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – V. 280. – I. 1. – P. 37-49. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00653-X.
25. **Апеков, А.М.** Ориентационная зависимость межфазной энергии низкотемпературной модификации титана на границе с органической жидкость / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 17-23. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.017.
26. **Apekov, A.M.** Interface energy of crystal faces of IIA-type metals at boundaries with nonpolar organic liquids, allowing for dispersion and polarization corrections / A.M. Apekov, I.G. Shebzukhova // Bulletin of Russian Academy of Science. Physics. – 2019. – V. 83. – I. 6. – P. 760-763. DOI: 10.3103/S1062873819060078.
27. **Apekov, A.M.** Polarization correction to the interfacial energy of faces of alkali metal crystals at the borders with a nonpolar organic liquid / A.M. Apekov, I.G. Shebzukhova // Bulletin of Russian Academy of Science. Physics. – 2018. – V. 82. – I. 7. – P. 789-792. DOI: 10.3103/S1062873818070067.

28. **Апеков, А.М.** Поляризационная и дисперсионная поправки к межфазной энергии граней кристаллов низкотемпературных модификаций кальция и бария на границе с неполярными органическими жидкостями / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – I. 10. – P. 20-26. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.020.
29. **Shebzukhova, I.G.** Orientation dependence of the interfacial energies of chromium and α-iron crystals at boundaries with nonpolar organic liquids / I.G. Shebzukhova, A.M. Apekov, Kh.B. Khokonov // Bulletin of Russian Academy of Science. Physics. – 2017. – V. 81. – I. 5. – P. 605-607. DOI: 10.3103/S1062873817050173.
30. **Shebzukhova, I.G.** Anisotropy of the interface energy of IA and IB metals at a boundary with organic liquids / I.G. Shebzukhova, A.M. Apekov, Kh.B. Khokonov // Bulletin of Russian Academy of Science. Physics. – 2016. – V. 80. – I. 6. – P. 657-659. DOI: 10.3103/S1062873816060307.
31. **Апеков, А.М.** Вклад дисперсионного взаимодействия в межфазную энергию кристаллов кобальта на границе с неполярными органическими жидкостями / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – V. 15. – P. 231-238. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.231.

References:

1. Ryder M. R., Tan J.-C. Nanoporous metal organic framework materials for smart applications, *Materials Science and Technology*, 2014, vol. 30, issue 13, pp. 1598-1612. DOI: 10.1179/1743284714y.0000000550.
2. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A. et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 85, no. 3, pp. 280-307. DOI: 10.1070/RCR4554.
3. Prabhakaran P.K., Catoire L., Deschamps J. Aluminium doping composite metal-organic framework by alane nanoconfinement: Impact on the room temperature hydrogen uptake, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 243, pp. 214-220. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.032.
4. Zeraati M., Rahdar A., Medina D.I., Sargazi G. Synthesis of Al-based metal-organic framework in water with caffeic acid ligand and NaOH as linker sources with highly efficient anticancer treatment, *Frontiers in Chemistry*, 2021, vol. 9, art. no. 784461, 9 p. DOI: 10.3389/fchem.2021.784461.
5. Hu Z., Deibert B.J., Li J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, issue 16, pp. 5815-5840. DOI: 10.1039/c4cs00010b.
6. Sato H., Matsuda R., Sugimoto K., Takata M., Kitagawa S. Photoactivation of a nanoporous crystal for on-demand guest trapping and conversion, *Nature Materials*, 2010, vol. 9, pp. 661-666. DOI: 10.1038/nmat2808.
7. Zhang W., Xiong R.-G. Ferroelectric metal–organic frameworks, *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, issue 2, pp. 1163-1195. DOI: 10.1021/cr200174w.
8. Tu J., Song W.-L., Lei H. et al. Nonaqueous rechargeable aluminum batteries: progresses, challenges, and perspectives, *Chemical Reviews*, 2021, vol. 121, issue 8, pp. 4903-4961. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01257.
9. Elia G.A., Kravchyk K.V., Kovalenko M.V. et al. An overview and prospective on Al and Al-ion battery technologies, *Journal of Power Sources*, 2021, vol. 481, art. no. 228870, 22 p. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228870.
10. Barea E., Montoro C., Navarro J. Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours, *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, issue 16, pp. 5419-5430. DOI: 10.1039/c3cs60475f.
11. Xiao B., Wheatley P.S., Zhao X. et al. High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, issue 5, pp. 1203-1209. DOI: 10.1021/ja066098k.
12. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature Materials*, 2010, vol. 9, pp. 172-178. DOI: 10.1038/nmat2608.
13. Horcajada P., Gref R., Baati T. et al. Metal–organic frameworks in biomedicine, *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, issue 2, pp. 1232-1268. DOI: 10.1021/cr200256v.
14. Bloch E.D., Queen W.L., Chavan S. et al. Gradual release of strongly bound nitric oxide from $Fe_2(NO)_2$, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, issue 10, pp. 3466-3469. DOI: 10.1021/ja5132243.
15. Qiu S., Xue M., Zhu G. Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application, *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, issue 16, pp. 6116-6140. DOI: 10.1039/C4CS00159A.
16. Rodenas T., Luz I., Prieto G. et al. Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation, *Nature Materials*, 2015, vol. 14, pp. 48-55. DOI: 10.1038/nmat4113.
17. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Supramolecular interactions and structural transformations in the metal-organic sorbent-acetone nanoreactor system, *Journal of Structural Chemistry*, 2009, vol. 50, issue 5, pp. 887-894. DOI: 10.1007/s10947-009-0132-x.

18. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Quantum rotations and chiral polarization of qubit prototype molecules in a highly porous metal–organic framework: ^{1}H NMR T_1 study, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, issue 42, pp. 20460-20465. DOI: 10.1021/jp206725k.
19. Xu X., Cao R., Jeong S., Cho J. Spindle-like mesoporous α-Fe_2O_3 anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, issue 9, pp. 4988-4991. DOI: 10.1021/nl302618s.
20. Yang S.J., Nam S., Kim T. et al. Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, issue 20, pp. 7394-7397. DOI: 10.1021/ja311550t.
21. Langseth E., Swang O., Arstad B. et al. Synthesis and characterization of Al@MOF materials, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 226, pp. 220-225. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.01.009.
22. Manikkoth M., Kannan S.K., Gladis J.M., Rajan T.P.D. Aluminium alloys and composites for electrochemical energy systems, *Progress in Materials Science*, 2024, vol. 146, art. no. 101322, 89 p. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101322.
23. Lin M.-C., Gong M., Lu B. et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, *Nature*, 2015, vol. 520, pp. 325-328. DOI: 10.1038/nature14340.
24. Miller W.S., Zhuang L., Bottema J. et al. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry, *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 280, issue 1, pp. 37-49. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00653-X.
25. Apekov A.M., Shebzukhova I.G. Orientatsionnaya zavisimost' mezhfaznoj energii nizkotemperaturnoj modifikatsii titana na granitse s organicheskoj zhidkost' [Orientational dependence of the interphase energy of low-temperature modification of titanium at the boundary with an organic liquid], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 17-23. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.017.
26. Apekov A.M., Shebzukhova I.G. Interface energy of crystal faces of IIA-type metals at boundaries with nonpolar organic liquids, allowing for dispersion and polarization corrections, *Bulletin of Russian Academy of Science. Physics*, 2019, vol. 83, issue 6, pp. 760-763. DOI: 10.3103/S1062873819060078.
27. Apekov A.M., Shebzukhova I.G. Polarization correction to the interfacial energy of faces of alkali metal crystals at the borders with a nonpolar organic liquid, *Bulletin of Russian Academy of Science. Physics*, 2018, vol. 82, issue 7, pp. 789-792. DOI: 10.3103/S1062873818070067.
28. Apekov A.M., Shebzukhova I.G. Polyarizatsionnaya i dispersionnaya popravki k mezhfaznoj energii granej kristallov nizkotemperaturnykh modifikatsij kal'tsiya i bariya na granitse s nepolyarnymi organicheskimi zhidkostyami [Polarization and dispersion corrections to the interfacial energy of the facets at the boundary between calcium/barium crystals and nonpolar organic liquids], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 20-26. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.020.
29. Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B. Orientation dependence of the interfacial energies of chromium and α-iron crystals at boundaries with nonpolar organic liquids, *Bulletin of Russian Academy of Science. Physics*, 2017, vol. 81, issue 5, pp. 605-607. DOI: 10.3103/S1062873817050173.
30. Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B. Anisotropy of the interface energy of IA and IB metals at a boundary with organic liquids, *Bulletin of Russian Academy of Science. Physics,* 2016, vol. 80, issue 6, pp. 657-659. DOI: 10.3103/S1062873816060307.
31. Apekov A.M., Shebzukhova I.G. Vklad dispersionnogo vzaimodejstviya v mezhfaznuyu energiyu kristallov kobal'ta na granitse s nepolyarnymi organicheskimi zhidkostyami [Contribution of the dispersion interaction to the interface energy of cobalt crystals at the boundary with nonpolar organic liquids], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 231-238. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.231.

Original paper

Interphace energy of aluminum crystals at the boundary with nonpolar organic liquids

A.M. Apekov[1], I.G. Shebzukhova[2], L.A. Khamukova[1]

[1]*North-Caucasus Center for Mathematical Research, North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

[2]*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.318

Abstract: Understanding the energy characteristics at the metal-organic interface is of great importance for the development of equipment and technologies in various industries. In this regard,

there is a great interest in studying the processes occurring at this interface. Particularly noteworthy is the rapid growth of studies on the properties of metal-organic framework structures, which is associated with the possibility of synthesizing these structures with the desired properties by varying the lengths of the organic molecules connecting the atoms of metals or their oxides, as well as by selecting the chemical composition. In this paper, the values of the interfacial energy at the boundaries of the faces of an aluminum crystal with organic liquids are obtained within the framework of the electron-statistical method, taking into account the polarization of metal ions and molecules of the organic liquid, as well as the dispersion interaction of Wigner-Seitz cells on the interface. The dependence of the interfacial energy and corrections to the interfacial energy on the permittivity of the liquid and the orientation of the metal crystal is obtained. It is found that the dispersion correction makes a positive contribution while the polarization correction reduces the interfacial energy.
Keywords: interphase energy, polarization correction, dispersion correction, electronic statistical method, nonpolar organic liquid, aluminum.

Апеков Аслан Мартинович – к.ф.-м.н., заместитель директора по научной работе, Региональный научно-образовательный математический центр «Северо-Кавказский центр математических исследований» ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Шебзухова Ирина Гусейновна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики Института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Хамукова Лиана Амурбековна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела математической физики «Северо-Кавказский центр математических исследований» Северо-Кавказский федеральный университет»

Aslan M. Apekov – Ph. D., Deputy Director, North-Caucasus Center for Mathematical Research, North-Caucasus Federal University
Irina G. Shebzukhova – Dr. Sc., Professor, Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov
Liana A. Khamukova – Ph. D., Senior Researcher, Department of Mathematical Physics, North-Caucasus Center for Mathematical Research, North-Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 20.09.2024; принята/accepted: 23.09.2024.

УДК 539.25 *Оригинальная статья*

Проблемы количественной оценки площади контакта пар трения

В.О. Белавин, Ю.В. Брылкин, С.В. Залетаев, А.Л. Кусов, В.В. Павликов, А.А. Потапов, В.А. Царькова

АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
141070, Россия, Московская обл., Королёв, ул. Пионерская, 4
kusoval@tsniimash.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.327

Аннотация: Приводятся результаты исследования поверхности стальных дисков до и после трения. Рассматриваются проблемы оценки площади контакта пар трения и приводятся результаты поиска универсального критерия количественной оценки поверхности изучаемых пар трения. С использованием оптической и сканирующей туннельной микроскопии проводится изучение рельефа поверхности на микро- и наноуровне. В работе предложен подход к определению площади контакта между телами на основе теории фракталов. Такой подход позволяет описывать теплопередачу между телами (кондуктивный теплообмен на контакте и лучистый в порах) определить зависимость силы трения от приложенной внешней силы. Предлагаемая методика количественной оценки структуры поверхности на микро- и наноуровне с помощью теории фракталов позволит повысить точность расчёта тепловых режимов космических аппаратов, а также параметров узлов трения в них, что, в свою очередь положительно скажется на надёжности и долговечности разрабатываемых космических аппаратов. Дальнейшим продолжением работы станет совершенствование методов и средств изучения трибологических свойств робототехнических изделий, работающих в условиях факторов космического пространства, а также валидация численного моделирования трения и теплообмена между подвижными узлами по результатам экспериментов.

Ключевые слова: трибология, тепловые режимы, робототехника, поверхность стали, микроскопия, фрактальный анализ, пара трения.

1. Введение

Одним из перспективных направлений РКТ является космическая робототехника. Условия космического пространства кардинально отличаются от наземных, из-за чего возникает множество проблем с функционированием робототехнических изделий в космосе. В первую очередь это триботехнические характеристики подвижных узлов и тепловые режимы космических аппаратов. Для разработки и прогнозирования поведения робототехнических изделий недостаточно проведение только экспериментальной отработки, необходимо также создание экспериментально валидированных математических моделей, которые должны применяться при тепловом проектировании и выборе средств обеспечения тепловых режимов роботехнических изделий. Данные математические модели позволят анализировать процесс теплообмена в узлах трения робототехнических систем с учетом воздействия факторов космического пространства (ФКП), таких как внешняя лучистая нагрузка, «черный холодный» космос, напланетные условия и др.

© В.О. Белавин, Ю.В. Брылкин, С.В. Залетаев, А.Л. Кусов, В.В. Павликов, А.А. Потапов, В.А. Царькова, 2024

2. Постановка задачи

Процессы теплообмена и трения в подвижных узлах связывает общее физическое явление – наличие контакта между двумя движущимися относительно друг друга поверхностями и зависимость физических процессов от площади контакта. Реальные поверхности имеют развитую шероховатую структуру с выступами и впадинами, поэтому контакт получается не идеальным. В общем случае область контакта деталей не является плоской поверхностью, тем не менее, в работе изучается сечение контакта плоской поверхностью. Отсутствие контакта означает наличие дыр на такой плоскости. При изучении теплообмена обычно ставится условие идеального контакта без наличия дыр. При описании трения определяется коэффициент трения между материалами, зависящий от степени их обработки (гладкости). Но фактически имеет место зависимость площади поверхности контакта от геометрии (см. рис. 1) [3].

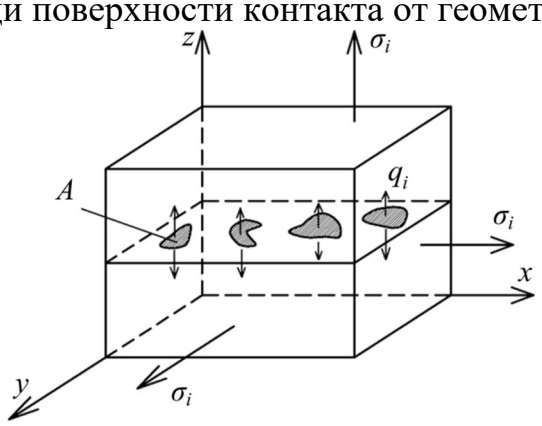


Рис. 1. Схема общей постановки задачи теплопроводности при трении (q_i – источник теплоты, σ_i – коэффициент внешней теплоотдачи, A_c – контурная площадь).

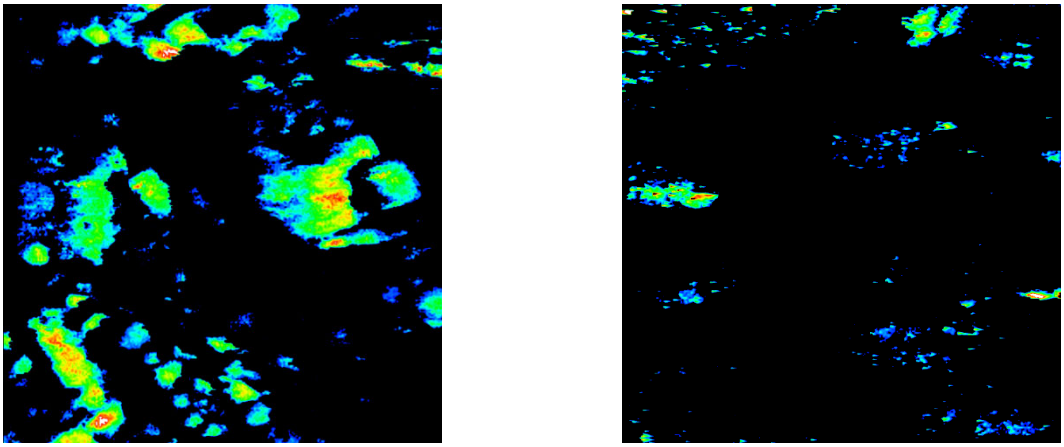


Рис. 2. Схематическое изображение зоны контакта двух материалов в виде фрактальных поверхностей.

Традиционно, для оценки параметров шероховатости поверхности используют ГОСТ 2789-73 [1]. Критерия же оценки для площади контакта фактически не существует.

Для оценки геометрии на микро- и наноуровне и, в том числе, площадей пятен контакта подходит теория фракталов. Так на рис. 2 показаны примеры контакта плоскости с поверхностями разной фрактальной размерности D. Изображение контакта получится при перемещении плоскости $z = const$ по нормали к поверхности.

У каждой из двух соприкасающихся поверхностей изначально могут быть разные фрактальные размерности. При их контакте получится область со своей фрактальной размерностью, отличающейся от фрактальных размерностей поверхностей. Площадь поверхности S в теории фракталов определяется:

$$S/S_0 = \left(a/a_0\right)^{D_S}, \quad (1)$$

где S_0 – площадь плоской поверхности, a_0 – размер, при котором поверхность можно считать плоской, a – текущий масштаб измерения расстояний. Так как поверхность вложена в трёхмерное пространство, фрактальная размерность D_S>2.

Можно ввести фрактальную размерность длины границы зоны контакта между материалами:

$$L/L_0 = \left(a/a_0'\right)^{D_L}, \quad (2)$$

где L – длина контура, ограничивающего контакт, a_0' – характерный размер пятна контакта, L_0 – длина контура при $a = a_0'$, фрактальная размерность D_L>1.

Для зависимости площади контакта или площади кластеров контакта можно ввести формулу

$$S/S_0' = \left(a/a_0''\right)^{D_C}, \quad (3)$$

где a – текущий масштаб измерения расстояний, S_0' - площадь идеального контакта без учёта дыр, a_0'' – в данной ситуации масштабный множитель, который порядка размера всей площади контакта. Если контакт идеальный, т.е. отсутствуют полости, то $D_C = 2$ (площадь пропорциональна квадрату длины), для реальных контактов $D_C < 2$, т.е. площадь контакта может расти с увеличением размера изделия медленнее второй степени размера. Формально площадь контакта стремится к нулю при увеличении a. Уменьшение размера a ограничено, во всяком случае, атомными размерами.

В настоящее время проведено множество исследований по применению теории фракталов к задачам теплообмена и трения [4-6]. Исследование поверхностей трения отработавших пар показывает, что пары трения имеют неоднородную морфологию поверхности.

Шероховатость поверхностей контактирующих элементов

конструкции оказывает влияние на величину теплопередачи между ними. В точках контакта поверхностей происходит кондуктивный теплообмен, коэффициент кондуктивного теплообмена пропорционален площади контакта. В зазорах, образованных неровностями поверхностей, могут происходить конвективный и лучистый теплообмен, вопрос вклада которых в тепловой баланс требует дополнительного изучения. В данной работе вопросы лучистого теплообмена не рассматриваются. В принципе, наличие лучистого теплообмена снижает эффект уменьшения теплопередачи за счёт уменьшения площади контакта. Если для узлов конструкций автоматических и пилотируемых космических аппаратов, функционирующих в диапазонах температур от минус 40 до плюс 50°С, лучистым теплопереносом в зазорах можно пренебречь, то для теплонапряженных элементов конструкций космических энергетических установок с тепловыделениями от нескольких до десятков мегаватт, лучистый теплообмен вносит существенный вклад, поэтому при высоких тепловых нагрузках вопрос о площади контакта не столь актуален.

Целью данной работы является поиск универсального критерия количественной оценки площади контакта поверхностей для его последующего применения при создании математических моделей, который бы точно охарактеризовал развитость поверхности контакта на микро- и наноуровне и был бы достаточно прост для расчёта в наиболее интересном диапазоне высоты выступов (размера пор).

3. Результаты

Для исследования влияния регулярного микрорельефа на коэффициент трения и износостойкость проводились фрикционные испытания на установке АВТО-20М (см. рис. 3). Основные параметры стенда: давление – до 10^{-4} Па; температура – ± 100°С; частота вращения образцов – до 1000 об/мин; осевая нагрузка – до 300 Н.

В качестве образцов была выбрана пара трения диск (12*Х*18*Н*10*Т*) – диск (12*Х*18*Н*10*Т*), за счёт самых жестких условий эксперимента (при механической нагрузке происходит перемешивание поверхностных слоёв и «закусывание») с одной стороны, и отсутствие окислов на поверхности с другой стороны, что позволяет наиболее корректно оценить испытываемую пару трения.

Наиболее распространённый эксперимент – запись момента трения, возникающего при вращении подвижного образца относительно неподвижного с помощью тензодатчиков и точных регистрирующих приборов. В свою очередь, в данном эксперименте было сделано отступление и принято, что испытание проходило на стационарном режиме при атмосферном давлении, усилии 100 Н в течение 10 минут.

С помощью оптического микроскопа ММУ-3 были получены фотографии поверхности стали 12*Х*18*Н*10*Т* до эксперимента и после (см. рис. 4). Результаты анализа шероховатости стали 12*Х*18*Н*10*Т* по ГОСТ 2789-73 [1] сведены в Таблице 1.

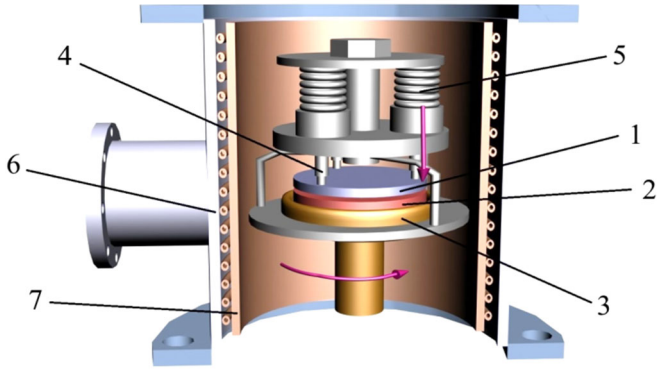
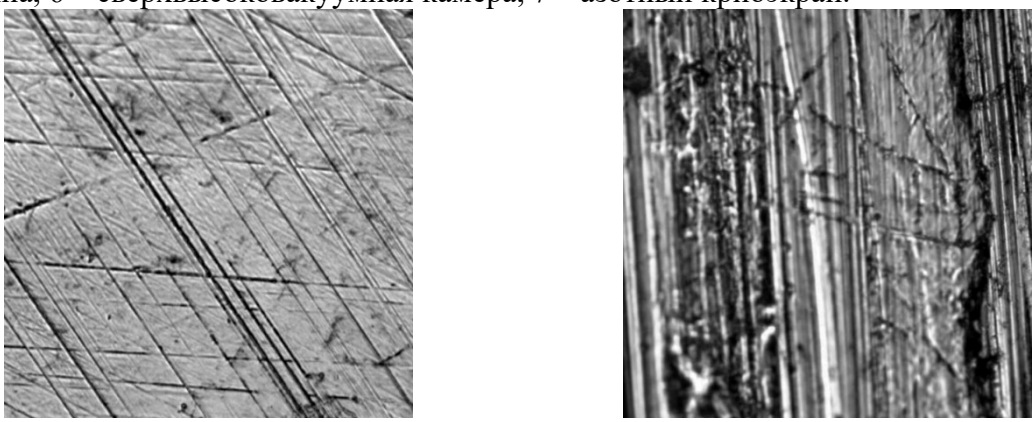


Рис. 3. Принципиальная схема приспособления для испытания на трение и износ по торцевой схеме наустановкеАВТО-20М: 1 – неподвижный образец, 2 – подвижный контробразец, 3 – подвижная державка образца, 4 – инденторы, 5 – нагрузочная пружина, 6 – сверхвысоковакуумная камера, 7 – азотный криоэкран.



а б

Рис. 4. Снимки поверхности стали 12*Х*18*Н*10*Т* до эксперимента (а) и после (б), полученные с помощью оптического микроскопа ММУ-3 (поле съёмки 180×180 мкм).

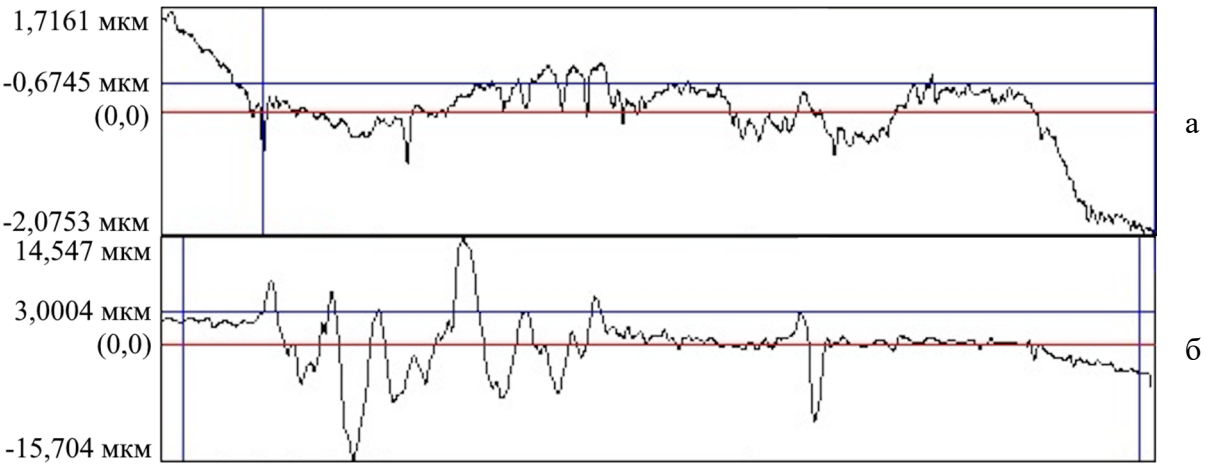


Рис. 5. Профилограммы поверхности стали 12*Х*18*Н*10*Т*: а – до эксперимента, б – после эксперимента. Длина трассы – 4,679 мм.

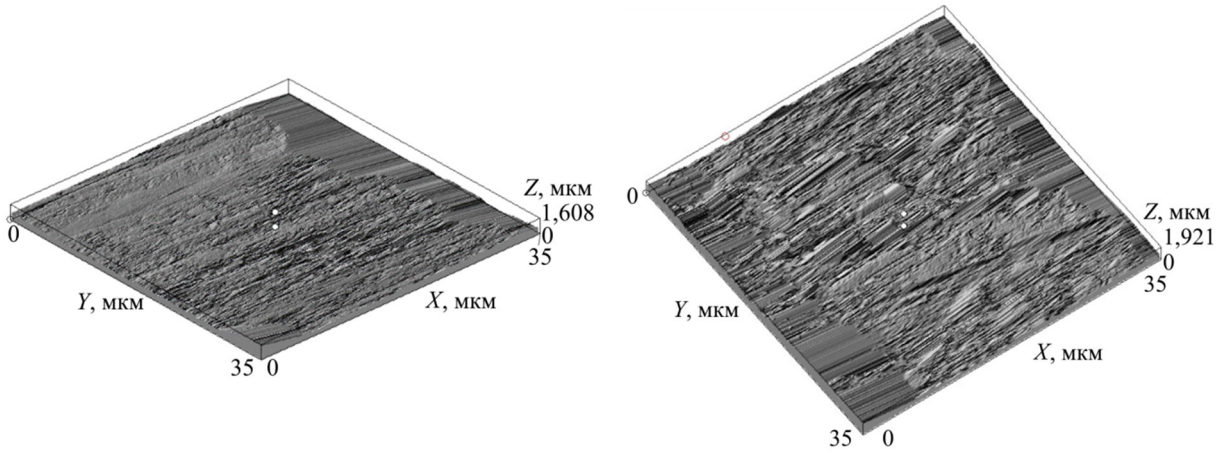
Таблица 1. Измеренные значения шероховатости стали $12X18H10T$.

Параметры шероховатости	до эксперимента	после эксперимента
Класс шероховатости по ГОСТ 2789	*10б*	*5б*
R_a (среднеарифметическое отклонение), мкм	0,145 ± 27%	4,2 ± 33%
$R_{\max}$ (наибольшая высота неровностей), мкм	0,94 ± 23%	33 ± 31%
R_z (высота неровностей), мкм	0,41 ± 34%	15,1 ± 28%
S_m (средний шаг неровности), мкм	26 ± 15%	239 ± 20%
S (ср. шаг местных выступов), мкм	13,34 ± 2,5%	41,3 ± 8,7%
R_q (среднеквадратичное отклонение), мкм	0,188 ± 25%	6,1 ± 37%
R_{pk} (высота выступов поверхности), мкм	1,6 ± 90%	7,6
R_{vk} (глубина впадин поверхности), мкм	3,9 ± 78%	6,81
t_{p1} (верх опорной поверхности), %	10,4 ± 16%	14,5
R_k (толщина опорной поверхности), мкм	0,41 ± 26%	22,8
t_{p2} (низ опорной поверхности), %	88,5 ± 1,7%	87,4
R_v (глубина максимальной впадины), мкм	0,42 ± 31%	19,3 ± 46%
R_p (высота максимального. выступа), мкм	0,52 ± 20%	13,7 ± 15%
Δa (среднеарифметический наклон профиля), град	1,96 ± 21%	4,22 ± 17%

На снимках оптического микроскопа в микрометровом диапазоне наглядно видно отличие структуры поверхности стали до эксперимента и после. Фотографии сделаны в одном масштабе, на снимке после эксперимента видны более глубокие борозды, высота шероховатости увеличилась, борозд стало больше. Недостатком оптического микроскопа ММУ-3 является трудоёмкость и погрешность восстановления трёхмерной структуры из чёрно-белых микрофотографий с помощью геометрического моделирования. Поэтому для количественной оценки развитости структуры также были получены профилограммы поверхности (см. рис. 5) с помощью измерительного комплекса ПКМ-3.

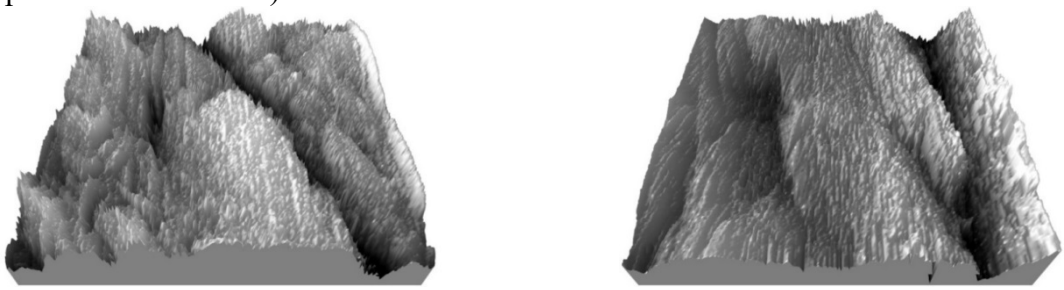
Для получения детального представления о развитости структуры в микро- и нанометровом диапазоне были получены данные с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Результаты объёмной компьютерной визуализации данных СТМ представлены на рис. 6 и 7.

Для обобщения полученных количественных данных на микро- и наноуровне применим теорию фракталов. Величина фрактальной размерности D тесно связана с геометрией рельефа, как показано в работах [8]. Фрактальная (Хаусдорфа-Безиковича) размерность D, в отличие от топологической (целой) размерности D_k, в общем случае является дробной, т.е. $D > D_k$.



а б

Рис. 6. 3D визуализация снимков поверхности стали $12X18H10T$ до эксперимента (а) и после (б), полученные с помощью измерительного комплекса ПКМ-3 (поле сканирования 35×35 мкм).



а б

Рис. 7. 3*D* визуализация снимков поверхности стали $12X18H10T$ до эксперимента (а) и после (б), полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа УМКА-02-Е (поле сканирования 980,1× 980,1нм).

Вычисление фрактальной размерности проводилось с использованием метода сетки, т.е. построением эталонных квадратов, покрывающих кривую профилограммы, или кубов, охватывающих изучаемый отсек поверхности, что описано в многочисленных работах [2, 9, 10], посвященных реализации процедуры Е. Федера [11], т.е. подсчётом количества квадратов, покрывающих профилограмму. В результате получаем размерность профилей, показанных на рис. 3, равными $D_{C_1} = 1{,}54$ и $D_{C_2} = 1{,}61$. Хотя строгого доказательства соотношения фрактальной размерности профиля D_C и фрактальной размерности поверхности D нет, принято считать, что $D = D_C + 1$ [12-14]. Поэтому, применительно ко всей поверхности в микрометровом диапазоне, принимаем фрактальные размерности, равные 2,54 и 2,61, соответственно, для стали $12X18H10T$ до эксперимента и после. Результаты расчёта размерностей отсеков поверхности в нанометровом диапазоне дают $D_1 = 2{,}56 \pm 12\%$ и $D_2 = 2{,}62 \pm 12\%$, соответственно, для стали $12X18H10T$ до эксперимента и после. Значение $D_S = 2{,}5$ в формуле (2) соответствует случайной

броуновской поверхности. Считается, что такая поверхность является максимально развитой для поверхностей без внутренних пор. Поэтому можно сделать вывод о том, что после трения поверхность становится максимально развитой. Развитость поверхности до воздействия трения на наноуровне объясняется отсутствием полировки до экспериментов, в связи с чем, для узлов трения предлагается модель с фрактальной размерностью $D_S = 2{,}5$. Относительно размерности D_C кластеров контакта, нужны дополнительные исследования как в отношении методического подхода, так и в отношении определения погрешностей. Ясно, что для численных исследований можно использовать броуновские поверхности.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Для оценки площади контакта между поверхностями при трении и теплопередаче удобно использовать фрактальную теорию.

2. Показано, что поверхность обычной стали, подвергавшейся механическому воздействию на наноуровне близка к броуновской поверхности с фрактальной размерностью $D_S = 2{,}5$.

4. Заключение

Фрактальная размерность как мера развитости поверхностной структуры может служить количественной характеристикой поверхности при изучении эксплуатационных пар трения и теплопередаче на контакте различных материалов. В дальнейшем, предполагается:

– разработка математической модели с учётом уноса массы (наиболее критичного параметра при трении материалов);

– исследование зависимости площади контакта между поверхностями от фрактальной (кластерной) размерности;

– создание модуля расчёта площади контакта пар трения.

Результаты численного моделирования трения и теплообмена между подвижными узлами, планируется валидировать по результатам экспериментов для оценки погрешности.

Библиографический список:

1. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики: ГОСТ 2789-73; введ. 01.01.1975. – М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров, 1973. – 14 с.

2. **Иванов, Г.С.** Фрактальная геометрическая модель микроповерхности / Г.С. Иванов, Ю.В. Брылкин // Геометрия и графика. – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 4-11. DOI: 10.12737/18053.

3. **Чичинадзе, А.В.** Основы трибологии (трение, износ, смазка) / А.В. Чичинадзе, Э.Д. Браун, Н.А. Буше и др.; под общ. ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2001. – 664 с.

4. **Jourani, A.** Effect of 3D fractal dimension on contact area and asperity interactions in elastoplastic contact / A. Jourani // AIP Advances. – 2016. – V. 6. – I. 5. – P. 055309-1-055309-10. DOI: 10.1063/1.4949564.

5. **Pan, W.** Influence of surface topography on three-dimensional fractal model of sliding friction / W. Pan, X. Li, L. Wang, J. Mu, Z. Yang // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 9. – P. 095321-1-095321-12 DOI: 10.1063/1.4999036.

6. **Frank, M.** Heat transfer across a fractal surface / M. Frank, M. Papanikolaou, D. Drikakis, K. Salonitis // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 151. – I. 13. – P. 134705-1-134705-10. DOI: 10.1063/1.5115585.

7. Материалы металлические и неметаллические. Метод определения коэффициента трения и износа в вакууме. ОСТ 92-1296-82. – Королёв: Изд-во ЦНИИмаш, 1982. – 41 с.
8. **Mandelbrot, B.B.** The fractal geometry of nature / B.B. Mandelbrot. – 3rd ed. – New York: Henry Holt and Company, 1983. – 468 p.
9. **Брылкин, Ю.В.** Моделирование структуры рельефа реальных поверхностей на основе фракталов в аэродинамике разреженных газов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Космонавтика и ракетостроение. – 2014. – № 3(76). С. 22-28.
10. **Брылкин, Ю.В.** Исследование микро- и наноструктуры поверхности медного сплава с использованием теории фракталов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Космонавтика и ракетостроение. – 2016. – № 5(90). – С. 89-95.
11. **Feder, J.** Fractals / J. Feder // In series: Physics of Solids and Liquids. – New York: Springer, 1988. – XXVI + 284 p. DOI: 10.1007/978-1-4899-2124-6.
12. **Торхов, Н.А.** Фрактальная геометрия поверхностного потенциала электрохимически осажденных пленок платины и палладия / Н.А. Торхов, В.А. Новиков // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – Вып. 8. – С. 1109-1116.
13. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.
14. **Иванов, Д.В.** Получение наноразмерных пленок платины, обладающих фрактальными свойствами / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Е.М. Семенова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 73-88. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.073.

References:

1. GOST 2789-73. *Sherokhovatost' poverkhnosti. Parametry i kharakteristiki [Surface roughness. Parameters and characteristics]*. Moscow, USSR National Committee on Standards at the Cabinet of Ministers, 1973, 14 p. (In Russian).
2. Ivanov G.S., Brylkin Yu.V. Fraktal'naya geometricheskaya model' mikropoverkhnosti [Fractal geometric model of microsurface], *Geometriya i grafika [Geometry & Graphics]*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 4-11. DOI: 10.12737/18053. (In Russian).
3. Chichinadze A.V., Braun E.D., Bushe N.A. et al. *Osnovy tribologii (trenie, iznos, smazka)* [Basics of tribology (friction, wear, lubrication)], ed. by. A.V. Chichinadze. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001, 664 p. (In Russian).
4. Jourani A. Effect of 3D fractal dimension on contact area and asperity interactions in elastoplastic contact, *AIP Advances*, 2016, vol. 6, issue 5, pp. 055309-1-055309-10. DOI: 10.1063/1.4949564.
5. Pan W., Li X., Wang L., Mu J., Yang Z. Influence of surface topography on three-dimensional fractal model of sliding friction, *AIP Advances*, 2017, vol. 7, issue 9, pp. 095321-1-095321-12 DOI: 10.1063/1.4999036.
6. Frank M., Papanikolaou M., Drikakis D., Salonitis K. Heat transfer across a fractal surface, *The Journal of Chemical Physics*, 2019, vol. 151, issue 13, pp. 134705-1-134705-10. DOI: 10.1063/1.5115585.
7. OST 92-1296-82. Materialy metallicheskie i nemetallicheskie. Metod opredeleniya koeffitsienta treniya i iznosa v vakuume [Metallic and non-metallic materials. Vacuum friction ratio and wear assessment method]. Korolev, TSNIIMASH Publ., 1982, 41 p. (In Russian).
8. Mandelbrot B.B. *The fractal geometry of nature,* 3rd ed. New York, Henry Holt and Company, 1983, 468 p.
9. Brylkin Yu.V., Kusov A.L. Modelirovanie struktury rel'efa real'nykh poverkhnostej na osnove fraktalov v aerodinamike razrezhennykh gazov [Modeling of the real relief surfaces structure, based on fractals in the aerodynamics of rarefied gases], *Kosmonavtika i raketostroenie*, 2014, no. 3 (76), pp. 22-28. (In Russian).
10. Brylkin Yu.V., Kusov A.L. Issledovanie mikro- i nanostruktury poverkhnosti mednogo splava s ispol'zovaniem teorii fraktalov [Analysis of microand nanostructure of copper alloy surface by using the fractal theory], *Kosmonavtika i raketostroenie*, 2016, no. 5 (90), pp. 89-95. (In Russian).
11. Feder J. *Fractals*, Physics of Solids and Liquids. New York, Springer, 1988, XXVI + 284 p. DOI: 10.1007/978-1-4899-2124-6.
12. Torkhov N.A., Novikov V.A. Fractal geometry of the surface potential in electrochemically deposited platinum and palladium films, *Semiconductors*, 2009, vol. 43, issue 8, pp. 1071-1077. DOI: 10.1134/S106378260908020X.
13. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskikh plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography], Tver, Tver State Unibersity Publ., 2019, 168 p. (In Russian).

14. Ivanov D.V., Antonov A.S., Semenova E.M. et al. Poluchenie nanorazmernykh plenok platiny, obladayushchikh fraktal'nymi svojstvami [Obtaining nanosized platinum films with fractal properties], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 73-88. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.073. (In Russian).

Original paper

Problems of quantitative assessment of the friction couple contact area

V.O. Belavin, Yu.V. Brylkin, S.V. Zaletaev, A.L. Kusov, V.V. Pavlikov, A.A. Potapov, V.A. Tsarkova

Central Institute of Machine Building, Korolev, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.327

Abstract: The results of our research of the surface of steel disks before and after friction are presented. Problems of the friction couple contact area estimation were under consideration. The results of searching a universal criterion of the friction couple contact area quantitative estimation are discussed. Using optical and scanning tunneling microscopy allows studying the surface profile at the micro- and nanoscales. An approach for determination of the contact area between bodies is proposed on the basis of the fractals theory. Such an approach allows to describe the heat transfer between bodies (conductive at contacts and radiant in pores heat exchange), to define the dependence of the friction force on the applied external force. The offered technique for the quantitative estimation of the surface structure at the micro- and nanoscales by means of the fractal theory will allow improving the accuracy of the spacecrafts thermal modes calculation as well as parameters of the knots of friction in them. This, in turn, will positively affect reliability and durability of the future spacecrafts. Improvement of methods in our further work will be aimed at studying tribological properties of the robotic products under the influence of the space factors and validation of the numerical modeling of the friction and heat exchange between mobile knots using results of experiments.

Keywords: tribology, thermal modes, robotics, steel surface, microscopy, fractal analysis, friction couple.

Белавин Владимир Олегович – заместитель начальника Комплекса теплообмена и аэрогазодинамики по экспериментальной базе, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
Брылкин Юрий Владимирович – к.т.н., заместитель начальника Центра прикладных исследований – начальник Комплекса теплообмена и аэрогазодинамики, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
Залетаев Сергей Васильевич – к.т.н., заместитель начальника отдела, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
Кусов Андрей Леонидович – к.ф.-м.н., начальник лаборатории, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
Павликов Владимир Викторович – главный специалист, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
Потапов Александр Александрович – заместитель начальника отдела, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»
Царькова Виктория Алексеевна – начальник сектора, АО «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Vladimir O. Belavin – Deputy head of heat exchange and aerogasdynamic complex, Central Institute of Machine Building
Yuriy V. Brylkin – Ph. D., Head of heat exchange and aerogasdynamic complex, Central Institute of Machine Building
Sergey V. Zaletaev – Ph. D., Deputy head of department, Central Institute of Machine Building
Andrey L. Kusov – Ph. D., Head of laboratory, Central Institute of Machine Building
Vladimir V. Pavlikov – Chief specialist , Central Institute of Machine Building
Alexander A. Potapov – Deputy chief of department, Central Institute of Machine Building
Victoria A. Tsarkova – Head of sector, Central Institute of Machine Building

Поступила в редакцию/received: 10.01.2024; после рецензирования/revised: 12.02.2024; принята/accepted: 15.03.2024.

УДК 51-72.530.145 *Краткое сообщение*

Расчет спектра полупроводника арсенида галлия с треугольной потенциальной функцией методом степенных рядов

И.Н. Беляева[1], Н.И. Корсунов[1], Н.А. Чеканов[1], А.Н. Чеканов[2]
[1] ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
308015, Россия, Белгородская область, Белгород, ул. Победы, 85
[2]ФГКОУ ВО «Белгородский юридический институт МВД РФ им. И.Д. Путилина»
308002, Россия, Белгородская область, Белгород, ул. Горького, 71
ibelyaeva@bsu.edu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.337

Аннотация: В работе исследованы квантовые характеристики широко используемого полупроводника арсенида галлия в современной перспективной области микроэлектроники. Для уровней энергии в треугольной потенциальной яме получены аналитические выражения с применением нулей функции Эйри. Кроме того, методом степенных рядов решено соответствующее уравнение Шрёдингера с этой потенциальной функцией и вычислены, как энергетический спектр нижних уровней, так и соответствующие волновые функции. Обнаружено удовлетворительное согласие значений энергетических уровней, полученных в обоих подходах, но отмечена перспективность расчетов квантовых характеристик непосредственно по уравнению Шрёдингера. Решение уравнения Шрёдингера ищется в виде линейной комбинации двух линейно независимых решений в виде степенных рядов. Коэффициенты этой линейной комбинации зависят от полной энергии как параметра. Учет граничных условий на границе отрезка интегрирования приводят к линейной алгебраической системе уравнений для этих коэффициентов. Нетривиальные решения этой системы определяют, как спектр энергий, так и соответствующие волновые функции. Из-за резкой зависимости уровней энергии от вида волновых функций необходим тщательный выбор граничных точек, а также числа членов в рядах волновых функций. Оптимальные значения указанных подгоночных параметров позволяют получить значения уровней энергии с высокой желаемой точностью.

Ключевые слова: гетероструктуры, компьютерное моделирование, уравнение Шрёдингера, арсенид галлия, энергетический спектр, волновые функции, метод степенных рядов, функция Эйри.

В последние несколько десятилетий во всем мире ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования микроскопических гетероструктур с целью создания приборов и устройств, которые станут элементами больших интегральных схем, способных с высокой скоростью перерабатывать и хранить огромные объёмы информации и составят основу нового поколения электронных и оптоэлектронных машин [1-8]. Наиболее удачной парой для наращивания квантовых ям является полупроводник $GaAs$ арсенид галлия и твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия. Величина x есть доля атомов галлия, замещенных атомами алюминия. Обычно x изменяется от 0,15 до 0,35. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$

© И.Н. Беляева, Н.И. Корсунов, Н.А. Чеканов, А.Н. Чеканов, 2024

она растет с ростом x и при $x = 1$ ширина равна 2,2 эВ [1]. Для теоретического описания движения электронов в арсениде галлия применяется уравнение Шрёдингера с треугольной потенциальной ямой [1]:

$$V(x) = \begin{cases} \alpha x, \ \alpha = |e| \cdot |\mathbf{E}|, \ x > 0, \\ \infty, \ \ x \le 0. \end{cases} . \qquad (1)$$

Таким образом, в области $x > 0$ электрон движется в однородном электрическом поле с напряженностью $\mathbf{E}$, а в начале координат имеется бесконечно высокая отражающая стенка, то есть имеется треугольная потенциальная яма $V(x)$. Тогда соответствующее уравнение Шрёдингера в атомной системе единиц ($\hbar = m = e = 1$) (см., например, [9]) запишется в виде:

$$\left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + \alpha x \right] \psi(x) = E\psi(x), . \qquad (2а)$$

с граничными условиями:

$$\psi(0) = 0, \ \psi(\infty) \to 0 . \qquad (2б)$$

функция $V(x)$ образует треугольную потенциальную яму и является функцией разрывной. Значения параметров R_{left} и R_{right} можно оценить из асимптотик функции Эйри при $x \to \pm\infty$. Эти параметры представляют левые и правые краевые точки интервала интегрируемости уравнения Шредингера в виде степенных рядов. Их конкретные значения, как и параметр числа членов в степенных рядах, определяются методом их вариации, при которых значения уровней энергии практически не изменяются. В наших расчетах эти оптимальные значения равны $R_{left} = -0{,}28 \cdot 10^{-26}$. $R_{right} = 13{,}5$, а число членов ряда находится в области 150-200. При этом согласно вариационному принципу значения полученных уровней энергии будут собственными значениями краевой задачи (2а), (2б) с точностью 10^{-5}. Уравнение (2а), (2б) решаем с применением обобщенных степенных рядов [10] при помощи разработанной компьютерной программы [11]. В Таблице 1 представлен вычисленный спектр энергий уравнения Шрёдингера (2а), (2б), полученный с помощью разработанной программы EWA [11], в атомных единицах энергии (а.е.э.) в первой колонке, и для удобства в практических единицах энергии во второй колонке.

Волновые функции $\psi_n(x)$ получены в виде степенных рядов. Для получения уровней энергии с высокой точностью требуются волновые функции с несколькими десятками членов в их рядах (примерно 100-200 членов), поэтому из-за громоздкости ряды для волновых функций не приводятся.

Таблица 1. Энергетический спектр уравнения Шрёдингера (2а), (2б) при значении параметра α =1.

№	E_n, а.е.э.	E_n, эВ
0	1,85575	50,4949575
1	3,24446	88,2817566
2	4,381671	119,2252679
3	5,386613	146,5697397
4	6,305263	171,5662062

Уравнение (2а) перепишем в виде:

$$\psi''_{xx} - 2\alpha(x - E/\alpha)\psi(x) = 0\,. \qquad (3)$$

В уравнении (2а) выполним замену независимой переменной:

$$z = \beta(x - E/\alpha),\ (x - E/\alpha) = z/\beta\,, \qquad (4)$$

в которой величину β подберем ниже. При этой замене уравнение Шрёдингера примет вид

$$\psi''_{zz} - (2\alpha/\beta^3)z\psi(z) = 0\,. \qquad (5)$$

Если положить $2\alpha = \beta^3$, то исходное уравнение Шрёдингера сведется к специальному уравнению Эйри [12]:

$$\psi''_{zz} - z\psi(z) = 0\,. \qquad (6)$$

Решением этого уравнения, убывающим до нуля при $z \to \infty$ является функция Эйри $Ai(z)$, тогда $\psi(x) \approx 1/2 \cdot x^{-1/4} \cdot \exp\left\{-2/3 \cdot x^{3/2}\right\}$, то есть решением исходного уравнения Шрёдингера (2а), (2б) является следующая функция:

$$\psi(x) \approx const \cdot Ai\left[z(x)\right] = const \cdot Ai\left[\beta(x - E/\alpha)\right]. \qquad (7)$$

Такое представление волновой функции дает возможность записать собственные значения исходного уравнения Шрёдингера посредством значением нулей функции Эйри. В самом деле, условие $\psi(x = 0)$ с учетом (7) приводит к уравнению

$$\psi(x = 0) = Ai\left[\beta(-\beta E/\alpha)\right] = 0. \qquad (8)$$

И если через z_n обозначить нули функции Эйри $Ai(z_n) = 0$, все которые есть отрицательные числа [12, 13], то из уравнения (8) непосредственно получаем следующую формулу для уровней энергии в атомной системе единиц:

$$E_n = -z_{n+1} \cdot \sqrt[3]{\alpha^2/2},\ n = 0,1,2.... \qquad (9)$$

Так как основному состоянию с энергией E_0 соответствует первый корень z_1, то все остальные уровни энергии и будут вычисляться по формуле (9), которая совпадает, например, с подобной формулой из книги [4]. Значения уровней энергии, вычисленных методом степенных рядов и вычисленных по аналитической формуле (9) согласуются с точностью 10^{-4}%.

Напомним, что в атомной системе единиц единица измерения

энергии равна $4{,}36 \cdot 10^{-11}$ эрг = 27,21 эВ. Сравнение уровней энергий E_n, полученных из решения уравнения Шрёдингера (2а), (2б) и вычисленных по формуле (9) показывает, что значения уровней энергий согласуются с точностью порядка 10^{-4} процента.

Однако этот описанный факт о связи уравнений Шрёдингера и Эйри и полученная формула (10) не дают никакой практической выгоды, так как расчеты нулей функции Эйри составляют достаточно сложную самостоятельную задачу [13]. И, без сомнения, более перспективнее и рациональнее, а также и быстрее вычислять спектр и волновые функции из уравнения Шрёдингера (2а), (2б) при любых α, например, прямым методом решения уравнения Шрёдингера, например, с применением метода степенных рядов [11] или другими имеющимися методами [14]. К сожалению, в текущей литературе не имеются сведения об экспериментальных значениях уровней энергии в арсениде галлия. Следует также отметить, что потенциальная функция в виде треугольной ямы построена только на качественном уровне на основе анализа электронных свойств и зонной структуры компонент арсенида галлия [15] и не содержит конкретных параметров этой гетероструктуры. Поэтому полученные результаты следует рассматривать как модельные, хотя разработанная программа решения уравнения Шредингера достаточно точно вычисляет энергетический спектр и волновые функции.

Библиографический список:

1. **Lesovik, G**. Electronic transport in meso- and nano-scale conductors / G. Lesovik. – Zurich: ETH Zurich, 2008. – 156 p.
2. **Supriyo, D.** Quantum transport: atom to transistor / D. Supriyo; 2nd ed. **–** Cambridge**:** Cambridge University Press, 2005. – 420 p. DOI: 10.1017/CBO9781139164313.
3. **Harrison, P**. Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures / P. Harrison; 2nd ed. – Chichester: John Willey & Sons, LTD, 2005. – 502 p. DOI: 10.1002/0470010827.
4. **Демиховский, В.Я.** Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер. – М.: Логос, 2000. – 248 с.
5. **Шик, А.Я.** Физика низкоразмерных систем / А.Я. Шик, Л Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков; под ред. А.Я Шика. – СПб.: Наука, 2001. – 160 с.
6. **Хлудков, С.С.** Полупроводниковые приборы на основе арсенида галлия с глубокими примесными центрами / С.С. Хлудков, О.П. Толбанов, М.Д. Вилисова, И.А. Прудаев; под. ред. О.П. Толбанова. – Томск: Издательский Дом Томского госуниверситета, 2016. – 258 с.
7. **Тавгер, Б.А.** Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках / Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский // Успехи физических наук. – 1968. – Т. 96. – Вып. 9. – С. 61-86. DOI: 10.3367/UFNr.0096.196809d.0061.
8. **Демиховский, В.Я.** Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? / В.Я. Демиховский // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 5. – С. 80-86.
9. **Ландау, Л.Д.** Курс теоретической физики. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц; 6-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 800 с.
10. **Степанов, В.В.** Курс дифференциальных уравнений / В. В. Степанов. – М.: ГИТТЛ, 1953. – 468 с.
11. **Беляева, И.Н.** Построение общего решения дифференциальных уравнений фуксовского типа в виде степенных рядов / И.Н. Беляева, Ю.А. Уколов, Н.А. Чеканов. Зарегистрировано в Отраслевом фонде алгоритмов и программ. – М.: ВНТИЦ, 2005. – № 50200500089.

12. **Airy, G.B.** On the intensity of light in the neighbourhood of a caustic / G.B. Airy // Transactions of the Cambridge Philosophical Society. – 1838. – V. 6. – P. 379-402.
13. **Яковлева, Г.Д**. Таблицы функций Эйри и их производных / Г.Д. Яковлева. – М.: Наука, 1969. – 377 с.
14. **Чеканов, Н.А.** Символьно-численные методы решения дифференциальных уравнений классической и квантовой механики / Н.А. Чеканов, И.Н. Беляева, И.К. Кириченко, Н.Н. Чеканова. – Харьків: «ИСМА», 2019 – 420 с.
15. **Штокман, Х.-Ю.** Квантовый хаос: введение / Х.-Ю. Штокман; пер. с англ. А.И. Малышева. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 376с.

References:

1. Lesovik G. *Electronic transport in meso- and nano-scale conductors*. Zurich, ETH Zurich, 2008, 156 p.
2. Supriyo D. *Quantum transport: atom to transistor*, 2nd ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, 420 p. DOI: 10.1017/CBO9781139164313.
3. Harrison P. *Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures,* 2nd ed. Chichester, John Willey & Sons, LTD, 2005, 502 p.
4. Demixovskij V.Ya, Vugalter G. A. *Fizika nizkorazmernykh system* [Physics of quantum low-dimensional structures]. Moscow, Logos Publ., 2000, 248 p. (In Russian).
5. Shik A.Ya, Bakueva L.G., Musixin S.F., Ryghkov S.A. *Fizika nizkorazmernykh system* [Physics of low-dimensional systems], ed. by A.Ya Shik. Saint Peterburg, Nauka Publ., 2001, 160 p. (In Russian).
6. Hludkov S.S., Tolbanov O.P., Vilisova M.D., Prudaev I.A. *Poluprovodnikovye pribory na osnove arsenida galliya s glubokimi primesnymi tsentrami* [Gallium arsenide-based semiconductor devices with deep impurity centers], ed, by O.P. Tolbanov. Tomsk, Tomsk State University Publ., 2016, 258 p. (In Russian).
7. Tavger B.A., Demikhovskii V.Ya. Quantum size effects in semiconducting and semimetallic films, *Soviet Physics Uspekhi,* 1969, vol. 11, issue 5, pp. 644-658. DOI: 10.3367/UFNr.0096.196809d.0061.
8. Demikhovskii V.Ya. Kvantovye yamy, niti, tochki. Chto eto takoe? [Quantum wells, threads, dots. What are they?], *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal [Soros Educational Journal]*, 1997, no. 5, p. 80-86. (In Russian).
9. Landau L.D., Lifshits E.M. *Kurs teoreticheskoj fiziki* [Course of theoretical physics], 10 volumes. Vol. III. Kvantovaya mekhanika (nerelyativistskaya teoriya) [Quantum mechanics (non-relativistic theory)], 6th ed. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2004, 800 p. (In Russian).
10. Stepanov V.V. *Kurs differentsial'nykh uravnenij* [Course of differential equations]. Moscow, GITTL Publ., 1953, 468 p. (In Russian).
11. Belyaeva I. N., Ukolov Yu.A., Chekanov N.A. *Postroenie obshchego resheniya differencial'nykh uravnenij fuksovskogo tipa v vide stepennykh ryadov [Construction of a general solution of differential equations of Fuchsian type in the form of power series]*. Moscow, The All-Russian Scientific and Technical Information Center, 2005, no. 50200500089. (In Russian).
12. Airy G.B. On the intensity of light in the neighbourhood of a caustic, Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 1838, vol. 6, pp. 379-402.
13. Yakovleva G.D. *Tablitsy funktsij Ejri i ikh proizvodnykh* [Tables of Airy functions and their derivatives]. Moscow, Nauka Publ., 1969, 377 p. (In Russian).
14. Chekanov N.A., Belyaeva I.N., Kirichenko I.K., Chekanova N.N. *Simvol'no-chislennye metody resheniya differentsial'nykh uravnenij klassicheskoj i kvantovoj mekhaniki* [Symbolic-numerical methods for solving differential equations of classical and quantum mechanics]. Kharkov: ISMA Publ., 2019, 420 p. (In Russian).
15. Stockman, H.-J**.** Quantum Chaos. An introduction. Cambridge: Cambridge University Press, 1999, XI, 368 p. DOI: 10.1017/CB09780511524622.

Short communication

Calculation of the spectrum of a gallium arsenide semiconductor with a triangular potential function by the power series method

I.N. Belyaeva[1], N.I. Korsunov[1], N.A. Chekanov[1], A.N. Chekanov[2]
[1]*Belgorod national research university, Belgorod, Russia*
[2]*Belgorod law institute of MIA of the Russian Federation named after I.D. Putilin, Belgorod, Russia*
DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.337

Abstract: The paper investigates the quantum characteristics of the widely used semiconductor gallium arsenide in the modern promising field of microelectronics. For the energy levels in a triangular potential well, analytical expressions are obtained using the zeros of the Airy function. In addition, the corresponding Schrödinger equation with this potential function is solved by the power

series method and both the energy spectrum of the lower levels and the corresponding wave functions are calculated. Satisfactory agreement between the values of the energy levels obtained in both approaches is found, but the prospects of calculating the quantum characteristics directly using the Schrödinger equation are noted. The solution of the Schrödinger equation is sought as a linear combination of two linearly independent solutions in the form of power series. The coefficients of this linear combination depend on the total energy as a parameter. Taking into account the boundary conditions on the boundary of the integration segment leads to a linear algebraic system of equations. Nontrivial solutions of this system determine both the energy spectrum and the corresponding wave functions. Due to the sharp dependence of the energy levels on the type of wave functions, a careful choice of boundary points is necessary, as well as the number of terms in the series of wave functions. Optimal values of the specified fitting parameters allow us to obtain the values of the energy levels with the desired high accuracy.
Keywords: heterostructures, computer modeling, Schrödinger equation, gallium arsenide, energy spectrum, wave functions, power series method, Airy function.

Беляева Ирина Николаевна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры информатики, естественнонаучных дисциплин и методик преподавания, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
Корсунов Николай Иванович – д.т.н., профессор, профессор кафедры математического и программного обеспечения информационных систем, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
Чеканов Николай Александрович – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры прикладной математики и компьютерного моделирования, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
Чеканов Александр Николаевич – старший преподаватель кафедры обеспечения безопасности на объектах транспорта, ФГКОУ ВО «Белгородский юридический институт МВД РФ им. И.Д. Путилина»

Irina N. Belyaeva – Ph. D., Docent, Department of Computer Science, Natural Sciences and Teaching Methods, Belgorod National Research University
Nikolay I. Korsunov – Dr. Sc., Professor, Department of Mathematical and Software Information Systems, Belgorod National Research University
Nikolay A. Chekanov – Dr. Sc., Professor, Department of Applied Mathematics and Computer Modeling, Belgorod National Research University
Aleksandr N. Chekanov – Senior Lecturer, Department of Security at Transport Facilities Belgorod Law Institute of MIA of the Russian Federation named after I.D. Putilin

Поступила в редакцию/received: 01.08.2024; после рецензирования/revised: 22.08.2024; принята/accepted 24.09.2024.

УДК 538.91+94 *Краткое сообщение*

Вариационный квантовый алгоритм для малоразмерных систем в базисе Паули

Д.О. Голов, Н.А. Петров, А.Н. Цирулев
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер. 35
tsirulev.an@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.343

Аннотация: В последнее десятилетие вариационные квантовые алгоритмы реализованы на современных квантовых вычислителях и успешно решают практические задачи оптимизации, квантовой химии и машинного обучения. В работе предложен новый вариационный квантовый алгоритм по схеме Монте-Карло, использующий случайный выбор генераторов унитарного преобразования с оптимизацией целевого функционала посредством алгоритма отжига или Метрополиса-Гастингса. Состояния квантовой системы в форме оператора плотности и ее модельный гамильтониан представлены разложениями в базисе Паули. В алгоритме зависимость состояния системы от варьируемых параметров заменена случайным выбором генератора Паули, определяющего унитарное преобразование состояния. Эффективность алгоритма отжига непосредственно связана с равновероятным выбором перехода от одного состояния к другому, поэтому в работе используется компромисный вариант равномерного распределения выборки операторов из группы $SU(2)^n$ – прямого произведения групп $SU(2)$, где n – число кубитов в системе. Случайный выбор однокубитного оператора по мере Хаара на $SU(2)$ выполняется в координатах Хопфа на многообразии группы (трехмерной сфере). Результаты тестирования алгоритма показывают, что он может быть эффективен для малоразмерных систем.

Ключевые слова: вариационный квантовый алгоритм, алгоритм отжига, унитарное преобразование, базис Паули, разложение гамильтониана, равномерное распределение случайной величины на трехмерной сфере, координаты Хопфа.

1. Введение

На современном этапе развития технологий вариационные квантовые алгоритмы представляют единственный класс квантовых алгоритмов, реализованный на квантовых процессорах и при этом имеющий явное практическое значение. Они широко применяются в реальных расчетах квантовой химии, квантового машинного обучения, в задачах квадратичной оптимизации и многих других областях. Для выполнения вариационного квантового алгоритма реальная система моделируется малоразмерной системой кубитов со специально подобранным эффективным гамильтонианом, который проще гамильтониана реальной системы, но отражает некоторые ее характеристики, существенные в данной задаче [1]. Такой подход является универсальным и лежит в основе проектирования современных квантовых процессоров [2, 3], в которых квантовое вычисление сводится к применению некоторой квантовой схемы к начальному состоянию

© Д.О. Голов, Н.А. Петров, А.Н. Цирулев, 2024

системы кубитов с последующим измерением результата. Как правило, выбор системы кубитов и гамильтониана не представляет сложности в задачах машинного обучения и квадратичной оптимизации. Однако для фермионных систем квантовой химии, т.е. атомов и молекул, реальный гамильтониан выражается через операторы рождения и уничтожения в схеме вторичного квантования, упрощается посредством игнорирования взаимодействий малой интенсивности и пространственной части гамильтониана, а затем преобразованием Йордана-Вигнера [4] выражается через операторы Паули. С точки зрения доступных технологий, моделирующая система кубитов должна быть малоразмерной как в отношении числа кубитов, так и разреженности матрицы гамильтониана.

В данной работе предлагается новый вариационный квантовый алгоритм, сочетающий квантовую вычислительную часть с методом Монте-Карло, в частности, с методом отжига (возможны и другие варианты) как эвристического метода оптимизации. Во втором разделе рассматривается общая схема вариационных квантовых алгоритмов на примере основного состояния системы, связанного с минимумом функционала энергии. В третьем разделе даны описание алгоритма и результат тестирования данного алгоритма на модельном гамильтониане. В заключении дан набросок обоснования сходимости алгоритма.

В работе применяется система единиц, в которой постоянная Планка, скорость света и постоянная Больцмана равны единице: $\hbar = c = k_B = 1$. Тогда единственной размерной единицей является единица длины, причем энергия и температура измеряются в обратных единицах длины. При этом единица длины остается неопределенной, поскольку все соотношения в описании алгоритма масштабно инвариантны.

2. Вариационные квантовые алгоритмы

В квантовой теории вариационные алгоритмы являются или чисто классическими, или гибридными [5, 6]. В обоих случаях часть алгоритма, осуществляющая минимизацию некоторого функционала – обычно функционала энергии – выполняется на классическом компьютере. Классический вариационный алгоритм (алгоритм Ритца) для квантовой системы с гамильтонианом H (вообще говоря, H может быть произвольной наблюдаемой) имеет целью найти, точно или с хорошим приближением, глобальный минимум функционала

$$E(x) = \frac{\langle u(x)|H|u(x)\rangle}{\langle u(x)|u(x)\rangle},\ x = (x_1, ..., x_p), \tag{1}$$

отвечающего основному состоянию системы, а также ближайшие к нему локальные минимумы, которые определяют энергии низших возбужденных состояний. Варьирование параметров x, с применением

классических пошаговых методов оптимизации с классическим же вычислением его значения на каждом шаге, в идеальном случае приводит к глобальному минимуму $E(x)$. Для простых систем успешность алгоритма зависит только от удачного выбора начального вектора состояния $u(x)\rangle$. Но в многочастичных системах, моделируемых достаточно большим числом кубитов и соответствующих параметров, вычислительная сложность увеличивается не только за счет увеличения числа параметров в задаче оптимизации, но также и за счет вычисления значений $\langle u(x)|H|u(x)\rangle$. В вариационных квантовых алгоритмах последняя часть сложности исчезает, поскольку квантовый процессор вычисляет значения функционала (1) существенно быстрее, чем классический компьютер; оптимизация всегда выполняется на классическом компьютере.

Пусть квантовая система состоит из n кубитов. Базис Паули гильбертова пространства линейных операторов состоит из 4^n тензорных произведений

$$\sigma_K = \sigma_{ij...k} = \sigma_i \otimes \sigma_j ... \otimes \sigma_k , \qquad (2)$$

где K – десятичное представление строки $ij...k$ $(i, j, ...k \in \{0,1,2,3\})$ длины n. Базис Паули подробно рассмотрен в работах [7,8]. Отметим важные свойства данного базиса: (i) коэффициенты разложения произвольного эрмитова оператора в базисе Паули вещественны, а базисные элементы одновременно эрмитовы и унитарны; (ii) генераторы Паули, т.е. антиэрмитовы операторы вида $i\sigma_K$, образуют базис в алгебре Ли $su(2^n)$ группы $SU(2^n)$, действующей в гильбертовом пространстве квантовой системы; (iii) композиция операторов Паули является, с точностью до множителя $\{\pm 1, \pm i\}$, оператором Паули (например, $\sigma_{321}\sigma_{232} = -\sigma_{130}$); (iv) два оператора Паули вида (2) или коммутируют, или антикоммутируют.

Унитарное преобразование $U(t)$, которое переводит начальное состояние системы в основное, всегда можно эффективно реализовать с помощью вентилей, доступных на конкретном квантовом оборудовании, но более предпочтительно использование универсальных представлений, независимых от оборудования. Обычно выбирают представление вида:

$$U(t) = \prod_{K \in S} \exp(-it_K \sigma_K) , \qquad (3)$$

где S – подмножество множества натуральных чисел от 1 до $4^n - 1$, определяющее, какие именно базисные операторы входят в показатели экспонент. Различные вариационные квантовые алгоритмы, использующие такое представление унитарного преобразования, характеризуются, в первую очередь, выбором подмножества S, а кроме того, порядком расположения экспонент в произведении. В данной работе мы используем не вектор состояния системы, а оператор плотности $\rho(t)$, который также

естественно разлагается в базисе Паули, как и гамильтониан. В этом случае функционал энергии $E(x)$ принимает вид:

$$E(t) = Tr[\rho(t)H], \tag{4}$$

причем оператор плотности $\rho(t)$ преобразуется под действием унитарного преобразования $U_K = \exp(-it_K\sigma_K)$ по закону:

$$\rho(t) \to U_K \rho(t) U_K^{\dagger}. \tag{5}$$

Практическая генерация начального состояния в системе кубитов осуществляется посредством *n* однокубитных операторов Адамара и не представляет никакой технической сложности. Выполнение унитарного преобразования вида $\exp(-it_K\sigma_K)$ может быть осуществлено различными способами, например, с помощью метода связанного кластера кубитов [9]. В качестве начального состояния стандартно выбирается суперпозиция равномерно распределенных базисных состояний вычислительного базиса, для которой оператор плотности (чистого состояния) имеет вид:

$$\rho_s = \frac{1}{N}\sum_{k,l=0}^{N-1} |k\rangle\langle l| = \frac{1}{N}\sum_{K\in\{0,3\}^n} \sigma_K\ , \tag{6}$$

где $N = 2^n$, а операторы Паули σ_K содержат тензорные произведения только двух однокубитных операторов σ_0 и σ_3.

3. Описание алгоритма

В данной работе предлагается вариационный квантовый алгоритм по схеме Монте-Карло, использующий случайный выбор генераторов Паули унитарного преобразования с оптимизацией целевого функционала посредством алгоритма отжига или алгоритма Метрополиса-Гастингса. В самом общем случае эффективность алгоритма отжига непосредственно связана с равновероятным выбором перехода от одной конфигурации системы к другой, а в данном случае – от одного состояния к другому. Случайный выбор унитарного преобразования, согласованный с мерой Хаара на группе $SU(2^n)$, требует очень больших вычислительных ресурсов и трудно реализуем в современных квантовых схемах. В нашем подходе отдельно для каждого кубита осуществляется случайный выбор генератора преобразования. Точнее, выбор генератора согласован с формой унитарного преобразования (3) и инвариантной относительно левых и правых сдвигов мерой Хаара на прямом произведении *n* экземпляров группы $SU(2)$.

Произвольный унитарный однокубитный оператор имеет вид:

$$g(a) = a_0\sigma_0 + ia_1\sigma_1 + ia_2\sigma_2 + ia_3\sigma_3,$$

где параметры $a = (a_0, a_1, a_2, a_3)$ вещественны: это точки трехмерной сферы $a_0^2 + a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1$ – многообразия группы $SU(2)$ – объема $2\pi^2$. Мера Хаара

на $SU(2)$ имеет наиболее удобный вид в координатах Хопфа (этот результат мы получили прямым перебором различных координатных систем), поскольку в этом случае равномерно распределенную случайную величину можно определить явными формулами:

$$a_0 = \cos(2\pi y)\sqrt{1-x},$$
$$a_1 = \cos(2\pi z)\sqrt{x},$$
$$a_2 = \sin(2\pi z)\sqrt{x},$$
$$a_3 = \sin(2\pi y)\sqrt{1-x},$$

где случайные величины x, y, z равномерно распределены на отрезке [0, 1]. Такое представление существенно сокращает время вычислений по сравнению с использованием неявных формул. Отметим, что:

$$g(a) = \exp(it\sigma(s)) = \cos(t)\sigma_0 + i\sin(t)\sigma(s),\ \sigma(s) = s_1\sigma_1 + s_2\sigma_2 + s_3\sigma_3,$$
$$s = (s_1, s_2, s_3),\ s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 = 1,\ a_0 = \cos(t),\ a_k = s_k\sin(t),\ k = 1,2,3.$$

В основе алгоритма лежит случайный выбор генераторов Паули $\sigma(s)$ для унитарного преобразования:

$$U(t_K) = \exp\left(-it_K\sigma(s^{(1)})...\sigma(s^{(n)})\right) = \cos(t_K)\sigma_{0...0} + i\sin(t_K)\sigma(s^{(1)})...\sigma(s^{(n)}),$$

которое преобразует состояние квантовой системы. Кривая $U(t_K)$ на группе $SU(2)^n$ определяет кривую $\rho(t_K)$ в пространстве операторов плотности действием операторов на начальное (предыдущее) состояние. Изменением параметра $t_K \in [0, 2\pi]$ необходимо найти новое минимальное значение энергии $E(t_K)$ вдоль кривой $\rho(t_K)$ (и соответствующее преобразование из $SU(2)^n$) стартуя от прежнего состояния, соответствующего значению $t_K = 0$. Для обоснования алгоритма важно, что эта кривая инвариантна относительно левых и правых сдвигов также и на группе $SU(2^n)$, поскольку группа $SU(2)^n$ является ее подгруппой.

Алгоритмическое выполнение преобразований (5) основывается на легко проверяемых соотношениях:

$$\exp(-it\sigma_K)\sigma_L\exp(it\sigma_K) = \sigma_L, \text{ если } [\sigma_K, \sigma_L] = 0,$$
$$\exp(-it\sigma_K)\sigma_L\exp(it\sigma_K) = \cos(2t)\sigma_L - i\sin(2t)\sigma_K\sigma_L, \text{ если } \{\sigma_K, \sigma_L\} = 0,$$

так что преобразование (5) сводится к последовательности композиций базисных операторов Паули. Отметим также, во-первых, что в формуле (4) ненулевой след имеют только слагаемые, пропорциональные $\sigma_{0...0}$, поэтому вычисление значения энергии тривиально также и при классической реализации алгоритма. Во-вторых, при унитарных преобразованиях начальное состояние (6) и все последующие сохраняют набор базисных операторов (состоящих только из произведений σ_0 и σ_3), но

коэффициенты будут уже отличны от $1/N$.

Тестирование данного алгоритма выполнено на простейшей модели с гамильтонианом [10,11] вида

$$H = \frac{1}{12}\left(\sigma_{003} + \sigma_{030} + \sigma_{300} + \sigma_{113} + \sigma_{131} + \sigma_{311} + \sigma_{223} + \sigma_{232} + \sigma_{322} - 3\sigma_{333}\right),$$

для которого энергия основного состояния равна –1 (вычисляется точно). Результат достигается с точностью 10^{-2} при 42 итерациях с использованием стандартного классического алгоритма отжига [12].

4. Заключение

Предложенный в данной работе алгоритм отличается от других вариационных алгоритмов, во-первых, рандомизацией подхода; другими словами, он относится к методам Монте-Карло и является глубокой адаптацией вычислительного метода отжига к проблеме минимизации функционала энергии при условии вычисления значений энергии на квантовом процессоре и квантовом изменении состояния системы посредством унитарного преобразования. Обоснование алгоритма с чисто математической (помимо эмпирической) точки зрения заключается в том, что экспоненциальное отображение алгебры Ли $su(2^n)$ группы $SU(2^n)$ на многообразие группы сюръективно, поэтому всегда существует зависящий от параметра унитарный оператор, переводящий начальное состояние в любое другое состояние. Более того, этот оператор определяет на многообразии группы $SU(2^n)$ левоинвариантную кривую, которая получается посредством левого сдвига соответствующей однопараметрической подгруппы (т.е. экспоненты от некоторого генератора Паули). Во-вторых, использование оператора плотности вместо вектора состояния является новым элементом, который упрощает вычисления, поскольку композиция операторов Паули может быть вычислена сравнительно легко.

Библиографический список:

1. **Peruzzo, A.** A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor / A. Peruzzo, J. McClean, P. Shadbolt et al. // Nature Communications. – 2014. – V. 5. – Art. № 4213. – 7 p. DOI: 10.1038/ncomms5213.

2. **Китаев, А**. Классические и квантовые вычисления / А. Китаев, А. Шень, Ю. Вялый. – М.: МЦМНО, 1999. – 192 с.

3. **Нильсен, М**. Квантовые вычисления и квантовая информация / М. Нильсен, И. Чанг Пер.; пер. с англ. М.Н. Вялого, П.М. Островского. – М.: Мир, 2006. – 824 с.

4. **Ryabinkin, I.G.** Method: a systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer / I.G. Ryabinkin, T.-C. Yen, S.N. Genin, A.F. Izmaylov // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2018. – V. 14. – I. 12. – P. 6317-6326. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00932.

5. **McClean, J.R.** The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms / J.R. McClean, J. Romero, R. Babbush, A. Aspuru-Guzik // New Journal of Physics. – 2016. – V. 18. – Art. № 023023. – 22 p. DOI: 10.1088/1367-2630/18/2/023023.

6. **Chitambar, E**. Quantum resource theories / E. Chitambar, G. Gour // Reviews of Modern Physics. – 2019. – V. 91. – I. 2. – P. 025001-1-025001-48. DOI: 10.1103/RevModPhys.91.025001.

7. **Tsirulev, A.N.** A geometric view on quantum tensor networks / A.N. Tsirulev // European Physical Journal Web of Conferences. – 2020. – V. 226. – Art. № 02022. – 4 p. DOI: 10.1051/epjconf/202022602022.
8. **Nikonov, V.V.** Pauli basis formalism in quantum computations / V.V. Nikonov, A.N. Tsirulev // Mathematical modelling and geometry. – 2020. – V. 8. – № 3. – P. 1-14. DOI: 10.26456/mmg/2020-831.
9. **Taube, A.G.** New perspectives on unitary coupled-cluster theory / A.G. Taube, R.J. Bartlett // International Journal of Quantum Chemistry. – 2006. – V. 106. – I. 15. – P. 3393-3401. DOI: 10.1002/qua.21198.
10. **Андре, Э.** Моделирование запутанных состояний в кластерах кубитов / Э. Андре, А.Н. Цирулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 342-351. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.342.
11. **Андре, Э.** Модель трехкубитного кластера в термостате / Э. Андре, А.Н. Цирулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 223-230. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.223.
12. **Ingber, L.** Simulated annealing: practice versus theory / L. Ingber // Mathematical and Computer Modelling. – 1993. – V. 18. – I. 11. – P. 29-57. DOI: 10.1016/0895-7177(93)90204-C.

References:

1. Peruzzo A., McClean J., Shadbolt P. et al. A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor, *Nature Communications*, 2014, vol. 5, art. no. 4213, 7 p. DOI: 10.1038/ncomms5213.
2. Kitaev A.Y., Shen A.H., Vyalyi M.N. *Classical and quantum computation*, Graduate Studies in Mathematics. Providence, Rhode Island, American Mathematical Society, 2002, vol. 47, 272 p. DOI: 10.1090/gsm/047.
3. Nielsen M.A., Chuang I.L. *Quantum computation and quantum information.* Cambridge, Cambridge University Press, 2001, 814 p.
4. Ryabinkin I.G. , Yen T.-C., Genin S.N., Izmaylov A.F. Method: a systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2018, vol. 14, issue 12, pp. 6317-6326. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00932.
5. McClean J.R., Romero J., Babbush R., Aspuru-Guzik A. The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms, *New Journal of Physics*, 2016, vol. 18, art. no. 023023, 22 p. DOI: 10.1088/1367-2630/18/2/023023.
6. Chitambar E., Gour G. Quantum resource theories, *Reviews of Modern Physics*, 2019, vol. 91, issue 2, pp. 025001-1-025001-48. DOI: 10.1103/RevModPhys.91.025001.
7. Tsirulev A.N. A geometric view on quantum tensor networks, *European Physical Journal Web of Conferences*, 2020, vol. 226, art. № 02022, 4 p. DOI: 10.1051/epjconf/202022602022.
8. Nikonov V.V., Tsirulev A.N. Pauli basis formalism in quantum computations, *Mathematical modelling and geometry,* 2020, vol. 8, no. 3, pp. 1-14. DOI: 10.26456/mmg/2020-831.
9. Taube A.G., Bartlett R.J. New perspectives on unitary coupled-cluster theory, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, vol. 106, issue 15, pp. 3393-3401. DOI: 10.1002/qua.21198.
10. Andre E., Tsirulev A.N. Modelirovanie zaputannykh sostoyanij v klasterakh kubitov [Modeling of entangled states in qubit clusters], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 342-351. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.342. (In Russian).
11. Andre E., Tsirulev A.N. Model trehkubitnogo klastera v termoctate [Model of a three-qubit cluster in a thermal bath], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 223-230. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.15.223. (In Russian).
12. Ingber L. Simulated annealing: practice versus theory, // Mathematical and Computer Modelling, 1993, vol. 18, issue 11, pp. 29-57. DOI: 10.1016/0895-7177(93)90204-C.

Short Communication

Variational quantum algorithm for low-dimensional systems in the Pauli basis

D.O. Golov, N.A. Petrov, A.N. Tsirulev
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.343

Abstract: In the last decade, variational quantum algorithms implemented on modern quantum computers have successfully solved practical problems of optimization, quantum chemistry, and machine learning. We propose new variational quantum algorithm based on a Monte Carlo scheme that uses a random selection of the generators for a unitary transformation, and also uses optimization

of the objective functional employing the annealing or Metropolis-Hastings algorithm. The states of the quantum system in the form of a density operator and its model Hamiltonian are represented by expansions in the Pauli basis. In the algorithm, the state of the system is changed by means of a random choice of the Pauli generator that determines the unitary transformation of the state. The efficiency of the annealing algorithm directly depends on the equiprobable choice of the transition from one state to the second, so the work uses a compromise version of the uniform distribution of operators on the $SU(2^n)$ group – the direct product of the $SU(2)$ group, where n is the number of qubits in the system. The random choice of a single-qubit operator (consistent with the Haar measure on $SU(2)$) is implemented in Hopf coordinates on the group manifold (the three-sphere). The results of testing the algorithm show that it can be effective for low-dimensional systems.*Keywords: variational quantum algorithm, annealing algorithm, unitary transformation, Pauli basis, Hamiltonian expansion, uniform distribution of a random variable on a three-dimensional sphere, Hopf coordinates.*

Голов Дмитрий Олегович – аспирант 1 курса кафедры общей математики и математической физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Петров Никита Андреевич – аспирант 1 курса кафедры общей математики и математической физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Цирулев Александр Николаевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей математики и математической физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Dmitriy O. Golov – 1st year PhD student of the General Mathematics and Mathematical Physics Department, Tver State University
Nikita A. Petrov – 1st year PhD student of the General Mathematics and Mathematical Physics Department, Tver State University
Alexander N. Tsirulev – Dr. Sc., Professor of the Department of General Mathematics and Mathematical Physics, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 09.09.2024; принята/accepted 12.09.2024.

УДК539.216.2 *Оригинальная статья*

Моделирование распространения излучения в фотонной интегральной схеме на основе полимерного волновода и наночастиц фазоизменяемого материала

В.В. Ионин, В.А. Михалевский, А.А. Бурцев, А.В. Киселев, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин

ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
murrkiss2009@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.351

Аннотация: В работе представлены результаты численного моделирования распространения оптического излучения в волноводе из полимера *SU-8* и модуляции сигнала при разном фазовом состоянии массива наночастиц фазоизменяемого материала $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*). Показано, как модулируется проходящее излучение для разного количества наночастиц при расположении сверху и на торце волновода. Результаты моделирования показывают, что помимо влияния фазовых состояний (кристаллического и амфорного) на свойства проходящего излучения, в случае наночастиц заметную роль играют не только отражение и поглощение, но и рассеяние материала. При увеличении расстояния между наночастицами наблюдается сильное увеличение потерь в волноводе, вызванное ростом рассеяния (потери высокие для обоих фазовых состояний). Продемонстрирована принципиальная возможность управления проходящим через интерфейс оптическим сигналом телекоммуникационного диапазона через переключение оптически-активного элемента на основе наночастиц фазоизменяемого материала. Предложенная в работе концепция создания фотонных интегральных схем является самой дешевой из всех известных планарных технологий создания волноводных устройств и позволяет реализовать вычислительные элементы и архитектуры на их основе с высокой степенью гетерогенной интеграции.

Ключевые слова: фотонные интегральные схемы, оптические волноводы, полимеры, фазоизменяемые материалы, халькогениды, наночастицы.

1. Введение

Бурное развитие фотоники в последние десятилетия связано с разработкой оптической памяти и оптических вычислительных устройств нового поколения, функционал которых основан на принципах работы биологических нейронов. Наиболее заметные успехи в реализации этой идеи были достигнуты при использовании фазоизменяемых материалов (ФИМ), таких как сплав $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*) [1]. Значительный контраст оптических свойств, характерных для аморфной и кристаллической фаз, а также высокие скорости изменения таких свойств делают этот материал наиболее перспективным на сегодняшний день для многих фотонных и оптоэлектронных приложений [2, 3]. Возможность переключать как между конечными (аморфным и кристаллическим), так и промежуточными (представляющими собой смесь двух фаз) фазовыми состояниями при воздействии короткими оптическими или электрическими импульсами

© А.А. Бурцев, В.В. Ионин, В.А. Михалевский, А.В. Киселев, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин, 2024

обеспечивает многоуровневую функциональность и возможность предпорогового накопления энергии в устройстве [4].

Параллельно с развитием технологий изготовления оптических планарных волноводов шел поиск методов и архитектур, способных обеспечить платформу для создания модулей хранения данных и полностью оптических вычислений. Передача информации оптическими средствами весьма желательна из-за практически неограниченной полосы пропускания, высокой помехоустойчивости и возможности мультиплексирования [5]. Для обеспечения высокой скорости обработки параллельных потоков данных нежелательно преобразовывать данные в электрические сигналы [6]. Материалы, используемые в настоящее время в интегральной оптике, не идеальны для активного управления. С другой стороны, оптические свойства халькогенидных ФИМ можно настраивать и в сочетании с фотонными интегральными схемами (ФИС) можно использовать для изготовления оптических фильтров и модулей памяти.

В книге [7] приводятся схемы конфигурации устройства, в которой ФИМ наносится поверх оптического волновода из нитрида кремния. Вместо обнаружения сигналов отражения, как на оптическом диске, информация записывается непосредственно через величину оптического пропускания по волноводам, управляемую не распространяющимися импульсами. Кристаллический *GST* сильнее поглощает и ослабляет свет по сравнению с аморфным состоянием, что приводит к низкому светопропусканию по волноводу. Несколько лет назад были представлены прототипы полностью оптических нейронных сетей на основе тонких пленок ФИМ и ФИС [8, 9].

Несмотря на достигнутые успехи в экспериментальной реализации прототипов оптических синапсов, создание таких устройств на основе твердотельных оптических волноводов несет в себе ряд технологических трудностей, что обуславливает сложность и дороговизну при производственном внедрении. Интегральная фотоника на основе полимеров предлагает ряд преимуществ по сравнению с кремнием [10]. В интегральной оптике полимеры широко используются, например, для улучшения электрооптических и оптических нелинейных эффектов. Если можно избежать высоких температур при эксплуатации, полимеры представляют собой более дешевую производственную платформу [11]. Замена стандартных полупроводниковых технологий полимерами может дать дополнительные преимущества, такие как гибкость изготовления, надежность, низкое энергопотребление и возможность массового производства, сопровождаемое сокращением производственных затрат.

С другой стороны, известно, что механизм переключения и считывания текущего состояния в ячейке ФИМ определяется

особенностями взаимодействия материала с воздействующим излучением. Хотя полностью фотонная память значительно уменьшает размер ячейки, занимаемая площадь все еще остается большой по сравнению с электронными схемами, что требует дальнейших исследований и улучшений [6]. Указанные проблемы вызывают необходимость анализа новых архитектур и материалов, способных преодолеть текущие ограничения. В частности, использование массивов наночастиц вместо традиционных тонкопленочных элементов открывает новые перспективы за счёт возможности улучшения динамики переключения из-за неоднородной температурной динамики в окрестности каждой наночастицы и материала матрицы [12]. Кроме того, такой подход позволяет обеспечить быстрое остывание частиц ФИМ, что критически важно при переключениях между стабильными состояниями [13, 14].

Ранее авторами был представлен разработанный оптический синапс на основе интерфейса между полимерным волноводом и оптически управляемой тонкой пленкой (50 нм) *GST* [15]. В данной работе проводится моделирование и анализ структуры ФИС, в которой в качестве активного элемента используются наночастицы [16]. Численное моделирование необходимо для предварительного анализа свойств наночастиц различных ФИМ в зависимости от их размера и материалов, внутри (на поверхности) которых они расположены.

2. Методы математического моделирования и теоретического анализа

С целью определения возможности работы наночастиц ФИМ как модуляторов излучения для приложений фотоники было проведено моделирование в среде Comsol MultiPhysics [15, 17]. Моделирование позволяет проводить валидацию разработок оптических систем, опираясь на экспериментальные данные и теорию. Однако в случае больших оптических структур (имеющих размеры, значительно превышающие длину электромагнитных волн) традиционные методы моделирования подразумевают высокую вычислительную сложность и затраты машинного времени.

Первая модель рассматривает прохождение волны внутри планарного волновода, где наночастицы *GST* были высажена на поверхность волновода. Такое расположение наночастиц позволяет решить две задачи: первая – рассматривает возможность использования наночастиц как датчиков для контроля прохождения излучения за счёт рассеивания проходящего света на ней, вторая – модулирование проходящего сигнала в зависимости от состояния частицы, что может соответствовать записи «веса» в синапсе. Расчёт учитывает, как поглощение в наночастице, так и рассеивание электромагнитной волны.

Была использована 2D модель, где параметры волновода – высота и показатель преломления соответствуют изготовленным из полимера $SU-8$ [15]. В волноводе распространяется излучение телекоммуникационного диапазона ($\lambda = 1550$ нм). В модели был использован массив из наночастиц диаметром 200 нм с разным расстоянием между ними. Переключение фазы наночастиц предполагается из свободного пространства.

Вторая модель рассматривает прохождение волны оптического волокна, где наночастицы *GST* были высажены на торец сколотого полимерного волокна. Такое расположение наночастиц решает задачу модуляции излучения что может соответствовать записи «веса» в синапсе. Переключение фазы наночастиц предполагает излучением, проходящим внутри волокна, что соответствует формированию обратной связи в синапсе. Для облегчения расчёта выход излучения произведён в свободное пространство (воздух).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены результат расчётов первой модели. На рис. 1 представлено распределение электромагнитного поля в зависимости от расстояния между наночастицами и их фазы. На рис. 2 представлена модуляция сигнала в виде распределения модуля вектора Пойнтинга по расчётной длине волновода.

В модели рассматривается массив из 20 наночастиц диаметром 200 нм. В качестве управляющего параметра анализируется расстояние между ними (400 нм, 800 нм и 1200 нм) и их фазовое состояние (аморфное и кристаллическое). Как видно верхнее расположение наночастиц на волноводе может работать как модулятор, степень модуляции которого будет зависеть как от расположения наночастиц, так и от их фазового состояния.

Видно, что частица выступает как рассеивающий элемент, а также модулятор сигнала. При увеличении расстояния между наночастицами наблюдается сильное увеличение потерь в волноводе, вызванное ростом рассеяния (потери высокие для обоих фазовых состояний). Так же часть излучения фокусируется частицей и может быть зафиксировано, что может быть использовано для получения информации и в зависимости от расположения уровень снимаемой информации может быть разный, что можно использовать как ранее записанный вес для нейроморфных вычислений [6-8].

На рис. 3 и 4 представлены результаты по второй модели. На рис. 3 представлено распределение электромагнитного поля в зависимости от расстояния между наночастицами, их фазы и количества на торце полимерного волновода (справа, показано черной линией).

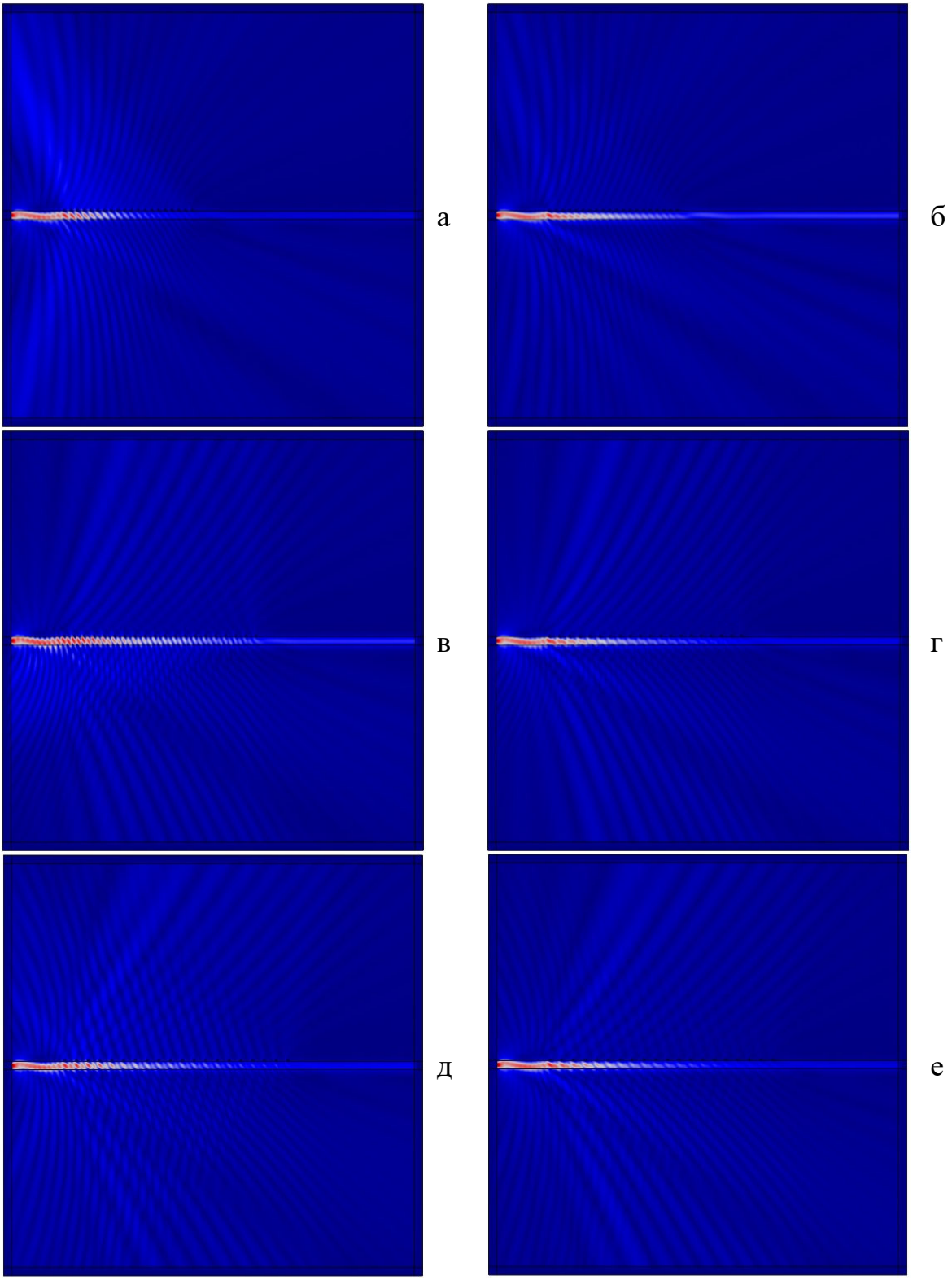


Рис. 1. Распределение электромагнитного поля в зависимости от расстояния между наночастицами и их фазы. а) аморфные наночастицы, расстояние 400 нм, б) кристаллические наночастицы, расстояние 400 нм, в) аморфные наночастицы, расстояние 800 нм, г) кристаллические наночастицы, расстояние 800 нм, д) аморфные наночастицы, расстояние 1200 нм, е) кристаллические наночастицы, расстояние 1200 нм.

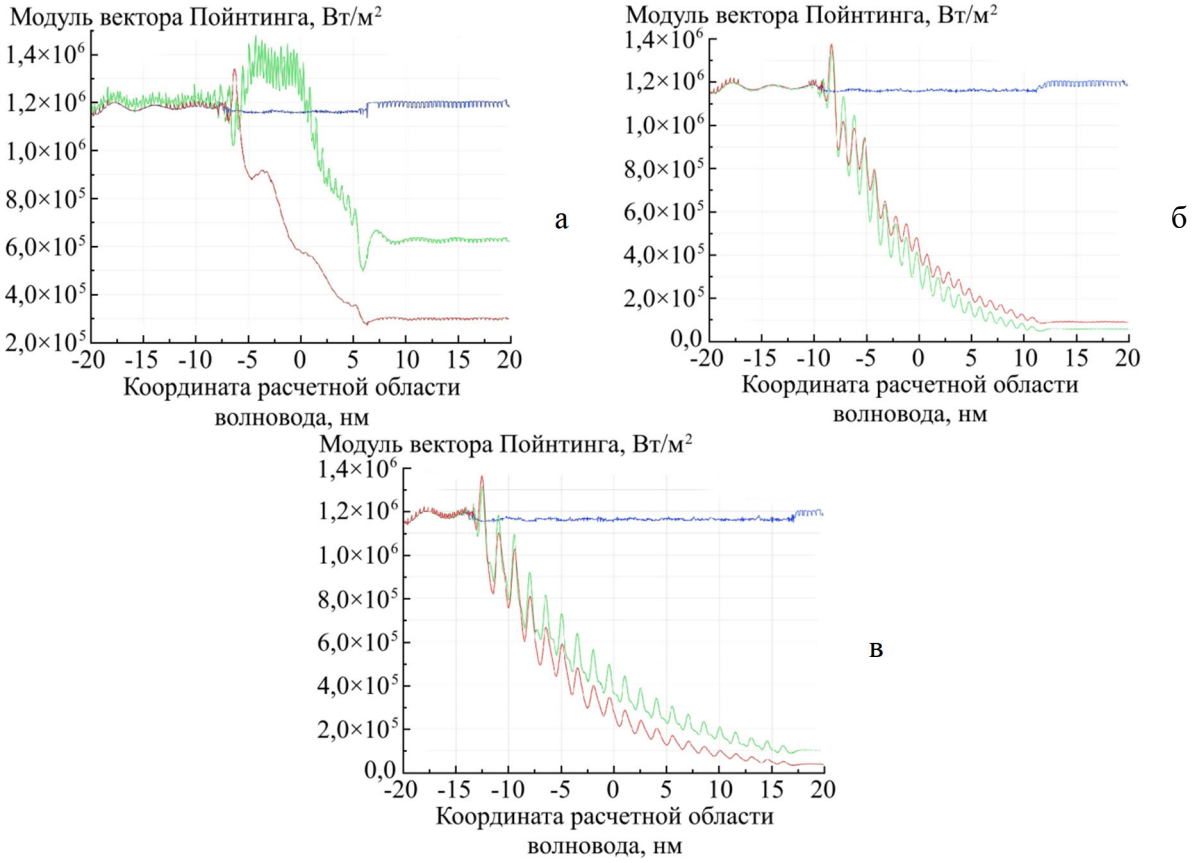


Рис. 2. Распределение модуля вектора Пойнтинга по длине расчётного участка волновода. Синим цветом показано распространение излучения при отсутствии наночастиц, зеленым – при наночастицах в аморфном состоянии, красным – в кристаллическом. а – расстояние между наночастицами 400 нм, б – 800 нм, в – 1200 нм.

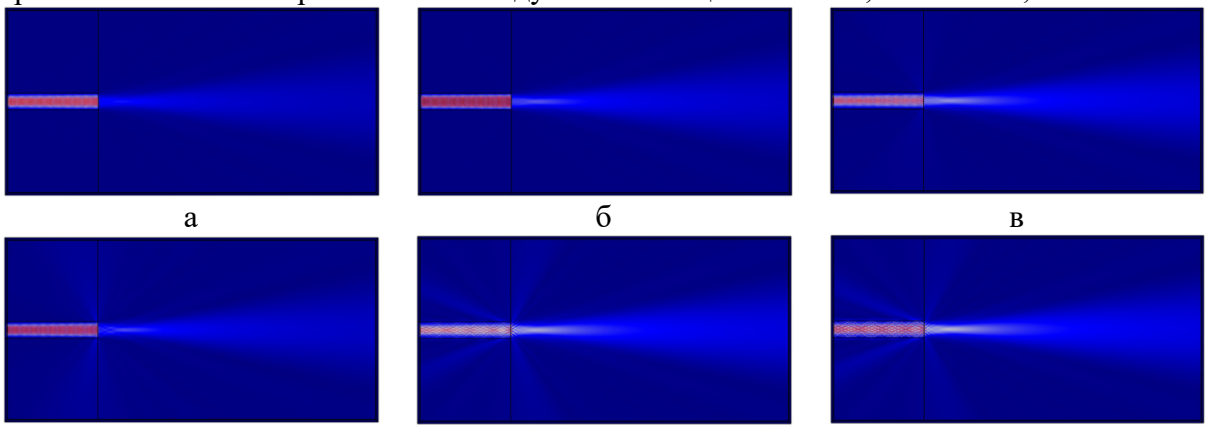


Рис. 3. Распределение электромагнитного поля в зависимости от расстояния между наночастицами (черная линия), их количества и фазы. а) аморфные наночастицы, расстояние 400 нм, б) кристаллические наночастицы, расстояние 400 нм, в) аморфные наночастицы, расстояние 800 нм, г) кристаллические наночастицы, расстояние 800 нм, д) аморфные наночастицы, расстояние 1200 нм, е) кристаллические наночастицы, расстояние 1200 нм,

На рис. 4 представлена модуляция сигнала в виде распределения модуля вектора Пойнтинга. При увеличении расстояния вырастает

модуляция и аналогично пропадает контраст между фазами. Это объясняется увеличением потерь из-за рассеяния на отдельных наночастицах. Установлено, что наночастицы *GST* могут быть использованы как модуляторы проходящего телекоммуникационного сигнала, что позволит использовать их в нейроморфных вычислениях, так и датчиками проходящего излучения, с которых можно снимать проходящую информацию. Эффективную модуляцию проходящего излучения можно обеспечить при относительно близком расположении частиц друг к другу. Управление каждой отдельной частицей обеспечивает более высокую стабильность и точную настройку всей системы [16].

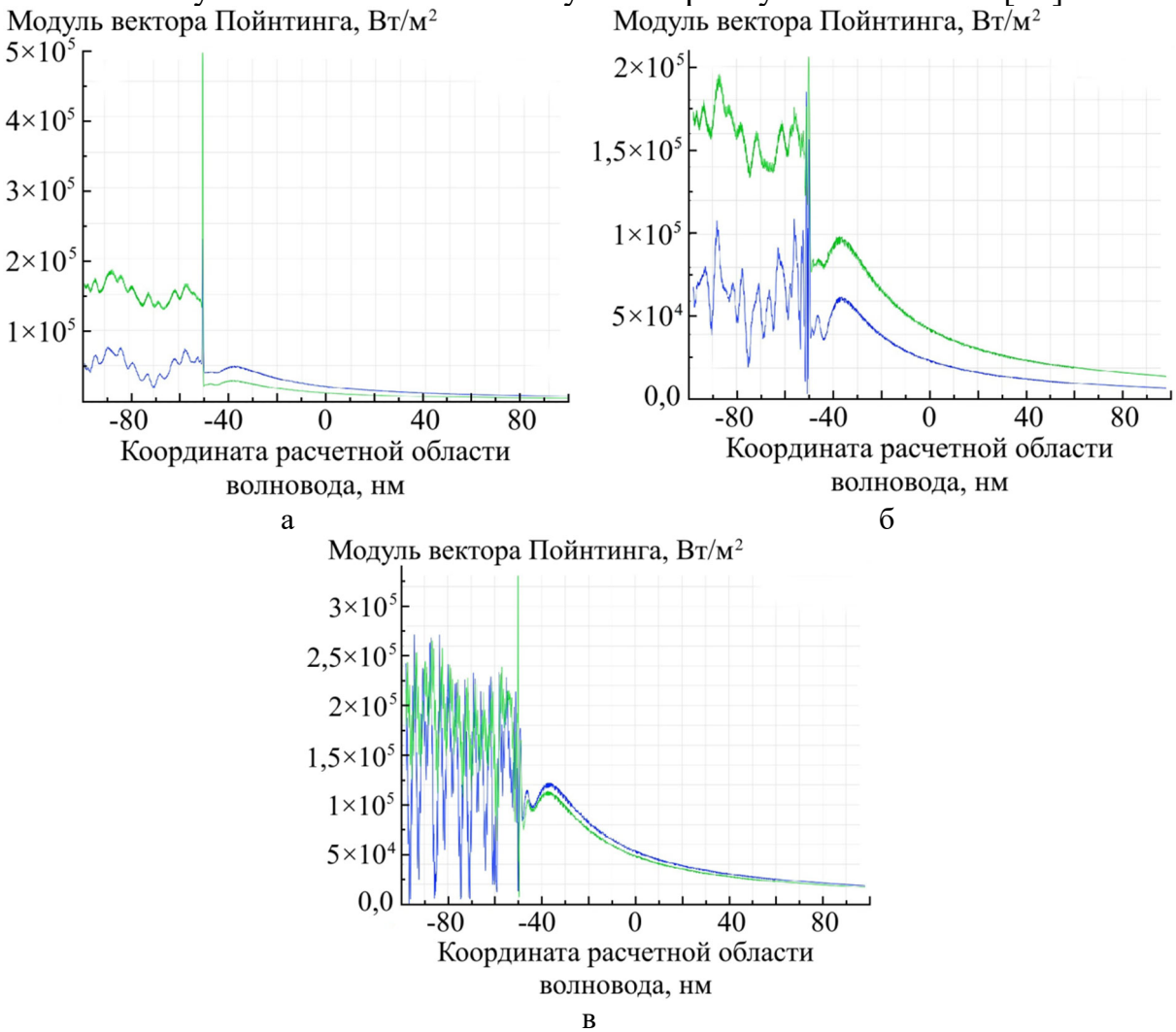


Рис. 4. Распределение модуля вектора Пойнтинга по длине расчётного участка волновода. Синим цветом показано распространение излучения при наночастицах в аморфном состоянии, зеленом – в кристаллическом. а – расстояние между наночастицами 400 нм, б – 800 нм, в – 1200 нм.

4. Заключение

На основе данных численного моделирования были

проанализированы особенности модуляции оптического излучения телекоммуникационного диапазона в полимерном волноводе с управлением активной области на основе массива наночастиц фазоизменяемого материала *GST*. Приведены две схемы расположения массива наночастиц: сверху и на торце волновода. Показано, что при увеличении расстояния между наночастицами растут потери волновода, что вызвано сильным влиянием рассеяния отдельных наночастиц (практически не зависят от фазового состояния).

Использование наночастиц позволяет перейти на более энергоэффективные устройства фотоники для модуляции, обработки и хранения информации, а также получать стабильные перестраиваемые фотонные схемы. Конечно, существует ряд ограничений, которые снижают работоспособность и надёжность устройств на базе ФИМ, но их решение лежит в области совершенствования и оптимизации технологического процесса создания и эффективной интеграции элементов ФИМ. Данные моделирования с последующей верификацией экспериментальными данными, откроют возможность исследовать наноструктуры ФИМ в прикладных задачах фотоники и быстро разрабатывать и тестировать интегральные фотонные схемы на их основе для целей прототипирования и интеграции в промышленное производство.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» и в рамках договора № 075-15-2023-324.

Библиографический список:

1. **Zhang, W.** Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing/ W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma // Nature Reviews Materials. – 2019. – V. 4. – I. 3. – P. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
2. Phase change materials: science and applications / ed. by S. Raoux, M. Wutting. – New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
3. **Guo, P.** A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators / P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha // Applied sciences. – 2019. – V. 9. – I. 3. – Art. № 530. – 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
4. **Ovshinsky, S.R.** Optical cognitive information processing–a new field / S.R. Ovshinsky // Japanese Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 43. – I. 7B. – P. 4695-4699. DOI: 10.1143/JJAP.43.4695.
5. **Lian, C.** Photonic (computational) memories: tunable nanophotonics for data storage and computing / C. Lian, C. Vagionas, T. Alexoudi et. al. // Nanophotonics. – 2022. – V. 11. – I. 17. – P. 3823-3854. DOI: 10.1515/nanoph-2022-0089.
6. **Abdollahramezani, S.** Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials / S. Abdollahramezani, O. Hemmatyar, H. Taghinejad et al.// Nanophotonics. – 2020. – V. 9. – I. 5. – P. 1189-1241. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0039.
7. **Han, S.-T.** Photo-electroactive non-volatile memories for data storage and neuromorphic computing / S-T. Han, Y. Zhou. – Duxford: Woodhead Publishing, 2020. – 352 p. DOI: 10.1016/C2019-0-00530-4
8. **Feldmann, J.** All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities / J. Feldmann, N. Youngblood, C.D. Wright et al. //Nature. – 2019. – V. 569. – P. 208-214. DOI: 10.1038/s41586-019-1157-8
9. **Yu, T.** All-chalcogenide programmable all-optical deep neural networks / T. Yu, X. Ma, E. Pastor et al. // arXiv:2102.10398. – 2021. – 18 p. DOI: 10.48550/arXiv.2102.10398.

10. **Sokolov, V.I.** Routes to polymer-based photonics / V.I. Sokolov, G.V. Mishakov, V.Y. Panchenko, M.Y. Tsvetkov // Optical Memory and Neural Networks. – 2007. – V. 16. – I. 2. – P. 67-74. DOI: 10.3103/S1060992X07020026.
11. **Ramirez, J.C.** Low-loss modified SU-8 waveguides by direct laser writing at 405 nm / J.C. Ramirez, J.N. Schianti, M.G. Almeida et al. // Optical Materials Express. – 2017. – V. 7. – I. 7. – P. 2651-2659. DOI: 10.1364/OME.7.002651.
12. **Суздалев, И.П**. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: URSS, 2017. – 592 с.
13. **Casarin, B.** Ultralow-fluence single-shot optical crystalline-to-amorphous phase transition in Ge–Sb–Te nanoparticles / B. Casarin, A. Caretta, B. Chen, et al. // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – I. 35. – P. 16574-16580. DOI: 10.1039/c8nr04350g.
14. **Caretta, A.** Ultrafast response of $Ge_2Sb_2Te_5$ nanoparticles: The benefits of low energy amorphization switching with the same read/write speed of bulk memories / A. Caretta, B. Casarin, B. Chen et al. //APL Materials. – 2023. – V. 11. – Art. № 071117. – P. 071117-1-071117-5. DOI: 10.1063/5.0156207.
15. **Ionin, V.V.** An optical synapse based on a polymer waveguide with a GST_{225} active layer / V.V. Ionin, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, et al.//Applied Physics Letters. – 2021. – V. 119. – I. 8. – Art. № 081105. – 5 p. DOI: 10.1063/5.0063349
16. **Пат. 2788438 Российская Федерация, МПК G02F 1/29 (2006.01).** Оптический синапс / Бурцев А.А., Ионин В.В., Китселев А.В,, Лотин А.А., Минаев Н.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН. – № 2021133121; заявл. 15.11.21; опубл. 19.01.23, Бюл. № 2. – 12 с.
17. **Abdelghfar, A.** Electrostatically tuned optical filters based on hybrid plasmonic-dielectric thin films for hyperspectral imaging / A. Abdelghfar, M.A. Mousa B.M. Fouad, et al. //Micromachines. – 2021. – V. 12. – I. 7. – Art. № 767. – 14 p. DOI: 10.3390/mi12070767.

References:

1. Zhang W., Mazzarello R., Wuttig M., Ma E. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing, *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, issue 3, pp. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
2. *Phase change materials: science and applications*, ed. by S. Raoux and M. Wutting. New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2009, 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
3. Guo P., Sarangan A. M., Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators, *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, issue 3, art. no. 530, 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
4. Ovshinsky S.R. Optical cognitive information processing–a new field, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 43, issue 7B, pp. 4695-4699. DOI: 10.1143/JJAP.43.4695.
5. Lian C., Vagionas C., Alexoudi T. et al. Photonic (computational) memories: tunable nanophotonics for data storage and computing, *Nanophotonics*, 2022, vol. 11, issue 17, pp. 3823-3854. DOI: 10.1515/nanoph-2022-0089.
6. Abdollahramezani S., Hemmatyar O., Taghinejad H. et al. Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials, *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, issue 5, pp. 1189-1241. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0039.
7. Han S.-T., Zhou Y. *Photo-electroactive non-volatile memories for data storage and neuromorphic computing*, Duxford: Woodhead Publishing, 2020, 352 p. DOI: 10.1016/C2019-0-00530-4.
8. Feldmann J., Youngblood N., Wright C.D. et al. All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities, *Nature*, 2019, vol. 569, pp. 208-214. DOI: 10.1038/s41586-019-1157-8.
9. Yu T., Ma X., Pastor E., et al. All-chalcogenide programmable all-optical deep neural networks, *arXiv:2102.10398,* 2021, 18 p. DOI: 10.48550/arXiv.2102.10398.
10. Sokolov V.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Y., Tsvetkov M.Y. Routes to polymer-based photonics, *Optical Memory and Neural Networks,* 2007, vol. 16, issue 2, pp. 67-74. DOI: 10.3103/S1060992X07020026
11. Ramirez J.C., Schianti J.N., Almeida M.G. et al. Low-loss modified SU-8 waveguides by direct laser writing at 405 nm, *Optical Materials Express*, 2017, vol. 7, issue 7, pp. 2651-2659. DOI: 10.1364/OME.7.002651.
12. Suzdalev I.P. *Nanotekhnologiya: Fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: Physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]*, Moscow, URSS, 2017, 592 p. (In Russian).
13. Casarin B., Caretta A., Chen B. et al. Ultralow-fluence single-shot optical crystalline-to-amorphous phase transition in Ge–Sb–Te nanoparticles, *Nanoscale,* 2018, vol. 10, issue 35, pp. 16574-16580. DOI: 10.1039/c8nr04350g.

14. Caretta A., Casarin B., Chen B., et al. Ultrafast response of $Ge_2Sb_2Te_5$ nanoparticles: The benefits of low energy amorphization switching with the same read/write speed of bulk memories, *APL Materials,* 2023, vol. 11, art. no. 071117, pp. 071117-1-071117-5. DOI: 10.1063/5.0156207.
15. Ionin V.V., Kiselev A.V., Burtsev A.A., et al. An optical synapse based on a polymer waveguide with a GST_{225} active layer, *Applied Physics Letters*, 2021, vol. 119, issue 8, art. no. 081105, 5 p. DOI: 10.1063/5.0063349.
16. Burtsev A.A., Ionin V.V., Kiselev A.V. Lotin A.A., Minaev N.V. *Opticheskii sinaps* [Optical synapse]. Patent RF, no. 2788438, 2023. (In Russian).
17. Abdelghfar A., Mousa M.A., Fouad B.M. et al. Electrostatically tuned optical filters based on hybrid plasmonic-dielectric thin films for hyperspectral imaging, *Micromachines*, 2021, vol. 12, issue 7, art. № 767, 14 p. DOI: 10.3390/mi12070767.

Original paper

Modelling of radiation propagation in a photonic integrated circuit based on a polymer waveguide and phase-change material nanoparticles

V.V. Ionin, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, A.A. Nevzorov, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.351

Abstract: This paper presents the results of numerical modelling of optical radiation propagation in a *SU-8* polymer waveguide and signal modulation at different phase states of an array of nanoparticles of the phase-change material $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*). It is shown how the transmitted radiation is modulated for different numbers of nanoparticles when placed on the top and at the edge of the waveguide. The simulation results show that in addition to the influence of the phase states (crystalline or amorphous) on the properties of the transmitted signal, in the case of nanoparticles not only reflection and absorption but also scattering of the material play a prominent role. The basic possibility of controlling the optical signal of telecommunication range passing through the interface by switching the optical active element based on nanoparticles of phase-change material is demonstrated. The concept of developing photonic integrated circuits proposed in this work is the cheapest of all known planar technologies of developing waveguide devices and allows realizing computing elements and architectures on its basis with a high degree of heterogeneous integration.

Keywords: photonic integrated circuits, optical waveguides, polymers, phase-change materials, chalcogenides, nanoparticles.

Ионин Виталий Вячеславович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Михалевский Владимир Александрович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Бурцев Антон Андреевич – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Киселев Алексей Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Невзоров Алексей Алексеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Елисеев Николай Николаевич – младший научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Лотин Андрей Анатольевич – к.ф.-м.н., заместитель руководителя отделения, ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Vitaly V. Ionin – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vladimir A. Mikhalevsky – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Anton A. Burtsev – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey V. Kiselev – Ph. D., Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey A. Nevzorov – Ph. D., Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Nikolay N. Eliseev – Junior Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Andrey A. Lotin – Ph. D., Deputy Head of the branch, National Research Centre «Kurchatov Institute»

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revised: 09.10.2024; принята/accepted 12.10.2024.

УДК 536.42 : 536.911+536.912 *Оригинальная статья*

Размерный эффект в четырехкомпонентных наночастицах Au-Cu-Pd-Pt и их стабильность

А.Ю. Колосов, С.А. Вересов, С.В. Серов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.361

Аннотация: Исследованы четырехкомпонентные наносистемы *Au-Cu-Pd-Pt* различного размера стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$. В качестве метода моделирования использовался метод молекулярной динамики, межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, что четырехкомпонентные наночастицы *Au-Cu-Pd-Pt* не имеют склонности к формированию структуры ядро-оболочка, даже при том, что атомы золота имеют повышенную сегрегацию к поверхности. Определены температуры плавления и кристаллизации для исследуемых наночастиц *Au-Cu-Pd-Pt*. Установлена зависимость температуры кристаллизации от скорости охлаждения. При увеличении скорости охлаждения температура кристаллизации снижается, а температурный интервал, в котором происходит кристаллизация увеличивается, при этом скорость нагревания на температуру плавления существенным образом не влияет. Показано, что размерный эффект и эффект скорости изменения температуры позволяет управлять доминирующим присутствием ГЦК или ГПУ локальной структуры, а также влияет на температурную стабильность получаемых кристаллических фаз.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, четырехкомпонентные наночастицы, структурообразование, температура плавления, термическая стабильность.

1. Введение

Металлические наночастицы находят широкое применение в различных отраслях, включая химические технологии, зеленую энергетику и экологию. Особое внимание уделяется системам на основе благородных металлов, которые демонстрируют превосходную каталитическую активность и стабильность [1]. Так, в работах [2, 3] экспериментальные и теоретические исследования показывают, что наночастицы платины Pt являются универсальными катализаторами.

Переход от однокомпонентных наночастиц к бинарным и многокомпонентным, т.е. к наносплавам, существенно расширяет как круг связанных с ними явлений, так и возможности их практического применения. Прежде всего, интерес к наносплавам обусловливается перспективами их применения в качестве катализаторов [4]. В частности, можно отметить каталитическую активность биметаллических наночастиц $Pd-Pt$ [5]. Наносплавы на основе золота применяются в качестве катализаторов в меньшей степени, хотя в [6] отмечается их применение в

© А.Ю. Колосов, С.А. Вересов, С.В. Серов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков, 2024

качестве катализаторов при эпоксидировании алкенов. Можно отметить и ряд других приложений, таких как аккумулирование энергии, включая хранение водорода, создание сенсоров, суперконденсаторов и материалов, стойких к радиации. Вместе с тем, экспериментальные результаты, связанные со структурой и свойствами биметаллических нанокластеров, опережают их теоретическую интерпретацию и развитие компьютерного эксперимента в этой области исследований. Соответственно, остается ряд открытых вопросов, а полученные экспериментальные результаты должным образом не осмыслены и не систематизированы.

Синтез четырехкомпонентных наночастиц можно произвести на основе биметаллических наносплавов. Так в работе [7] были синтезированы наночастицы $Pd@Au$, имеющие золотую оболочку с контролируемой толщиной 1-2 нм. Они могут служить затравками для покрытия оболочкой из $FePt$, чтобы получить четырехкомпонентные системы $Pd/Au/FePt$ с Au и $FePt$, образующими два слоя поверх ядра Pd.

В работе [8] авторы исследовали четырехкомпонентные катализаторы $Pt_2Ru_1Fe_1Ni_1W_1/C$ для реакции электроокисления метанола. Активность четырехкомпонентных катализаторов определяли с помощью экспериментов по линейной вольтамперометрии с разверткой, и катализатор $Pt_2Ru_1Fe_1Ni_1W_1/C$ превосходил коммерческий катализатор $PtRu/C$ по массовой и удельной активности на 170 и 150% соответственно.

Стоит также отметить, что понимание структурных превращений в четырехкомпонентных наночастицах открывает возможности к исследованию многокомпонентных наночастиц. Так в [9] для синтеза нового класса многокомпонентных наночастиц антимонидов был применен простой, воспроизводимый и масштабируемый метод термической обработки. Этот метод позволяет получить равномерное распределение элементов в одной наночастице, демонстрируя возможность получения наноструктур антимонидов со средней и высокой энтропией. Предполагается, что этот простой метод синтеза при термической обработке является многообещающим подходом, который обладает достаточной гибкостью для получения множества многокомпонентных интерметаллических и оксидных наночастиц.

В [13] алгоритм отжига был применен к четырехкомпонентным наночастицам для исследования стабильности и закономерностей сегрегации сплава $Au-Cu-Pd-Pt$ с учетом размерного эффекта. Было установлено, что атомы Cu и Au стремятся занять поверхность, атомы Pt преимущественно занимают средние слои, а атомы Pd стремятся сегрегировать во внутренние слои. Кроме того, для атомов Au характерна более сильная поверхностная сегрегация, чем для атомов Cu.

В настоящее время существует небольшое количество работ,

посвященных моделированию многокомпонентных наночастиц по сравнению с биметаллическими или даже тернарными. Разумеется, с увеличением числа компонентов наносплава проблема адекватности результатов атомистического моделирования встает более остро, чем применительно к монометаллическим и бинарным системам. Это в первую очередь касается адекватного воспроизведения взаимодействий между атомами различных сортов.

На проблемы, связанные с молекулярно-динамическим моделированием многокомпонентных систем обращали внимание авторы, которые применяли методы нейронных сетей [10-12]. Однако применение метода нейронных сетей связано с использованием тысяч подгоночных параметров, не имеющих физического смысла. В связи с этим, мы полагаем, что попытки развития новых подходов к моделированию не исключают целесообразности даже приближенных подходов атомистического моделирования.

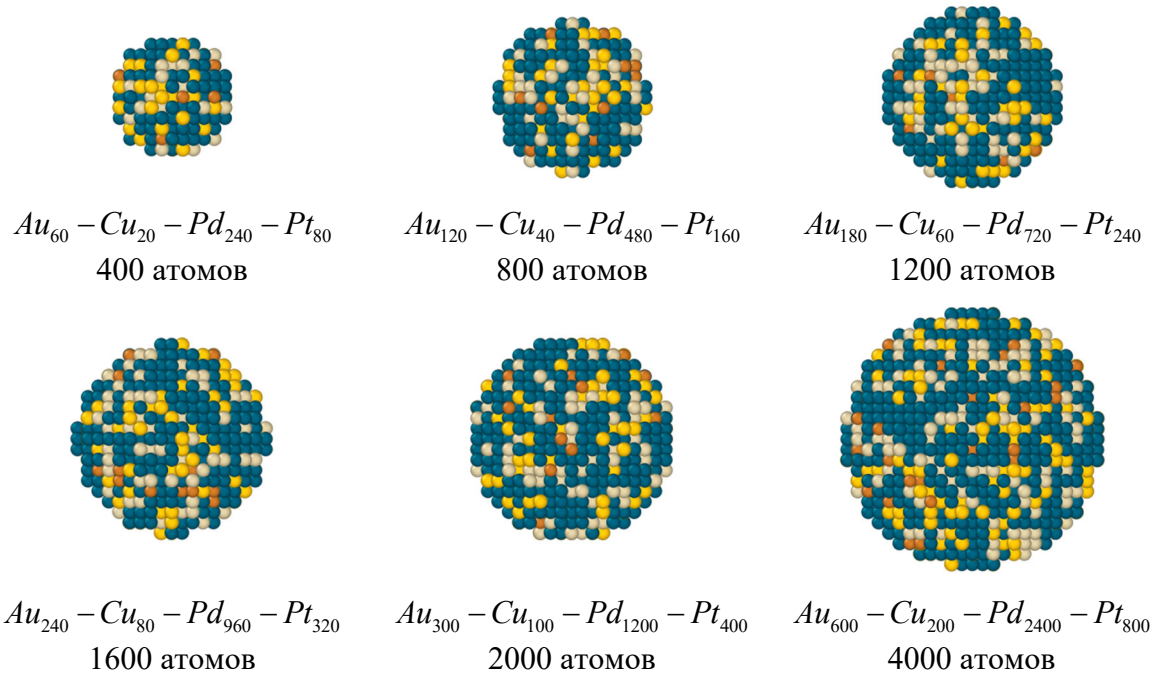
2. Методология моделирования

В данной работе метод молекулярной динамики был применен для изучения закономерностей структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах $Au-Cu-Pd-Pt$, состоящих из 400, 800, 1200, 1600, 2000, 4000 атомов со стехиометрическим составом $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ (см. рис. 1). Наночастицы нагревались от 300 до 1500 К, а замет вновь охлаждались до 300 К с различными скоростями: 0,25 К/пс, 0,5 К/пс, 1 К/пс. В начале каждого цикла нагревания и охлаждения наночастицы релаксировались 15 пс.

МД моделирование производилось с использованием программного обеспечения собственной разработки MDSym, в котором применяется потенциал сильной связи [13], параметры потенциала взяты из [14] (см. Таблицу 1). Для вычисления перекрестных параметров использовалось правило Лоренца-Бертло, предложенное и апробированное в [15-17]. Также применялся мягкий стохастический термостат [18], представляющий собой термостат Нозе-Гувера с добавлением случайного шума для улучшения эргодичности. В отличие от динамики Ланжевена, где шум добавляется непосредственно к каждой физической степени свободы, схема данного термостата основана на косвенной связи с одной броуновской частицей. Несмотря на стохастический характер, термостат слабо влияет на физическую динамику, измеряемую возмущением временных автокорреляционных функций. Кинетическая энергия хорошо контролируется даже на ранних стадиях моделирования.

Дополнительно, с целью более точного определения температуры фазовых переходов, проводился анализ наличия кристаллических фаз

(ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК ядер) методом сопоставления полиэдрических шаблонов с помощью программы OVITO [19]. Этот метод основан на поочередном наложении локальной окрестности атома на каждую из идеальных геометрических структур, что позволяет точно определять тип кристаллической фазы. Для параметра обрезки RMSD (Root-mean-square deviation), используемого в этом методе, использовалось значение 0,155.



$Au_{60}-Cu_{20}-Pd_{240}-Pt_{80}$ 400 атомов; $Au_{120}-Cu_{40}-Pd_{480}-Pt_{160}$ 800 атомов; $Au_{180}-Cu_{60}-Pd_{720}-Pt_{240}$ 1200 атомов

$Au_{240}-Cu_{80}-Pd_{960}-Pt_{320}$ 1600 атомов; $Au_{300}-Cu_{100}-Pd_{1200}-Pt_{400}$ 2000 атомов; $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ 4000 атомов

Рис. 1. Начальные конфигурации наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава. Желтые атомы – золото, коричневые – медь, синие атомы – палладий, серые – платина.

Таблица 1. Параметры для потенциала сильной связи [14].

Связь	A, эВ	ζ, эВ	p	q	r_0, Å
$Au-Au$	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
$Cu-Cu$	0,0855	1,224	10,960	2,278	2,5560
$Pd-Pd$	0,1746	1,718	10,867	3,742	2,7511
$Pt-Pt$	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,7746
$Au-Cu$	0,1328	1,4802	10,595	3,157	2,7199
$Au-Pd$	0,1897	1,7536	10,548	3,889	2,8175
$Au-Pt$	0,2476	2,1964	10,421	4,020	2,8292
$Pd-Cu$	0,1222	1,4501	10,914	3,010	2,6536
$Pd-Pt$	0,2279	2,1518	10,740	3,873	2,7629
$Pt-Cu$	0,1595	1,8162	10,786	3,141	2,6653

3. Описание результатов

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что для четырехкомпонентных наночастиц размерный эффект также проявляется при плавлении и кристаллизации. В Таблице 2 представлены температуры

плавления и кристаллизации для исследуемых наночастиц в зависимости от скорости изменения температуры и размера. С увеличением размера также увеличиваются температуры плавления и кристаллизации, пример такого поведения для кристаллизации показан на рис. 2. Но если для температуры плавления скорость почти не влияет на её значения и температура плавления остается в определенном диапазоне (с учетом погрешности), то для кристаллизации ситуация совершенно другая. С увеличением скорости охлаждения для наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ температуры кристаллизации начинают снижаться, а температурный интервал, в котором происходит кристаллизация расширяется. При этом величина $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$ также увеличивается. На рисунке 3 показаны калорические кривые для наночастицы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$, состоящей из 4000 атомов. Для данной наночастицы при скорости 0,25 К/пс значение ΔT_c=46 К, а для скорости 1 К/пс, значение ΔT_c=120 К, что почти в 3 раза выше. Однако энергетически система приходит к одинаковым значениям во всех трех случаях. Очевидно, что с одной стороны это связано с различными температурами фазового перехода, характерными для соответствующих макроскопических компонент, с другой стороны, четырехкомпонентной наносистеме требуется больший температурный интервал, чтобы атомы компонент заняли соответствующие (энергетически выгодные) позиции при кристаллизации.

С практической точки зрения такое поведение – это возможность изменения условий кристаллизации с целью получения конфигураций, обладающих определенной структурой. В то же время, технологически может быть весьма затруднительно контролировать параметры эксперимента и, соответственно, реализацию определенного сценария структурообразования.

Таблица 2. Температуры плавления и кристаллизации наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава при различных скоростях изменения температуры.

N	T_m^{start}, К			T_c^{start}, К		
	0,25 К/пс	0,5 К/пс	1 К/пс	0,25 К/пс	0,5 К/пс	1 К/пс
400	946	930	953	744	730	638
800	1035	1001	1016	762	756	698
1200	1064	1061	1067	769	796	745
1600	1074	1075	1073	816	809	748
2000	1089	1085	1079	828	811	760
4000	1122	1120	1123	836	815	765

На рис. 4 представлены конечные конфигурации наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава, где левый столбец – объемные конфигурации, а правый столбец – сечение плоскостью. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что

размерное несоответствие атомов существенно влияет на сегрегацию атомов.

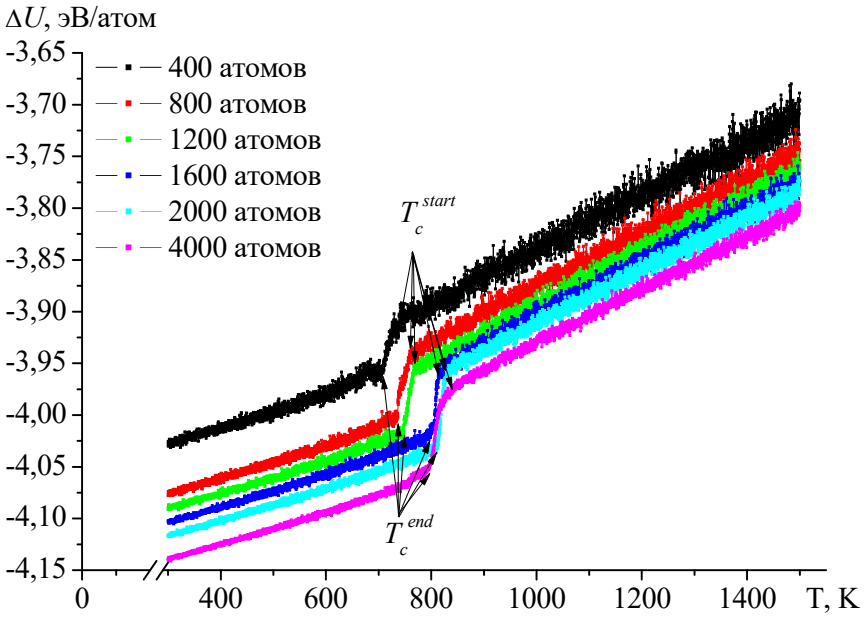


Рис. 2. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры в процессе кристаллизации для наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$, при скорости охлаждения 0,25 К/пс.

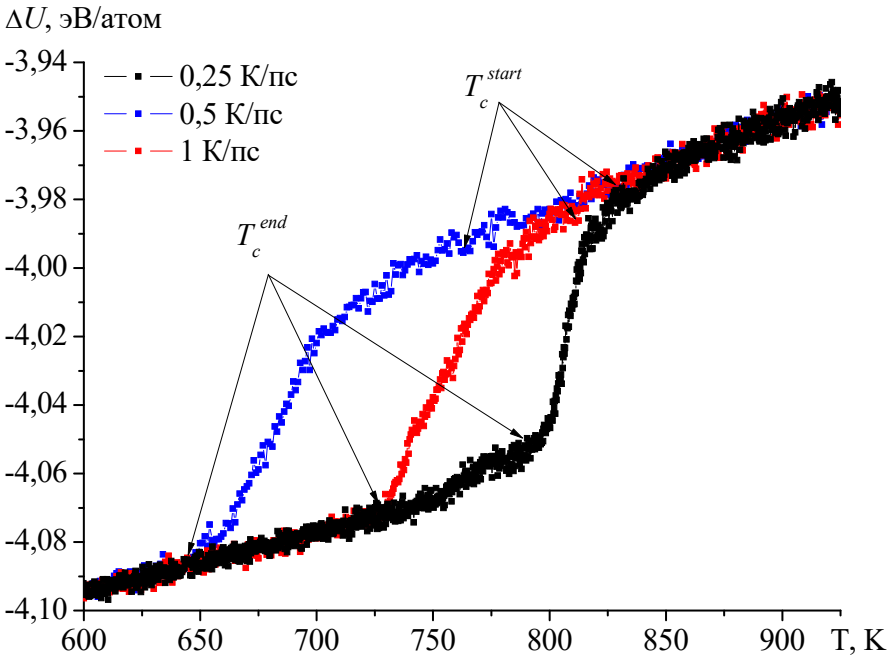


Рис. 3. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры в процессе кристаллизации для наночастицы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ (4000 атомов) при различных скоростях охлаждения. Указан промежуток от 600 до 950 К.

Установлено, что атомы золота имеют тенденцию сегрегировать к поверхности, при этом образование поверхностного монослоя не

происходит. Атомы палладия распределяются равномерно по всему объему наночастицы, а атомы платины и меди занимают внутреннюю и приповерхностную часть. Как и было установлено ранее [20], наночастицы $Au-Cu-Pd-Pt$ не формируют систему типа ядро-оболочка даже при выраженной сегрегации золота к поверхности. Следует также отметить, что скорость охлаждения наночастиц сегрегационную картину при этом не меняют.

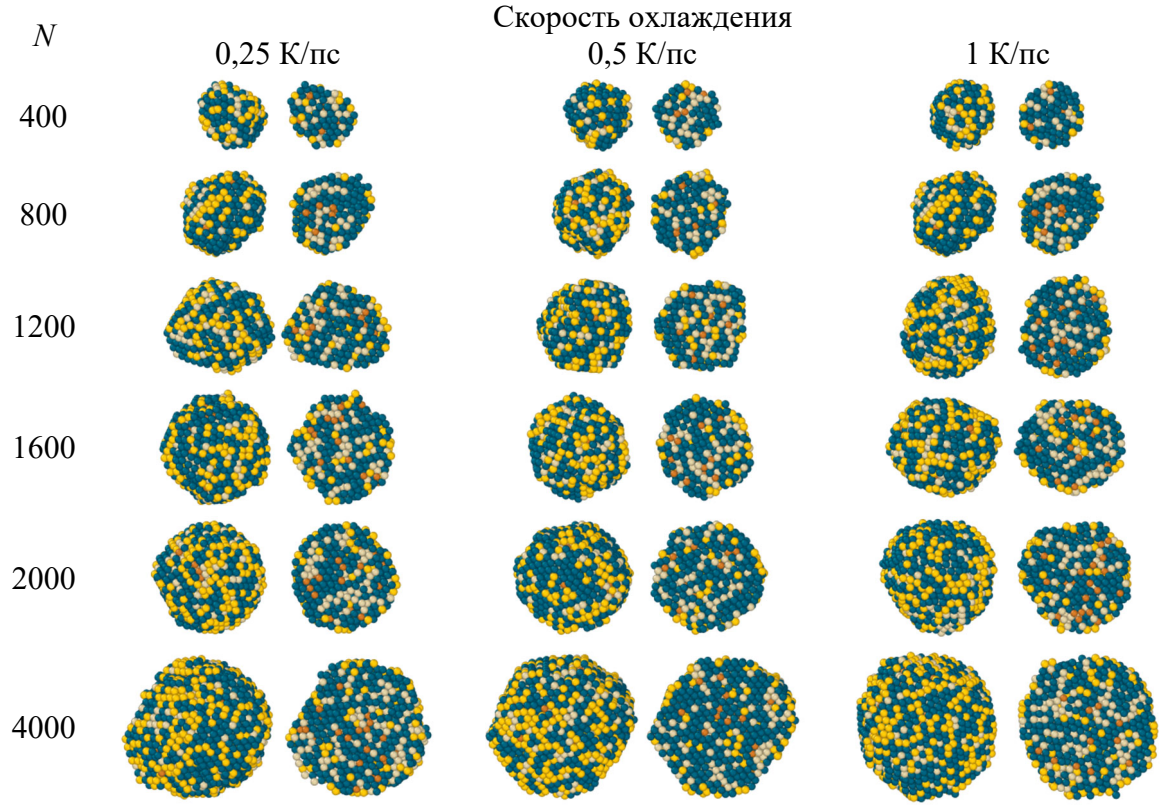


Рис. 4. Конечные конфигурации наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ (левый столбец – объемные конфигурации, правый столбец – сечение плоскостью). Цвета соответствуют обозначениям на рис. 1.

С целью детального рассмотрения процессов кристаллизации наночастицы исследовались на наличие кристаллических фаз с помощью метода сопоставления полиэдрических шаблонов (см. рис. 5). Как и ожидалось, наночастицы меньшего размера (400, 800 атомов) имеют большее количество неупорядоченных атомов, огранка наночастиц отсутствует, а форма наночастиц близка к сферической (эллипсоидальной).

Структура наночастиц после кристаллизации при скорости охлаждения 0,25 К/пс и 0,5 К/пс остается практически идентичной. Для большей части наночастиц наблюдается преимущественно ГЦК фаза с участками ГПУ в виде чередования плоскостей. При скорости охлаждения 1 К/пс в конечной структуре появляются участки с ОЦК фазой и ИК ядрами. Также с уменьшением размера степень кристалличности

наночастицы уменьшается.

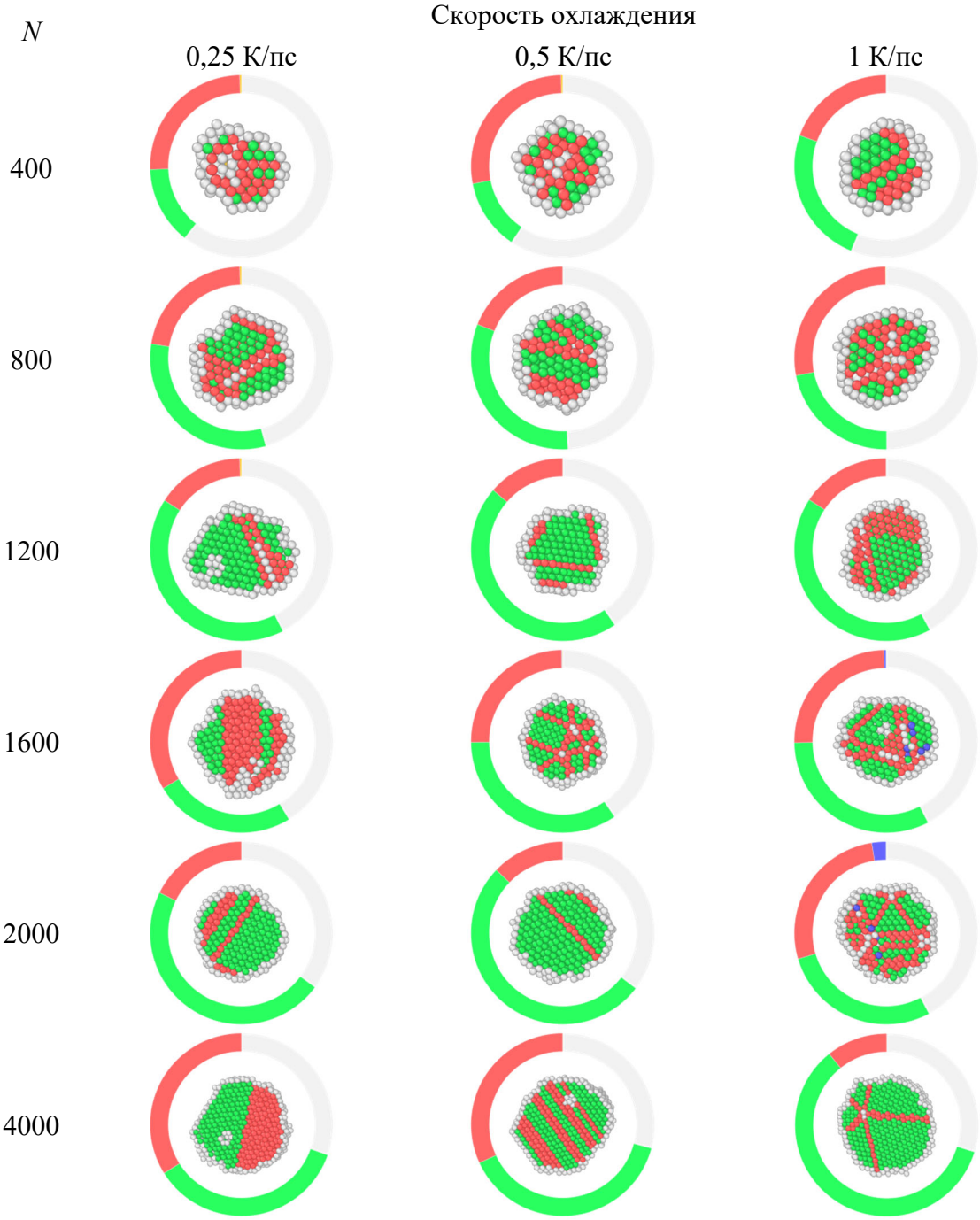


Рис. 5. Конечные конфигурации наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Отдельно следует отметить наночастицу состава $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ (4000 атомов) при скорости охлаждения 0,25 К/пс. На рис. 4 можно наблюдать некую асимметрию расположения атомов, с одной стороны большая концентрация золота и палладия, с другой – меди

и платины. Тем временем если анализировать рис. 5, можно заметить образование Янус-структуры: с одной стороны локализована ГЦК структура, с другой – ГПУ структура. Такая конфигурация именно с точки зрения локальной структуры получена нами впервые. Практически для всех размеров процесс кристаллизации начинается с атомов платины и меди. Это связано с тем, что у платины самая низкая потенциальная энергия среди всех металлов в составе и самая высокая температура плавления. Однако участие меди в начале образования кристаллической фазы может объясняться тем, что за счет связи с платиной атомы меди понижают свою потенциальную энергию (поскольку она самая высокая в этой четырехкомпонентной системе), тем самым стабилизируя наночастицу в целом.

4. Заключение

Методом молекулярной динамики исследованы наночастицы $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ различного размера при различных скоростях изменения температуры. Проанализирована структура с помощью ПО Ovito [19]. Установлено, что для четырехкомпонентных наночастиц проявляется размерный эффект для температур плавления и кристаллизации. Показано, что скорость изменения температуры сильно влияет на процесс кристаллизации, снижая температуру кристаллизации и увеличивая ее продолжительность, тогда как на температуру плавления скорость влияет слабо (до определенного значения скорости). Стоит отметить, что с увеличением времени кристаллизации конечная структура наночастиц меняется слабо, а конечная потенциальная энергия наночастиц, охлажденных при разных скоростях остается одинаковой. На всем протяжении процессов плавления и кристаллизации исследуемые системы были термически стабильными и кристаллизовались во всех случаях. Также установлено, что скорость изменения температуры слабо влияет на сегрегационные процессы в исследуемых наночастицах. Во всех случаях атомы золота имеют тенденцию сегрегации к поверхности, однако образование оболочки из золота не происходит, атомы палладия равномерно распределяются по объему, а атомы платины и меди занимают центральную и приповерхностную часть.

Размерный эффект и эффект скорости изменения температуры позволяет управлять доминированием ГЦК или ГПУ структуры. При высоких скоростях могут образовываться отдельные зоны ОЦК структур, что, видимо, связано с высокой скоростью диффузии и локальной нестабильностью получаемых ГЦК и ГПУ структур.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Yin, H.-J.** Shaping well-defined noble-metal-based nanostructures for fabricating high-performance electrocatalysts: advances and perspectives / H.-J. Yin, J.-H. Zhou, Y.-W. Zhang // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2019. – V. 6. – I. 10. – P. 2582-2618. DOI: 10.1039/C9QI00689C.
2. **Liao, T.-W.** Composition-tuned Pt-skinned PtNi bimetallic clusters as highly efficient methanol dehydrogenation catalysts / T.-W. Liao, A. Yadav, P. Ferrari // Chemistry Material. – 2019. – V. 31. – I. 24. – P. 10040-10048. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02824.
3. **Samsonov, V.M.** Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt–Pd nanoparticles / V.M. Samsonov, A.A. Romanov, A.Yu. Kartoshkin, I.V. Talyzin, V.V. Puytov // Applied Physics A. – 2022. – V. 128. – I. 9. – Art. № 826. – 14 p. DOI: 10.1007/s00339-022-05922-1.
4. **Alexeev, O.S.** Supported bimetallic cluster catalysts / O.S. Alexeev, B.C. Gates // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – V. 42. – I. 8. – P. 1571-1587. DOI: 10.1021/ie020351h.
5. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – Art. № 396. – 5 p. DOI: 10.1186/1556-276X-6-396.
6. **Ferrando, R.** Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108. – I. 3. – P. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.
7. **Mazumder, V.** Synthesis and characterization of multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt core/shell nanoparticles / V. Mazumder, M. Chi, K.L. More, S. Sun // Angewandte Chemie - International Edition. – 2010. – V. 49. – I. 49. – P. 9368-9372. DOI: 10.1002/anie.201003903.
8. **Jeon, M.K.** Quaternary $Pt_2Ru_1Fe_1M_1/C$ (M=Ni, Mo, or W) catalysts for methanol electro-oxidation reaction / M.K. Jeon, K.R. Lee, H.J. Jeon et al. // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – V. 32. – I. 2. – P. 206-215. DOI: 10.1007/s11814-014-0186-0.
9. **Soltani, N.** From quaternary to senary high entropy antimonide nanoparticles by a facile and scalable thermal treatment method / N. Soltani, J.U. Rahman, P.A. Carvalho et al. // Materials Research Bulletin. – 2022. – V. 153. – Art. № 111873. – 11 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.111873.
10. **Ryltsev, R.E.** Deep machine learning potentials for multicomponent metallic melts: Development, predictability and compositional transferability / R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev // Journal of Molecular Liquids. – 2022. –V. 349. – Art. № 118181. – 10 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118181.
11. **Balyakin, I.A.** Ab initio molecular dynamics and high-dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt / I.A. Balyakin, A.A. Yuryev, B.R. Gelchinski, A.A. Rempel // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – V. 32. – № 21. – Art. № 214006. – 15 p. DOI: 10.1088/1361-648X/ab6f87.
12. **Балякин, И.А.** Атомистический расчет температуры плавления высокоэнтропийного сплава Кантора CoCrFeMnNi / И.А. Балякин, А.А. Рempель // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2022. – Т. 502. – С. 71-78. DOI: 10.31857/S2686953522010046.
13. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
14. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
15. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
16. **Bogdanov, S.** Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching / S. Bogdanov, V. Samsonov, N. Sdobnyakov et al. // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28. – P. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
17. **Мясниченко, В.С.** Моделирование процессов структурообразования в биметаллических наносплавах различного состава / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323.
18. **Leimkuhler, B.** A Gentle Stochastic Thermostat for Molecular Dynamics / B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil // Journal of Statistical Physics. – 2009. – V. 135. – I. 2. – P. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.

19. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
20. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.

References:

1. Yin H.-J., Zhou J.-H., Zhang Y.-W. Shaping well-defined noble-metal-based nanostructures for fabricating high-performance electrocatalysts: advances and perspectives, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, vol. 6, issue 10, pp.2582-2618. DOI: 10.1039/C9QI00689C.
2. Liao T.-W., Yadav A., Ferrari P. Composition-tuned Pt-skinned PtNi bimetallic clusters as highly efficient methanol dehydrogenation catalysts, *Chemistry Material*, 2019, vol. 31, issue 24, pp. 10040-10048. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02824.
3. Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al. Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt–Pd, *Applied Physics A*, 2022, vol. 128, issue 9, art. no. 826, 14 p. DOI: 10.1007/s00339-022-05922-1.
4. Alexeev O.S., Gates B.C. Supported bimetallic cluster catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, issue 8, pp. 1571-1587. DOI: 10.1021/ie020351h.
5. Guisbiers G., Abudukelimu G., Hourlier D. Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, art. no. 396, 5 p. DOI: 10.1186/1556-276X-6-396.
6. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, issue 3, pp. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.
7. Mazumder V., Chi M., More K.L., Sun S. Synthesis and characterization of multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt core/shell nanoparticles, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2010, vol. 49, issue 49, pp. 9368-9372. DOI: 10.1002/anie.201003903.
8. Jeon M.K., Lee K.R., Jeon H.J. et al. Quaternary $Pt_2Ru_1Fe_1M_1$/C (M=Ni, Mo, or W) catalysts for methanol electro-oxidation reaction, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 32, issue 2, pp. 206-215. DOI: 10.1007/s11814-014-0186-0.
9. Soltani N., Rahman J.U., Carvalho P.A., et al. From quaternary to senary high entropy antimonide nanoparticles by a facile and scalable thermal treatment method, *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 153, art. no. 111873, 11 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.111873.
10. Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Deep machine learning potentials for multicomponent metallic melts: Development, predictability and compositional transferability, *Journal of Molecular Liquids*, 2022, vol. 349, art. no. 118181, 10 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118181.
11. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. Ab initio molecular dynamics and high-dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt, *Journal of Physics: Condensed Matt*er, 2020, vol. 32, no. 21, art. no. 214006, 15 p. DOI: 10.1088/1361-648X/ab6f87.
12. Balyakin I.A., Rempel A.A. Atomistic calculation of the melting point of the high-entropy cantor alloy CoCrFeMnNi, *Doklady Physical Chemistry*, 2022. vol. 502, issue 1, pp. 11-17. DOI: 10.1134/S0012501622010018.
13. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface, *Physical Review B*, 1981, vol. 23, issue 12, pp. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
14. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
15. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
16. Bogdanov S., Samsonov V., Sdobnyakov N. et al. Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching, *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, issue 28, pp. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
17. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Modelirovanie protsessov strukturoobrazovaniya v bimetallicheskikh nanosplavakh razlichnogo sostava [Modeling of processes of structure formation in bimetallic nanoalloys of different composition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323. (In Russian).

18. Leimkuhler B., Noorizadeh E., Theil F. A Gentle Stochastic Thermostat for Molecular Dynamics, *Journal of Statistical Physics*, 2009, vol. 135, issue 2, pp. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
19. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
20. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya processov strukturoobrazovaniya v chetyrekhkomponentnyh nanochasticah [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (In Russian).

Original paper

Size effect in four-component Au-Cu-Pd-Pt nanoparticles and their stability

A.Yu. Kolosov, S.A. Veresov, S.V. Serov, D.N. Sokolov, K.G. Savina, R.E. Grigoriev, N.Yu. Sdobnyakov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.361

Abstract: The four-component *Au-Cu-Pd-Pt* nanosystems of different sizes with the stoichiometric composition $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ were studied. The molecular dynamics method was used as a simulation method, the interatomic interaction was described by the tight-binding potential. Based on the results of a series of computer experiments, it was found that the four-component *Au-Cu-Pd-Pt* nanoparticles do not have a tendency to form a core-shell structure, even though gold atoms demonstrate an increased segregation to the surface. Melting and crystallization temperatures were determined for the studied *Au-Cu-Pd-Pt* nanoparticles. The dependence of the crystallization temperature on the cooling rate was also established. With an increase in the cooling rate, the crystallization temperature decreases, and the temperature range in which crystallization occurs increases, while the heating rate does not significantly affect the melting temperature. It is shown that the size effect and the effect of the temperature-changing rate make it possible to control the dominant presence of the fcc or hcp local structure, and also affect the temperature stability of the resulting crystalline phases.

Keywords: molecular dynamics method, tight-binding potential, four-component nanoparticles, structure formation, melting temperature, thermal stability.

Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Вересов Сергей Александрович – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Серов Сергей Викторович – студент 2 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Григорьев Роман Евгеньевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Andrei Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Sergey A. Veresov – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Sergei V. Serov – 2nd year graduate student, General Physics Department, Tver State University
Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Kseniya G. Savina – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Roman E. Grigoryev – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 07.08.2024; после рецензирования/revised: 19.09.2024; принята/accepted: 26.09.2024.

УДК 536.7 *Оригинальная статья*

Расчёт изобар уравнения состояния диоксида углерода и метана в интервале давлений от 2 до 20 МПа

Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ФГБУН Объединенного института высоких температур Российской академии наук
367030, Россия, Махачкала, пр-т. И. Шамиля, 39А
aen-code@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.373

Аннотация: В работе представлен расчёт изобар уравнения состояния диоксида углерода и метана в диапазоне давлений от 2 до 20 МПа при помощи фрактального уравнения состояния и программного модуля Fract EOS. Ранее было показано, что для диоксида углерода температурная зависимость подгоночного параметра α отсутствует. Для метана выяснено, что температурная зависимость не значительна и ослабевает при приближении к 1000 K. Это позволило для данных веществ аппроксимировать зависимость α от плотности полиномом и использовать его в расчётах при любых температурах. Далее, для того чтобы применить предлагаемую модель для расчёта изобар данных веществ, было рассчитано множество изотерм с небольшим шагом температуры. Затем, на каждой изотерме выбрана точка с необходимым давлением. Полученные результаты показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Предложенное уравнение состояния подходит для исследования важных для промышленности веществ, таких как диоксид углерода и метан.

Ключевые слова: уравнение состояния, интегро-дифференцирование дробного порядка, соотношения Максвелла, потенциал Гельмгольца, статистическая сумма, диоксид углерода, метан, изобара, теплофизические свойства.

1. Введение

В настоящее время активно ведутся исследования диоксида углерода (CO_2) и метана (CH_4) [1-6]. Оба вещества используются во многих областях промышленности: металлургии, машиностроении, химической промышленности, пищевой промышленности, производстве лазеров, а также в медицине и быту.

Экономическое развитие и индустриализация стран ведет к увеличению количества автомобилей и соответственно выбросу выхлопных газов в атмосферу. Все возрастающее производство (более 80% автотранспорта до сих пор работают на бензине (дизеле), особенно в развивающихся странах) и обслуживание автомобилей увеличивают промышленные выбросы и приводят к изменению климата, что ведет к созданию альтернативных источников энергии, в том числе так называемой «зеленой» энергетики. Составляющими такой энергетики является водородная энергетика (получение водорода и производства ДВС на водороде для автотранспорта) и получение синтетических топлив для автомобилей (моторов). Для промышленного производства водорода и синтетических моторных топлив могут быть использованы диоксид углерода и метан. Обе технологии получили развитие в начале XXI века в

© Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов, 2024

странах ЕС, США и Канаде [7].

Ввиду выше изложенного, актуальным остаётся вопрос изучения теплофизических свойств углекислого газа и метана, в том числе построения математических моделей, способных с высокой точностью произвести расчёт изотерм и изобар уравнения состояния.

2. Модель расчёта

Используя математический аппарат интегро-дифференцирования дробного порядка [8, 9] можно обобщить классическую термодинамику и статистическую физику [10], в том числе и соотношения Максвелла [11]. Для вывода уравнения состояния и последующего расчета теплофизических свойств веществ, используется потенциал Гельмгольца.

Исходя из производных дробного порядка для полного дробного дифференциала потенциала Гельмгольца

$$d^{\alpha}F = -\frac{P\cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}dV^{\alpha}, \tag{1}$$

получим

$$P = -\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}}\frac{\partial^{\alpha}F}{\partial V^{\alpha}}\bigg|_{T}. \tag{2}$$

Здесь α – показатель производной дробного порядка ($0<\alpha\le 1$), $F=-kT\ln Z$ – потенциал Гельмгольца, $Z=\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ – статистическая сумма [10]. Производная дробного порядка определяется выражением:

$$\frac{\partial^{\alpha}F(V)}{\partial V^{\alpha}} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)}\frac{\partial}{\partial V}\int_0^V \frac{F(v)}{(V-v)^{\alpha}}dv. \tag{3}$$

Для $\alpha=1$ выражения (1)-(2) совпадают с соответствующими выражениями традиционной термодинамики. Для $\alpha\neq 1$, исходя из выражения для статистической суммы газа и выражения (2), можно получить следующее однопараметрическое фрактальное уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом для реальных газов [12]:

$$P=\rho R_g T\left\{1+\rho B+(1-\alpha)\left[\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right)+\psi(1)-\psi(2-\alpha)-\rho B\right]\right\}. \tag{4}$$

Здесь P – давление (Па), ρ – плотность (кг/м^3), $R_g=R/M$ – удельная газовая постоянная (Дж/(кг·К)), T – температура (К), B – второй вириальный коэффициент (м^3/кг), e – экспонента, M – молярная масса (кг/моль), N_A – число Авогадро (моль$^{-1}$), m – масса молекулы (атома) (кг), k – постоянная Больцмана (Дж/К), $\hbar$ – постоянная Планка (Дж·с), $\psi(x)=\Gamma'(x)/\Gamma(x)$ – логарифмическая производная Гамма-функции [13]. Слагаемые внутри скобок выражения (4), при подстановке единиц измерения, преобразуются в безразмерный результат. Множители под

логарифмом также, после подстановки единиц измерения, дают безразмерный результат. Единицей измерения произведения $\rho R_g T$ является Паскаль. Таким образом, Формула (4) не является интерполяционной, а есть аналитическое выражение для фрактального уравнения состояния, полученное, используя математический аппарат интегро-дифференцирования дробного порядка. При $\alpha = 1$ уравнение (4) преобразуется в классическое уравнение состояния реального газа. Можно утверждать, что переход к дробной производной в термодинамике означает неявный учет взаимодействия между частицами, поскольку уравнение состояния (4) является фрактальным уравнением состояния, отличным от уравнения состояния идеального газа.

Подробно вывод уравнения состояния приведён в работах [12, 14].

3. Расчёт изобар

Важным преимуществом предлагаемой модели, в отличие от других моделей, которые могут содержать десятки подгоночных параметров, является то, что в нашем случае, подгоночным является только показатель производной дробного порядка α. Однако, с его определением могут возникать трудности. Так в работах [15, 16], на примере водяного пара, показано, что α зависит, как от плотности вещества, так и от его температуры. Поэтому α нужно подгонять для каждой экспериментальной точки изотермы. В результате, для каждой температуры мы имеем целое семейство немного отличающихся расчётных изотерм. Характер зависимости α от плотности и температуры для различных веществ различен, что вероятно обусловлено разными теплофизическими свойствами веществ. В работе [17] показано, что для диоксида углерода α зависит только от плотности и не зависит от температуры. Похожие результаты получены и для метана. Выяснено, что температурная зависимость α в случае метана не значительна и ослабевает при приближении к 1000 K. Это позволяет для данных веществ аппроксимировать зависимость $\alpha(\rho)$ полиномом и использовать его в расчётах при любых температурах. Тогда, рассчитав множество изотерм с небольшим шагом температуры, можно перейти к изобарам, находя на каждой изотерме точку с необходимым давлением.

Для диоксида углерода расчётные параметры следующие: молярная масса $M(CO_2)$=44,01·10^{-3} кг/моль, молекулярная масса $m(CO_2)$=7,308·10^{-26} кг. На рис. 1 показан результат расчёта для давлений 2, 5, 10 и 20 МПа в сравнении с экспериментом. Символами отмечены данные из [18], линиями показан расчёт. Как видно из рисунка, расчёт хорошо согласуется с экспериментом.

Для метана использованы следующие расчётные параметры:

молярная масса $M(CH_4)$=16,043·10^{-3} кг/моль, молекулярная масса $m(CH_4)$=2,664·10^{-26} кг. На рис. 2 показан результат расчёта для давлений 2, 5, 10 и 20 МПа. Символами отмечены данные из [19, 20], линиями показан расчёт. Для CH_4 слабая температурная зависимость α приводит к небольшим отклонениям расчёта при малых температурах и высоких давлениях.

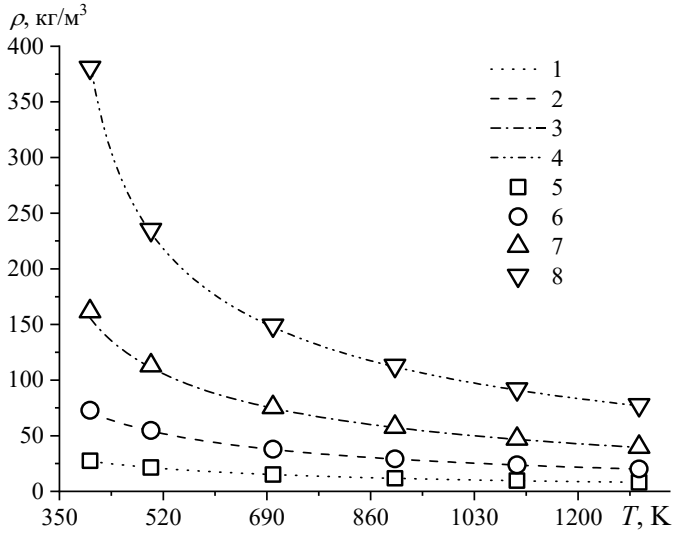


Рис. 1. Изобары уравнения состояния CO_2 в сравнении с экспериментом. Линии 1 – 4 представляют расчёт для 2, 5, 10 и 20 МПа. Символы 5 – 8 отвечают данным из [18] для 2, 5, 10 и 20 МПа.

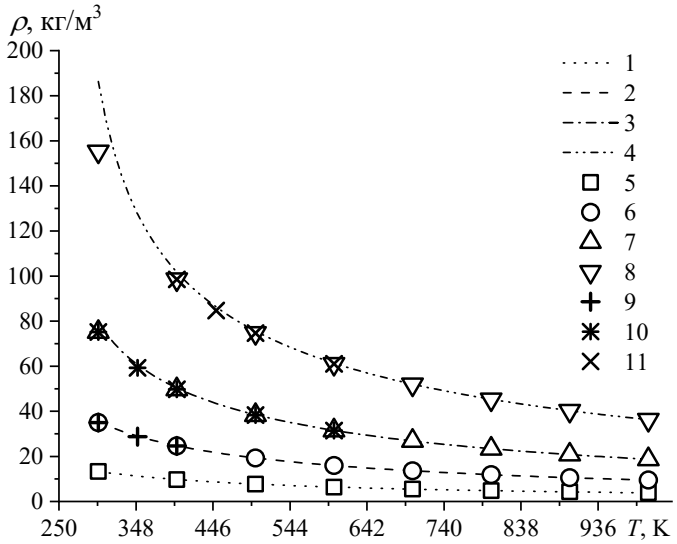


Рис. 2. Изобары уравнения состояния CH_4 в сравнении с экспериментом. Линии 1 – 4 представляют расчёт для 2, 5, 10 и 20 МПа. Символы 5 – 8 отвечают данным из [19] для 2, 5, 10 и 20 МПа. Символы 9 – 11 отвечают данным из [20] для 5, 10 и 20 МПа.

Полином, аппроксимирующий зависимость $\alpha(\rho)$, использованный в расчётах, имеет следующий вид:

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^{b_0}\,. \qquad (5)$$

Здесь переменная x означает плотность ρ, а $f(x)$ – показатель

производной дробного порядка α. Точные значения коэффициентов полинома (5), использованные для расчёта изобар CO_2, следующие:

$$a_0 = 0{,}999995,\ a_1 = -9{,}45736 \cdot 10^{-6},\ a_2 = -1{,}52417 \cdot 10^{-11},\ b_0 = 3{,}31645.$$

При расчёте изобар CH_4 для определения подгоночного параметра α в каждой точке, также использовался полином (5). Несмотря на то, что для метана помимо плотностной зависимости α, наблюдается слабая температурная зависимость, в расчётах она не учитывалась. Все расчёты для метана проведены с использованием зависимости $\alpha(\rho)$, полученной для температуры 1000 К. Точные значения коэффициентов полинома (5), использованные для CH_4, следующие:

$$a_0 = 0{,}999921,\ a_1 = 6{,}97999 \cdot 10^{-6},\ a_2 = -1{,}49715 \cdot 10^{-7},\ b_0 = 2{,}26417.$$

В итоговом выражении для уравнения состояния (4) используется второй вириальный коэффициент B. В рамках данной модели, его значения считаются постоянными и для каждой температуры определяются из литературы. Для CO_2 значения B взяты из [21], для CH_4 – из [19]. Так как, при расчёте изобары, температура меняется с маленьким шагом, литературные значения B также требуются для всех промежуточных температур. Однако в литературных источниках значения B приведены только для ключевых температур. Поэтому, для определения промежуточных данных, литературные значения были аппроксимированы полиномом. Для аппроксимации также использовался полином (5). В этом случае переменная x означает температуру T, а $f(x)$ – второй вириальный коэффициент B. Значения подгоночных констант для CO_2 следующие:

$$a_0 = 10{,}9442 \cdot 10^{-4},\ a_1 = -2{,}11498 \cdot 10^{-8},\ a_2 = -5{,}38253,\ b_0 = -1{,}30157.$$

В случае CH_4 подгоночные константы имеют следующие значения:

$$a_0 = 21{,}7694 \cdot 10^{-4},\ a_1 = 3{,}50391 \cdot 10^{-7},\ a_2 = -18{,}4744,\ b_0 = -1{,}43853.$$

4. Заключение

Таким образом, произведён расчёт изобар уравнения состояния диоксида углерода и метана в диапазоне давлений от 2 до 20 МПа при помощи фрактального уравнения состояния и специально разработанного программного обеспечения Fract EOS [22]. Благодаря тому, что для CO_2 подгоночный параметр α в исследуемом диапазоне температур зависит только от плотности и не зависит от температуры, а для CH_4 температурная зависимость α не значительна и ослабевает при приближении к 1000 К, стало возможным легко перейти от расчёта изотерм к изобарам. Для этого произведен расчёт множества изотерм с небольшим шагом температуры и на каждой изотерме выбрана точка с необходимым давлением. В каждой точке уравнения состояния значение α

определялось из полинома, аппроксимирующего его плотностную зависимость. Результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для CH_4 слабая температурная зависимость α приводит к небольшим отклонениям расчёта при малых температурах и высоких давлениях.

Полученные результаты показывают эффективность применения фрактального однопараметрического уравнения состояния для исследования веществ, таких как диоксид углерода и метан.

Библиографический список:

1. **Каплун, А.Б.** Метод расчета термодинамических свойств диоксида углерода в области давлений до 200 МПа / А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – Вып. 9. – С. 1289-1296. DOI: 10.1134/S0044453719090085.
2. **Lees, E.W.** Gas diffusion electrodes and membranes for CO_2 reduction electrolysers / E.W. Lees, B.A.W. Mowbray, F.G.L. Parlane, C.P. Berlinguette // Nature Reviews Materials. – 2022. – V. 7. – I. 1. – P. 55-64. DOI: 10.1038/s41578-021-00356-2.
3. **Al Rowaihi, I.** A two-stage biological gas to liquid transfer process to convert carbon dioxide into bioplastic / I. Al Rowaihi, B. Kick, S.W. Grötzinger et al. // Bioresource Technology Reports. – 2018. – V. 1. – P. 61-68. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.02.007.
4. **Баянов, И.М.** Моделирование процесса горения гидрата метана с учетом неполного испарения выделившейся воды при его диссоциации / И.М. Баянов, И.К. Гималтдинов, М.В. Столповский // Теплофизика высоких температур. – 2023. – Т. 61. – Вып. 2. – С. 251-257. DOI: 10.31857/S0040364423020011.
5. **Yang, H.** Methane concentration measurement method in rain and fog coexisting weather based on TDLAS / H. Yang, X. Bu, Y. Song, Y. Shen // Measurement. – 2022. – V. 204. – Art. № 112091. DOI: 10.1016/j.measurement.2022.112091.
6. **Sussmann, R.** Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network / R. Sussmann, F. Forster, M. Rettinger, N. Jones // Atmospheric Measurement Techniques. – 2011. – V. 4. – I. 9. – P. 1943-1964. DOI: 10.5194/amt-4-1943-2011.
7. **Брагинский, О.Б.** Альтернативные моторные топлива. Мировые тенденции и выбор для России / О.Б. Брагинский // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 6. – С. 137-146.
8. **Самко, С.Г.** Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С.Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев. – Минск: Наука и техника, 1987. – 688 с.
9. **Kilbas, A.A.** Theory and applications of fractional differential equations / A.A. Kilbas, H.M. Srivastava, J.J. Trujillo. – North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 2006. – 540 p.
10. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика в 10 т. Т. 5, Ч. 1: Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.
11. **Сивухин, Д.В.** Общий курс физики: в 5 т. Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит, 2005. – 544 с.
12. **Meilanov, R.P.** Thermodynamics in fractional calculus / R.P. Meilanov, R.A. Magomedov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – V. 87. – I. 6. – P. 1521-1531. DOI: 10.1007/s10891-014-1158-2.
13. **Янке, Е.** Специальные функции и формулы, графики, таблицы / Е. Янке, Ф. Эдме, Ф. Лёш; пер. с 6-го перераб. нем. изд. под ред. Л.И. Седова. – М.: Наука, 1964. – 344 с.
14. **Magomedov, R.A.** Generalization of thermodynamics in of fractional-order derivatives and calculation of heat-transfer properties of noble gases / R.A. Magomedov, R.R. Meilanov, R.P. Meilanov et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P. 1189-1194. DOI: 10.1007/s10973-018-7024-2.
15. **Магомедов, Р.А.** Зависимость изотермы водяного пара от точности определения подгоночного параметра / Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов // Инженерно-физический журнал. – 2023. – Т. 96. – № 4. – С. 1062-1067.
16. **Магомедов, Р.А.** Расчёт P-ρ-T свойств водяного пара в диапазоне температур от 773 K до 1673 K / Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 298-306. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.298.
17. **Магомедов, Р.А.** Расчёт P-ρ-T Свойств CO_2 в диапазоне температур от $T = 400$ K до $T = 1700$ K /

Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 274-281. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.274.
18. Алтунин, В.В. Таблицы стандартных справочных данных. Диоксид углерода жидкий и газообразный: ГСССД 96-86 / В.В. Алтунин. – М.: Издательство стандартов, 1986, 25 с.
19. **Сычев, В.В.** Термодинамические свойства метана: ГСССД. Серия монографии / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. – М.: Издательство стандартов, 1979, 348 с.
20. **Frolov, S.M.** Real-gas properties of n-alkanes, O_2, N_2, H_2O, CO, CO_2, and H_2 for diesel engine operation conditions / S.M. Frolov, N.M. Kuznetsov, C. Krueger // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – V. 3. – I. 8. – P. 1191-1252. DOI: 10.1134/S1990793109080090.
21. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия. 1991. – 1232 с.
22. **Свидетельство № 2021661219 Российская Федерация**. Fract EOS / Э.Н. Ахмедов, Р.А. Магомедов, А.А. Аливердиев; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук. – № 2021617802; заявл. 24.05.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 07.07.2021. – 1 с.

References:

1. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Calculating the thermodynamic properties of carbon dioxide in the range of pressures up to 200 MPa, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 9, pp. 1641-1648. DOI: 10.1134/S0036024419090073.
2. Lees E.W., Mowbray B.A.W., Parlane F.G.L., Berlinguette C.P. Gas diffusion electrodes and membranes for CO_2 reduction electrolysers, *Nature Reviews Materials*, 2022, vol. 7, no. 1, pp. 55-64. DOI: 10.1038/s41578-021-00356-2.
3. Al Rowaihi I., Kick B., Grötzinger S.W. et al. A two-stage biological gas to liquid transfer process to convert carbon dioxide into bioplastic, *Bioresource Technology Reports*, 2018, vol. 1, pp. 61-68. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.02.007.
4. Bayanov I.M., Gimaltdinov I.K., Stolpovsky M.V. Simulation of the combustion process of methane hydrate taking into account incomplete evaporation of released water during its dissociation, *High Temperature*, 2023, vol. 61, issue 2, pp. 229-234. DOI: 10.1134/S0018151X23020013.
5. Yang H., Bu X., Song Y., Shen Y. Methane concentration measurement method in rain and fog coexisting weather based on TDLAS, *Measurement*, 2022, vol. 204, art. no. 112091. DOI: 10.1016/j.measurement.2022.112091.
6. Sussmann R., Forster F., Rettinger M., Jones N. Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, vol. 4, issue 9, pp. 1943-1964. DOI: 10.5194/amt-4-1943-2011.
7. Braginskiy O.B. Al'ternativnye motornye topliva. Mirovye tendentsii i vybor dlya Rossii [Alternative motor fuels. Global trends and choices for Russia], *Rossiiskiy khimicheskiy zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2008, vol. LII, no. 6, pp. 137-146. (In Russian).
8. Samko S.G., Kilbas A.A., Marichev O.I. *Integraly i proizvodnye drobnogo poryadka i nekotorye ikh prilozheniya [Fractional integrals and derivatives and some of their applications]*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1987, 688 p. (In Russian).
9. Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J. *Theory and applications of fractional differential equations*. North-Holland, Amsterdam, Elsevier, 2006, 540 p.
10. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. Tom 5, Chast' 1: Statisticheskaya fizika* [Theoretical physics. Vol. 5, Part 1: Statistical physics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002, 616 p. (In Russian).
11. Sivukhin D.V. *Obschiy kurs fiziki. Tom 2: Termodinamika i molekulyarnaya fizika* [General course of physics. Vol. 2: Thermodynamics and molecular physics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005, 544 p. (In Russian).
12. Meilanov R.P., Magomedov R.A. Thermodynamics in fractional calculus, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2014, vol. 87, issue 6, pp. 1521-1531. DOI: 10.1007/s10891-014-1158-2.
13. Jahnke E., Edme F., Lösch F. *Tafeln, höherer funktionen seschste auflage neubearbeitet*. Stuttgart, Verlagsgesellschaft, 1960, XII+318 s.
14. Magomedov R.A., Meilanov R.R., Meilanov R.P. et al. Generalization of thermodynamics in of fractional-order derivatives and calculation of heat-transfer properties of noble gases, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 133, issue 2, pp. 1189-1194. DOI: 10.1007/s10973-018-7024-2.
15. Magomedov R.A., Akhmedov E.N. Water vapor isotherm as a function of the accuracy of determination of an adjustable parameter, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2023, vol. 96, issue 4, pp. 1060-1065. DOI: 10.1007/s10891-023-02770-5.
16. Magomedov R.A., Akhmedov E.N. Raschet P-ρ-T svoistv vodyanogo para v diapazone temperature ot 773 K

do 1673 K [Water vapor P-ρ-T properties calculation in the temperature range from 773 K to 1673 K], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 446-452. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.298. (In Russian).
17. Magomedov R.A., Akhmedov E.N. Raschet P-ρ-T svoistv CO_2 v diapazone temperature ot $T = 400$ K do $T = 1700$ K [Calculation of CO_2 P-ρ-T properties in the temperature range from $T = 400$ K to $T = 1700$ K], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 274-281. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.274. (In Russian).
18. Altunin V.V. GSSSD 96-86. *Tablitsy standartnykh spravochnykh dannykh. Dioksid ugleroda zhidkij i gazoobraznyj* [Tables of standard reference data. Carbon dioxide liquid and gaseous]. Moscow, IPK Standartov Publ., 1986, 25 p. (In Russian).
19. Sychev V.V., Vasserman A.A., Zagoruchenko V.A. et al. *Termodinamicheskie svoistva metana: GSSSD. Seriya monografii* [Thermodynamic properties of methane: GSSSD. Monograph series]. Moscow, IPK Standartov Publ., 1979, 348 p. (In Russian).
20. Frolov S.M., Kuznetsov N.M., Krueger C. Real-gas properties of n-alkanes, O_2, N_2, H_2O, CO, CO_2, and H_2 for diesel engine operation conditions, *Russian Journal of Physical Chemistry* B, 2009, vol. 3, issue 8, pp. 1191-1252. DOI: 10.1134/S1990793109080090.
21. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* [Physical quantities. Handbook], ed. by I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejlikhova, Moscow, Energiya Publ., 1991, 1232 p. (In Russian).
22. Akhmedov E.N., Magomedov R.A., Aliverdiev A.A. Fract EOS. Certificate RF, no 2021661219, 2021. (In Russian).

Original paper

Calculation of state equation isobars of carbon dioxide and methane in pressure interval from 2 to 20 MPa

R.A. Magomedov, E.N. Akhmedov

Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.373

Abstract: The paper presents the calculation results for the state equation isobars of carbon dioxide and methane in the pressure range from 2 to 20 MPa. The calculations have been performed by using the fractal equation of state and the Fract EOS software. It was previously shown that for carbon dioxide there is no temperature dependence of the fitting parameter α. For methane, it was found that the temperature dependence is not significant and weakens approaching to 1000 K. This allowed for considered substances to approximate the dependence of α on the density by a polynomial and use it in calculations at any temperature. Next, in order to apply the proposed model for calculating isobars, a set of isotherms with a small temperature step has been calculated. Then, a point with the required pressure was selected on each isotherm. The obtained results show a good agreement with experimental data. The proposed equation of state is suitable for studying industrially important substances such as carbon dioxide and methane.

Keywords: equation of state, integral-differentiation of fractional order, Maxwell relations, Helmholtz potential, partition function, carbon dioxide, methane, isobar, isotherm, thermophysical properties.

Магомедов Рамазан Абдуллаевич – старший научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ФГБУН Объединенного института высоких температур Российской академии наук
Ахмедов Энвер Наримановић – научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ФГБУН Объединенного института высоких температур Российской академии наук

Ramazan A. Magomedov – Senior Researcher, Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy, Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
Enver N. Akhmedov – Researcher, Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy, Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 02.09.2024; принята/accepted 07.09.2024.

Short Communication

Geometric preferential attachment with choice-based edge step

Y.A. Malyshkin
Tver State University, Tver Russia
yury.malyshkin@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.381

Abstract: We study the asymptotic behavior of the maximum degree in the geometric graph model with a preferential attachment choice-based edge step. Geometric graphs are natural models that describe some nanoscale systems, while preferential attachment provides a good description of complex networks, particularly different neural networks. The model is a recursively built sequence of graphs. We start with the initial graph on a single vertex and we add a new vertex and draw a few edges on each step. Each vertex is assigned a parameter that represents its location. The recursion step consists of two parts. First, we introduce a new vertex and draw edges to close enough vertices. This step represents the geometric part of the model. Then, we draw edges between vertices by preferential attachment with the choice rule. We prove that dependent on model parameters, the maximum degree could exhibit sublinear (similar to the standard preferential attachment) and linear (representing concentration effect) behavior.

Keyword: geometric graphs, complex networks, random graphs, preferential attachment, power of choice.

1. Introduction

Random graphs are widely used to model different nanoscale networks and systems (see, e.g., [1]). For example, percolation on geometrical graphs could be used to describe nanostructured materials (see, e.g., [2]) and geometrical power law graphs well describe neural networks (see, e.g., [3]). The last could be used to model different processes in a variety of materials.

In the present work, we study the addition of the choice-based edge step to the geometry attachment model. The standard preferential attachment graph model was introduced in [4]. The general idea behind preferential attachment models is that vertices with higher degrees are more likely to attract edges from newly introduced vertices. Usually, one considers the case when the probability of drawing an edge to a vertex is proportional to its degree's linear function (see, e.g. [5, 6]).

One of the modifications of such a model is introducing a choice to the model (see, e.g., [7-10]). In this modification, we consider the sample of d independently chosen vertices and choose the one with the largest degree. This modification often results in the effect of condensation, when a single vertex has linear (over the total number of edges) degree (see, e.g., [11-13]). The other modification is the introduction of the edge step to the model (see, e.g., [14]).

Let us introduce our model. Fix $m,d \in \mathbb{N}$, $d>1$, $r>0$, $\beta>-1$, which are parameters of our model. We consider a sequence of graphs $\{G_n\}$, $n \in \mathbb{N}$, with G_n containing vertices $v_1,...,v_n$. We consider i.i.d. random variables $\mathrm{X}_1,...,\mathrm{X}_n$

© Y.A. Malyshkin, 2024

distributed uniformly in [0,1], such that X_i corresponds to v_i and represents the location of a vertex. We start with the initial graph G_1 that consists of a vertex v_1. To build graph G_{n+1} from G_n we add a vertex v_{n+1} with location X_{n+1} and draw edges in two steps.

1. Vertex step: we draw edges from v_{n+1} to vertices with distance at most r/n from it.

2. Edge step: We choose m vertices u_n^i, $i=1,...,m$, uniformly among all vertices. Then, we draw an edge between a pair $\left(u_n^i, w_n^i\right)$, where a vertex w_n^i is chosen by the following rule. We consider a sample $y_n^{i,1},...,y_n^{i,d}$ of size d of vertices of $G_n \cup v_{n+1} - w_n^i$, chosen with probabilities proportional to their degrees plus β. Then w_n^i is the vertex from the sample with the highest degree in G_n (in case of a tie we chose randomly, it would not affect the degree distribution).

2. Results

Let $D(n)=\sum_{j=1}^{n}\left(\deg_{G_n}(v_j)+\beta\right)$ be the total weight of all vertices. At step n+1 we could increase $D(n)$ in the following ways. The new vertex could be at a distance at most r/n from another vertex, for each vertex it happens with probability $2r/n$, so the average increase would be $2r$. Also, with high probability, there could be at most $\ln^2 n$ vertices within any neighborhood of size r. We also increase $D(n)$ during an edge step by drawing m edges.

Therefore, we get

$$\mathbb{E}\left(D(n+1)-D(n)\,|\,\mathcal{F}_n\right)=2m+2r+O\left(\frac{\ln^2 n}{n}\right).$$

By stochastic approximation (see, e.g., Theorem 3.1.1 in [15]),

$$D(n+1)-D(n)=2m+2r+O\left(\frac{1}{n^{2/3}}\right) \tag{1}$$

almost surely.

Let us formulate our main result. Let $M(n)$ be the highest degree of vertices in G_n. Let define function

$$f(x):=m\left(1-\left(1-\frac{x}{2m+2r+\beta}\right)^d\right).$$

Theorem 1. In the model described above

1. If $\dfrac{dm}{2m+2r+\beta}<1$, then, for any $\epsilon>0$:

$$\mathbb{P}\left(\forall n>N: n^{\frac{dm}{2m+2r+\beta}-\epsilon}<M_i(n)<n^{\frac{dm}{2m+2r+\beta}+\epsilon}\right)\to 1$$

as $N \to \infty$.

2. If $\frac{dm}{2m+2r+\beta} > 1$, then almost surely

$$\liminf_{n\to\infty} \frac{M_i(n)}{n} = x^*$$

where x^* is a unique positive root of the equation $f(x) = x$.

Note that the unique root exists due to the concavity of $f(x)$ and the condition $f'(0) > 1$.

To prove the above theorem, we need the following auxiliary result from [16].

Lemma 1. Let $\mathcal{F}_n$-measurable process $Y(n)$ with values in $\mathbb{N}$ with non-negative bounded increments (i.e. $0 \le Y(n+1) - Y(n) \le C$) satisfies

$$\mathbb{E}(Y(n+1) - Y(n) \mid \mathcal{F}_n) = g\left(\frac{Y(n)}{n}\right) + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

where $g(x)$ satisfies $g(0) = 0$, $g'(0) > 0$ and $g''(x) < 0$.

1. If $g'(0) < 1$ than for any $\epsilon > 0$

$$\mathbb{P}\left(\forall n > n_0 : n^{g'(0)-\epsilon} < Y(n) < n^{g'(0)+\epsilon}\right) \to 1, \text{ as } n_0 \to \infty.$$

2. If $g'(0) > 1$, then almost surely

$$\lim_{n\to\infty} \frac{Y(n)}{n} = x^*,$$

where x^* is a unique positive root of the equation $g(x) = x$.

3. Proof of the main result

Due to (1), for any $\epsilon > 0$:

$$\mathbb{P}\left(\mathcal{A}_\epsilon(n_0)\right) \to 1 \text{ as } n_0 \to \infty,$$

where $\mathcal{A}_\epsilon(n_0) = \left\{\forall n \ge n_0, \mid D_i(n) - (2m+2r+\beta)n \mid < \epsilon n\right\}$.

Let us consider the evolution of $M(n)$. On step $n+1$ it could be increased in two ways. First, we could put a new vertex at a distance at most r from a vertex with degree $M(n)$, which happens with conditional probability $L(n)/n$, where $L(n)$ is the number of vertices of degree $M(n)$. Second, we could draw edges (the same procedure independently repeated k times) to the vertex of degree $M(n)$ as the second vertex during an edge step (or for it to be the initial vertex, which happens with probability $1/n$). To do so, we need a vertex with the highest degree to appear in the sample. The probability of getting the vertex to the exact position in the sample is $\frac{(M(n)+\beta)L(n)}{D(n)}$, so the probability for the vertex of the maximal degree to be in the sample is:

$$1-\left(1-\frac{(M(n)+\beta)L(n)}{D(n)}\right)^d.$$

Therefore, we get:

$$\mathbb{E}(M(n+1)-M(n)\,|\,\mathcal{F}_n)=m\left(1-\left(1-\frac{(M(n)+\beta)L(n)}{D(n)}\right)^d\right)+O\left(\frac{L(n)}{n}\right).$$

By the persistent hub arguments similar to [16], we get that exists random $N<\infty$, that $L(n)=1$ for all $n>N$.

Hence, we have

$$\mathbb{E}(M_1(n+1)-M_1(n)\,|\,\mathcal{F}_n)=m\left(1-\left(1-\frac{(M(n)+\beta)}{D(n)}\right)^d\right)+O\left(\frac{1}{n}\right)$$

almost surely.

As a result, for $n\geq N$ we get

$$\mathbf{1}\{\mathcal{A}_\epsilon^1(n_0)\}\mathbb{E}(M(n+1)-M(n)\,|\,\mathcal{F}_n)\geq\mathbf{1}\{\mathcal{A}_\epsilon^1(n_0)\}\left(f_{\epsilon,1}^+\left(\frac{M(n)}{n}\right)+O\left(\frac{1}{n}\right)\right),$$

$$\mathbf{1}\{\mathcal{A}_\epsilon^1(n_0)\}\mathbb{E}(M(n+1)-M(n)\,|\,\mathcal{F}_n)\leq\mathbf{1}\{\mathcal{A}_\epsilon^1(n_0)\}\left(f_{\epsilon,1}^-\left(\frac{M(n)}{n}\right)+O\left(\frac{1}{n}\right)\right),$$

where

$$f_\epsilon^+(x)=m\left(1-\left(1-\frac{1}{2m+2k+\beta+\epsilon}x\right)^d\right),\qquad f_\epsilon^-(x)=m\left(1-\left(1-\frac{1}{2m+2k+\beta-\epsilon}x\right)^d\right).$$

The functions $f_\epsilon^\pm(x)$ are concave, $f_\epsilon^\pm(0)=0$, $(f_\epsilon^\pm)'(0)=\frac{dm}{2m+2k+\beta\pm\epsilon}$, and both $f_\epsilon^\pm(x)$ converge uniformly to $f(x)$ when $\epsilon\to0$. Also, $M(n+1)-M(n)<1+2m$. Therefore, due to Lemma 1, we get:

1. If $f'(0)<1$ than for any $\epsilon>0$, $f'(0)+\epsilon<1$,

$$\mathbb{P}\left(\forall n>n_0:n^{f'(0)-\epsilon}<Y(n)<n^{f'(0)+\epsilon}\right)\to1,\text{ as }n_0\to\infty.$$

2. If $f'(0)>1$ than for any $\epsilon>0$, $f'(0)-\epsilon>1$, almost surely,

$$\liminf_{n\to\infty}\frac{M(n)}{n}\geq x_\epsilon^+,\qquad\limsup_{n\to\infty}\frac{M(n)}{n}\leq x_\epsilon^-,$$

where x_ϵ^+ is a unique positive root of the equation $f_\epsilon^+(x)=x$, x_ϵ^- is a unique positive root of the equation $f_\epsilon^-(x)=x$.

Hence, by taking limit $\epsilon\to0$, we get the statements of Theorem 1.

The model studied in the article can be used, in particular, to describe long-range bonds in various nanostructured materials (for example, complex biological and polymeric structures).

The presented work was funded by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 24-21-00247).

References:

1. Živkovic J., Tadic B. Nanonetworks: The graph theory framework for modeling nanoscale systems. *Nanoscale Systems: Mathematical Modeling, Theory and Applications*, 2013, vol. 2, pp. 30-48. DOI: 10.2478/nsmmt-2013-0003.
2. Vecchio D.A., Mahler S.H., Hammig M.D., Kotov N.A. Structural analysis of nanoscale network materials using graph theory. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 8, pp. 12847-12859. DOI: 10.1021/acsnano.1c04711.
3. Rana M.M., Nguyen D.D. Geometric graph learning to predict changes in binding free energy and protein thermodynamic stability upon mutation, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, vol. 14, issue 49, pp. 10870-10879. DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c02679.
4. Barabási A., Albert R. Emergence of scaling in random networks, *Science*, 1999, vol. 286, issue 5439, pp. 509-512. DOI: 10.1126/science.286.5439.509.
5. Móri T.F. On random trees, *Studia Scientiarum Mathematicarum Hungarica*, 2002, vol. 39, issue 1-2, pp. 143-155. DOI: 10.1556/SScMath.39.2002.1-2.9.
6. Móri T.F. The maximum degree of the Barabási-Albert random tree, *Combinatorics, Probability and Computing*, 2005, vol. 14, issue 3, pp. 339-348. DOI: 10.1017/S0963548304006133.
7. Haslegrave J., Jordan J. Preferential attachment with choice, *Random Structures and Algorithms*, 2016, vol. 48, issue 4, pp. 751-766. DOI: 10.1002/rsa.20616.
8. Krapivsky P.L, Redner S. Choice-driven phase transition in complex networks, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2014, vol. 2014, art. no. P04021, 14 p. DOI: 10.1088/1742-5468/2014/04/P04021.
9. Malyshkin Y. Preferential attachment combined with the random number of choices, *Internet Mathematics*, 2018, vol. 1, issue 1, pp. 1-25. DOI: 10.24166/im.01.2018.
10. Malyshkin Y., Paquette E. The power of choice combined with preferential attachment, *Electronic Communications in Probability*, 2014, vol. 19, issue 44, pp. 1-13. DOI: 10.1214/ECP.v19-3461.
11. Haslegrave J., Jordan J., Yarrow M. Condensation in preferential attachment models with location-based choicem *Random Structures and Algorithms*, 2020, vol. 56, issue 3, pp. 775-795. DOI: 10.1002/rsa.20889.
12. Malyshkin Y. Sublinear preferential attachment combined with a growing number of choices, *Electronic Communications in Probability*, 2020, vol. 25, issue 87, pp. 1-12. DOI: 10.1214/20-ECP368.
13. Malyshkin Y., Paquette E. The power of choice over preferential attachment, *Latin American Journal of Probability and Mathematical Statistics*, 2015, vol. 12, issue 2, pp. 903-915.
14. Alves C., Ribeiro R., Sanchis R. Preferential attachment random graphs with edge-step functions, *Journal of Theoretical Probability*, 2021, vol. 34, issue 1, pp. 438-476. DOI: 10.1007/s10959-019-00959-0.
15. Chen H.F. Stochastic approximation and its applications, *Nonconvex Optimization and Its Applications*. New York, Springer, 2002, vol. 64, XV, 360 p. DOI: 10.1007/b101987.
16. Malyshkin Y. Preferential attachment with choice-based edge step. Available at: https://arxiv.org/abs/2309.16591 (accessed 01.08.2024). DOI: 10.48550/arXiv.2309.16591.

Библиографический список:

1. **Živkovic, J.** Nanonetworks: The graph theory framework for modeling nanoscale systems / J. Zivkovic, B. Tadic // Nanoscale Systems: Mathematical Modeling, Theory and Applications. – 2013. – V. 2. – P. 30-48. DOI: 10.2478/nsmmt-2013-0003.
2. **Vecchio, D.A.** Structural analysis of nanoscale network materials using graph theory / D.A. Vecchio, S.H. Mahler, M.D. Hammig, N.A. Kotov // ACS Nano. – 2021. – V. 15 – I. 8. – P. 12847-12859. DOI: 10.1021/acsnano.1c04711.
3. **Rana, M.M.** Geometric graph learning to predict changes in binding free energy and protein thermodynamic stability upon mutation / M.M. Rana, D.D. Nguyen // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2023. – V. 14 – I. 49. – P. 10870-10879. DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c02679.
4. **Barabási, A.** Emergence of scaling in random networks / A. Barabási, R. Albert // Science. – 1999. – V. 286. – I. 5439. – P. 509-512. DOI: 10.1126/science.286.5439.509.
5. **Móri, T.F.** On random trees / T.F. Móri // Studia Scientiarum Mathematicarum Hungarica. – 2002. – V. 39. – I. 1-2. – P. 143-155. DOI: 10.1556/SScMath.39.2002.1-2.9
6. **Móri, T.F.** The maximum degree of the Barabási-Albert random tree / T.F. Móri // Combinatorics, Probability and Computing. – 2005. – V. 14. – I. 3. – P. 339-348. DOI: 10.1017/S0963548304006133.
7. **Haslegrave, J.** Preferential attachment with choice / J. Haslegrave, J. Jordan // Random Structures and Algorithms. – 2016. – V. 48. – I. 4. – P. 751-766. DOI: 10.1002/rsa.20616.
8. **Krapivsky, P.L.** Choice-driven phase transition in complex networks / P.L. Krapivsky, S. Redner // Journal of

Statistical Mechanics: Theory and Experiment. – 2014. – V. 2014. – Art. № P04021. – 14 p. DOI: 10.1088/1742-5468/2014/04/P04021.
9. **Malyshkin, Y.** Preferential attachment combined with the random number of choices / Y. Malyshkin // Internet Mathematics. – 2018. – V. 1. – I. 1. – P. 1-25. DOI: 10.24166/im.01.2018.
10. **Malyshkin, Y.** The power of choice combined with preferential attachment / Y. Malyshkin, E. Paquette // Electronic Communications in Probability. – 2014. – V. 19. – I. 44. – P. 1-13. DOI: 10.1214/ECP.v19-3461.
11. **Haslegrave, J.** Condensation in preferential attachment models with location-based choice / J. Haslegrave, J. Jordan, M. Yarrow // Random Structures and Algorithms. – 2020. – V. 56. – I. 3. – P. 775-795. DOI: 10.1002/rsa.20889.
12. **Malyshkin, Y.** Sublinear preferential attachment combined with a growing number of choices / Y. Malyshkin // Electronic Communications in Probability. – 2020. – V. 25. – I. 87. – P. 1-12. DOI: 10.1214/20-ECP368.
13. **Malyshkin, Y.** The power of choice over preferential attachment / Y. Malyshkin, E Paquette. // Latin American Journal of Probability and Mathematical Statistics. – 2015. – V. 12. – I. 2. – P. 903-915.
14. **Alves, C.** Preferential Attachment Random Graphs with Edge-Step Functions / C. Alves, R. Ribeiro, R. Sanchis // Journal of Theoretical Probability. – 2021. – V. 34. – I. 1. – P. 438-476. DOI: 10.1007/s10959-019-00959-0.
15. **Chen, H.F.** Stochastic approximation and its applications / H.F. Chen // In book series: Nonconvex Optimization and Its Applications. – New York: Springer, 2002. – V. 64. – XV, 360 p. DOI: 10.1007/b101987.
16. **Malyshkin, Y.** Preferential attachment with choice-based edge step / Y. Malyshkin. – Режим доступа: https://arxiv.org/abs/2309.16591. – 01.08.2024. DOI: 10.48550/arXiv.2309.16591.

УДК 621.892 *Краткое сообщение*

Геометрическое предпочтительное присоединение с добавлением ребер, основанном на выборе вершины

Ю.А. Малышкин
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.381

Аннотация: Мы изучаем асимптотическое поведение максимальной степени вершины в геометрической модели графа с шагом добавления ребра на основе выбора вершины. Геометрические графы являются естественными моделями, которые описывают наномасштабные системы, в то время как предпочтительное присоединение обеспечивает хорошее описание сложных сетей, в частности, различных нейронных сетей. Модель представляет собой рекурсивно построенную последовательность графов. Мы начинаем с исходного графа на одной вершине и на каждом шаге добавляем новую вершину и проводим несколько ребер. Каждой вершине соответствует параметр, характеризующий ее местоположение. Шаг рекурсии состоит из двух частей. Сначала мы вводим новую вершину и проводим ребра от нее до достаточно близких вершин. Затем мы проводим ребро между вершинами с помощью предпочтительного присоединения с выбором. В работе доказывается, что в зависимости от параметров модели максимальная степень может демонстрировать сублинейное (аналогично стандартному предпочтительному присоединению) и линейное (что представляет эффект концентрации) поведение.

Ключевые слова: геометрические графы, сложные сети, случайные графы, предпочтительное присоединение, выбор вершины.

Малышкин Юрий Андреевич – к.ф.-м.н.., доцент кафедры информационных технологий ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Yury A. Malyshkin – Ph. D., Docent of Applied Mathematics and Cybernetics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 01.07.2024; после рецензирования/revised: 02.08.2024; принята/accepted 09.08.2024.

УДК 538.10:544.344.015.3 *Оригинальная статья*

Сегрегация компонентов как необходимое условие эвтектической природы сплава и наносплава

В.М. Самсонов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387

Аннотация: На основе результатов молекулярно-динамических экспериментов, полученных с использованием программы LAMMPS и метода погруженного атома, построены и проанализированы фазовые диаграммы для бинарных наносплавов *Ag-Cu* и *Cu-Ni* (бинарных наночастиц, содержащих 2000 и 5000 атомов). В качестве линии ликвидуса рассматривалась концентрационная зависимость температуры плавления наночастиц. Установлено, что для наносплава *Ag-Cu* фазовая диаграмма соответствует простой эвтектике, а для наночастиц *Cu-Ni* – фазовой диаграмме сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, что согласуется с фазовыми диаграммами для соответствующих объемных сплавов. Установлено, что эвтектическая температура уменьшается с уменьшением размера наночастиц, а значение мольной доли *Cu*, отвечающее эвтектической точке и равное 0,4, совпадает со значением для объемного сплава. Выдвинута гипотеза о взаимосвязи между поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарного сплава и наносплава с эвтектическим типом фазовой диаграммы. Сделан вывод о том, что эффект поверхностной сегрегации является необходимым условием эвтектического поведения, но не является достаточным условием.

Ключевые слова: бинарные наночастицы Ag-Cu и Cu-Ni, фазовая диаграмма, сегрегация компонентов, молекулярная динамика.

1. Эвтектический сплав как наноструктурированный материал

Как отмечается в [1], нахождение и анализ диаграммы равновесия бинарных систем, обычно называемой фазовой диаграммой, являются базовой задачей физико-химического анализа свойств сплава, поскольку необходимо изначально располагать информацией о том, к какой именно фазе, структуре относится то или иное свойство. Обычно фазовые диаграммы строятся на основании экспериментов по охлаждению расплавов различного состава. В процессе такого охлаждения выделяются те или иные твердые фазы и происходят структурные превращения в затвердевающем сплаве. График температура-время с указанием соответствующих фаз называется кривой охлаждения, и такой общепринятый способ построения фазовой диаграммы был предложен ещё Курнаковым. Хотя фазовую диаграмму называют также диаграммой плавкости [2], в ходе рассматриваемых экспериментов наблюдается не процесс плавления, а процесс кристаллизации, который считается равновесным. Кривая, отвечающая началу кристаллизации, называется линией ликвидуса, а кривая, отвечающая полному завершению перехода в твёрдое состояние, − линией солидуса. Если действительно в ходе таких

© В.М. Самсонов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов, 2024

экспериментов обеспечивается равновесная кристаллизация (такой термин фигурирует в [2]), то температуру ликвидуса можно интерпретировать и как температуру плавления сплава.

В [1] и других монографиях первым типом фазовой диаграммы называют простую эвтектику. Этот случай отвечает ситуации, когда компоненты A и B неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии, а в твёрдом состоянии не образуют ни растворов, ни химических соединений. Однако допущение об абсолютной нерастворимости компонентов друг в друге адекватно лишь в рамках простейшей модели эвтектического сплава. В рамках такой модели полю фазовой диаграммы, отвечающему твердому сплаву, соответствует, согласно [1], «механическая смесь твёрдых компонентов A и B». Очевидно, более удачным является представление об эвтектическом сплаве как о поликристалле, т.е. двухфазной системе, состоящей из мелких кристалликов A и B. Такая модель эвтектики является условной, т.к. требуется уточнение термина «мелкие кристаллики».

Таким образом, даже применительно к простейшему типу фазовой диаграммы возникает ряд уточняющих вопросов, некоторые из которых мы рассмотрим на примере эвтектического сплава $Ag-Cu$. Как одна из простейших бинарных эвтектических систем, система $Ag-Cu$ была тщательно исследована как в условиях близких к равновесию [3], так и в условиях быстрого затвердевания [4]. В [5] рассматриваются физические свойства сплавов $Ag-Cu$ и отмечается, что они применялись в Северной Америке еще до ее открытия Колумбом. Современные применения этих сплавов обсуждаются в работе [4]. К таким применениям относятся усовершенствованные выводные контакты в больших интегральных схемах и электронные устройства, разработанные для управления магнитами, создающими сильные магнитные поля.

Можно также отметить новые и подчас неожиданные применения как объемного сплава $Ag-Cu$, так и соответствующих бинарных наночастиц. Так, в [6] нанопроволока Cu и нанопористая матрица Ag были получены направленным затвердеванием и селективным растворением эвтектического сплава $Ag-Cu$, а согласно [7], наночастицы $Ag-Cu$ усиливают поверхностный плазмонный резонанс, т.е. люминесценцию.

Согласно [3], в сплаве Cu-5 вес.% Ag после затвердевания появляется в основном β-фаза – раствор Ag в Cu, т.е. фаза, богатая Cu. Однако, при очень медленном охлаждении может также выделяться α-фаза (Cu в Ag, фаза, богатая Ag). Эвтектическому составу сплава $Ag-Cu$ (15 вес.% Ag или 39,9 ат.% Cu) отвечает, согласно [3], α- и β-фазная смесь. Однако, на наш взгляд, данный эвтектический сплав не следует

интерпретировать как смесь компонентов или фаз, поскольку, как отмечается в [4], этот сплав демонстрирует тонкую ламеллярную (пластинчатую) структуру. Судя по фотографиям, представленным в работе [4], толщина этих ламелл, объединяющихся в эвтектические дендриты, составляет порядка 0,1 мкм = 100 нм.

В данной работе мы не ставим целью детальный анализ структуры сплавов $Ag-Cu$, которая существенно зависит от скорости охлаждения расплава [4]. Однако, уже из отмеченного выше можно сделать несколько важных выводов, которые ранее не были четко сформулированы:

1. Для эвтектического сплава характерна та или иная сегрегация компонентов;

2. Для областей, отвечающих каждому из компонентов эвтектического сплава, характерно наличие второго компонента, т.е. абсолютное разделение компонентов не имеет места.

3. Эти области называют фазами, хотя данный термин не в полной мере соответствует классическому определению термодинамической фазы, поскольку эти фазы являются низкоразмерными, по крайней мере, в одном измерении. В частности, это касается ламелл в сплаве $Ag-Cu$. Таким образом, эвтектический сплав можно рассматривать как спонтанно наноструктурирующийся материал.

4. Термины «смесь фаз», «механическая смесь» и «поликристалл» не адекватны структуре эвтектического сплава.

Все эти выводы отвечают модели бесконечно протяженного материала. Очевидно, тенденция к сегрегации компонентов в объеме эвтектического сплава должна сочетаться и с тенденцией к сегрегации на его поверхности, т.е. к поверхностной сегрегации одного из компонентов. Поверхностная сегрегация Ag в объемных сплавах и на границах зерен Cu наблюдалась экспериментально в работах [8] и [9], соответственно. Вместе с тем, несмотря на большой интерес, проявляемый к сплаву $Ag-Cu$, экспериментальных данных по сегрегации на поверхности этого сплава довольно мало. В частности, результаты работы [8] относятся только к разбавленным растворам, и имеются лишь отдельные работы, связанные с изучением сегрегации компонентов в соответствующем наносплаве, т.е. в бинарных наночастицах $Ag-Cu$: работа [10], где экспериментально наблюдалась поверхностная сегрегация Ag в наночастицах $Ag-Cu$, адсорбированных на грани (0 0 1) MgO и работа [11], в которой с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования и потенциала Саттона-Чена наблюдалась поверхностная Ag в объемом нанокристалле Cu и нанокристалле Cu. Наночастицы эвтектического состава в [11] не рассматривались. Возможно, ограниченность информации

о сегрегации в объемных сплавах и наносплавах $Ag-Cu$ обусловливается тем, что, как было показано в нашей работе [12], равновесная сегрегация возрастает с понижением температуры, но при комнатной температуре кинетика сегрегации является очень медленной. Согласно [13], поверхностная сегрегация Ag в древних монетах $Ag-Cu$ может продолжаться на протяжении столетий и даже тысячелетий, что затрудняет датировку таких монет методами ядерной физики.

Распространение понятия фазовой диаграммы на наносплавы является гораздо более сложной и дискуссионной проблемой, чем проблема сегрегации в бинарных наночастицах, хотя для наносплавов фазовая диаграмма, содержащая информацию о структуре наносплава, является, безусловно, не менее востребованной, чем фазовая диаграмма для объемного сплава. Вместе с тем, следует сразу же отметить, что для бинарных наночастиц понятие фазовой диаграммы условно, т.е. отличается от его интерпретации применительно к объёмному сплаву. Возможность и целесообразность распространения понятия фазовой диаграммы на наносистемы были обоснованы нами ранее в [14, 15] на примере эвтектического наносплава $Au-Si$. Там же приведены ссылки на работы других авторов. Как условность, так и целесообразность распространения понятия фазовой диаграммы на наноразмерные объекты детально обсуждаются также в недавней публикации других авторов [16]. Подход к нахождению температур ликвидуса и солидуса, обычно применимый в экспериментах на объёмных сплавах и отвечающий постепенному охлаждению расплава, для МД экспериментов малопригоден, поскольку вполне адекватное воспроизведение процесса кристаллизации за времена, доступные в компьютерных экспериментах, затруднительно. Кроме того, для наночастиц характерен выраженный гистерезис плавления-кристаллизации, наблюдавшийся как в прямых [17-19], так и в компьютерных [20, 21] экспериментах. Соответственно, вместо концентрационной зависимости температуры ликвидуса мы рассматривали и анализировали зависимость температуры плавления T_m твёрдых (кристаллических) бинарных наночастиц от мольной доли x одного из компонентов. Такой подход в полной мере согласуется с представлениями о том, что линия ликвидуса фазовой диаграммы объемного сплава должна отвечать температуре равновесной кристаллизации, совпадающей с температурой плавления.

Атомистическое моделирование фазовый диаграммы наносплава представляет интерес не только с точки зрения изучения выбранного объекта исследования, но и как подтверждение адекватности воспроизведения фазовой диаграммы в компьютерном молекулярно-динамическом эксперименте. Особый интерес представляет сравнение

фазовой диаграммы для бинарных наночастиц, которым отвечает эвтектический объемный сплав, с фазовой диаграммой наночастиц, которым соответствует объемный сплав с другим типом фазовой диаграммы. С этой целью нами также моделировалась фазовая диаграмма для бинарных наночастиц $Ni-Cu$, т.е. системы, которая в состоянии объёмного сплава характеризуется фазовой диаграммой сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Таким образом, в данной работе были поставлены три задачи исследования:

1. Сравнительное молекулярно-динамическое моделирование фазовых диаграмм для наносплавов $Ag-Cu$ и $Ni-Cu$;

2. МД исследование сегрегации в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ эвтектического состава с исходным однородным распределением компонентов;

3. Выявление и анализ корреляции между эвтектическим характером фазовой диаграммы наносплава *A-B* и сегрегацией в бинарных наночастицах *A-B*.

2. Детали МД моделирования

Моделирование было осуществлено с помощью известной открытой программы LAMMPS [22] с использованием алгоритма скоростей Верле [23] и термостата Нозе-Гувера [24]. Для системы из двух наночастиц моделирование было выполнено в NVT-ансамбле. Межатомные взаимодействия в металлических наносистемах $Ag-Cu$ и $Ni-Cu$ были воспроизведены с помощью метода погружённого атома (МПА) с параметризациями [25]. Были получены фазовые диаграммы для температуры плавления наночастиц $Cu-Ag$ и $Cu-Ni$ сферической формы с исходным однородным распределением компонентов. Выбор другой исходной формы, например, кубической, практически не оказывает заметного влияния на зависимость температуры плавления от состава наночастиц, поскольку перед плавлением наночастицы приобретают сферическую форму. Следуя [15, 26, 27], для моделирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ с исходным однородным распределением компонентов эти наночастицы расплавлялись, охлаждались до 1000 К и отжигались при данной температуре, которая, как будет показано в разделе 3, на 100 К превышает эвтектическую температуру наночастиц данного размера, но ниже температур плавления наночастиц Ag и Cu того же размера. Такой прием был использован для ускорения кинетики сегрегации на стадии плавления и последующего достижения состояния, близкого к равновесному, благодаря стадиям охлаждения и отжига.

3. Результаты моделирования и обсуждение

На рис. 1 сравниваются фазовые диаграммы для наночастиц $Cu-Ag$ и $Ni-Cu$ двух различных размеров, содержащих 2000 и 5000 атомов (радиусы частиц в некоторой степени зависят от выбора металлов и приблизительно равны 2,0 и 2,7 нм, соответственно). Температура плавления T_m определяется как температура, отвечающая полному исчезновению признаков кристалличности, а аналогом линии ликвидуса является зависимость T_m от мольной доли одного из компонентов, например мольной доли меди x_{Cu}.

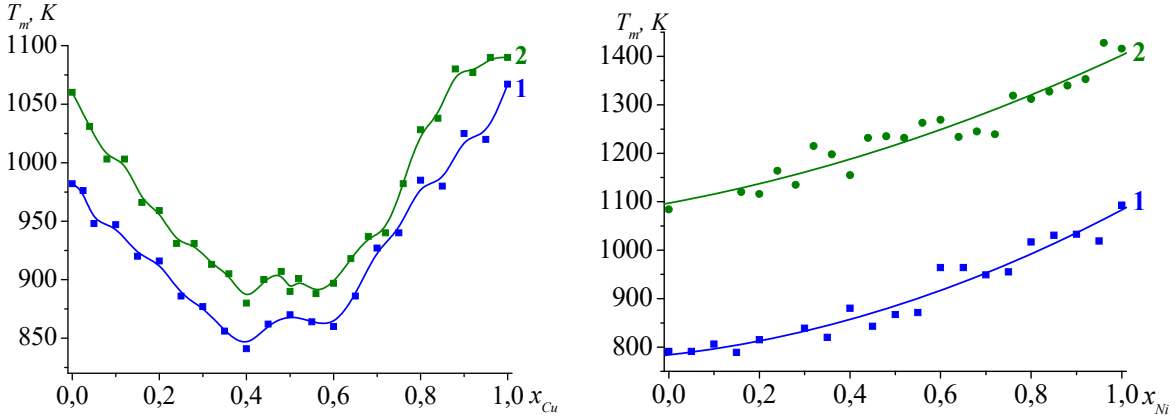


Рис. 1. Два паттерна фазовой диаграммы для бинарных металлических наночастиц: а – зависимость $T_m(x_{Cu})$ для наночастиц $Ag-Cu$, содержащих 2000 (кривая 1) и 5000 атомов (кривая 2), б – зависимость $T_m(x_{Ni})$ для наночастиц Ni, содержащих 2000 (кривая 1) и 5000 атомов (кривая 2).

Согласно рис. 1 а, наночастицы $Cu-Ag$ ведут себя как эвтектическая система, т.е. зависимость $T_m(x_{Cu})$ имеет выраженный минимум, отвечающий $x_{Cu}^{(e)}=0{,}4$, и это значение совпадает со значением $x_{Cu}^{(e)}$, отвечающим экспериментальной фазовой диаграмме для объёмного сплава $CuAg$ [28]. Вместе с тем, эвтектическая температура $T_m(x_{Cu}^{(e)})$ уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Что же касается наносплава $Ni-Cu$, то рис. 1 б демонстрирует монотонный (с некоторыми колебаниями) рост значений $T_m(x_{Cu})$ с ростом содержания в наночастицах Ni, что также согласуется с фазовой диаграммой для соответствующего объёмного сплава. Таким образом, мы убедились в том, что МПА и выбранные параметризации адекватно воспроизводят оба паттерна фазовых диаграмм.

Как видно из рис. 2, представляющего результаты МД моделирования сегрегации в наносплаве $Ag-Cu$ ($N=2000$, $x_{Cu}=x_{Cu}^{(e)}=0{,}4$), в данной системе имеет место поверхностная сегрегация Ag, т.е. тенденция к формированию наноструктуры ядро-оболочка $Cu@Ag$. Как уже отмечалось в разделе 2, исходные кристаллические наночастицы с

однородным, в некотором приближении, распределением компонентов (см. рис. 2 а) сначала нагревались от 300 К до 1400 К, т.е. до температуры, заведомо превышающей температуру плавления, затем охлаждались в течение 10 нс до выбранной конечной температуры 1000 К и релаксировали (отжигались) при данной температуре в течение 100 нс, т.е. достаточно большого для МД экспериментов промежутка времени. Следует отметить, что конечное состояние наночастицы, показанной на рис. 2 б, является жидким, поскольку температура T = 1000 К на 100 К превышает эвтектическую температуру T_e = 900 К для наночастиц $Ag-Cu$ данного размера (см. рис. 1).

а б

Рис. 2. Центральные сечения исходной (а) и конечной (б) конфигураций наночастицы $Ag-Cu$ после плавления, охлаждения до 1000 К и отжига при данной температуре. Атомы Cu представлены красными сферами, атомы Ag – серыми.

Жидкоподобное состояние конечной конфигурации подтверждает анализ ближайших соседей (common neighbor analysis), осуществленный с использованием программы Ovito [29]. Для конфигурации, показанной на рис 2 б результаты анализа ближайших соседей не выявили ни одного атома, имеющего локальное кристаллическое окружение. Вместе с тем, рис. 2 б демонстрирует выраженную поверхностную сегрегацию Ag, тогда как центральная область наночастицы обогащена атомами Cu. Однако, центральная область наночастицы содержит и атомы Ag, т.е., как для объемного эвтектического сплава, так и для наносплава, сегрегация не является абсолютной, хотя поверхностный монослой представлен только атомами Ag. Примечательно также, что рис. 2 а демонстрирует тенденцию к сегрегации компонентов и в центральной части (ядре) наночастицы. Иными словами, атомы Ag и Cu группируются в некоторые нанокластеры в ядре наночастицы.

4. Заключение

Данную работу можно рассматривать как вклад в решение проблемы распространения понятия фазовой диаграммы на бинарные наносплавы. Постановка и решение такой проблемы вполне резонны и востребованы, поскольку знание фазового состояния наночастиц в зависимости от температуры и состава имеет принципиальное значение для любых

применений наночастиц и наноструктурированных материалов. Вместе с тем, данная проблема является сложной и дискуссионной и, разумеется, в данной работе мы не претендуем на ее исчерпывающее решение. Вполне резонным представляется и использование кривой плавления, т.е. концентрационной зависимости температуры плавления, в качестве линии ликвидуса, поскольку равновесная температура кристаллизации, определяемая при нахождении фазовой диаграммы для объемного сплава, совпадает с температурой плавления сплава.

С использованием результатов МД экспериментов нами построены кривые плавления для наносплавов $Ag-Cu$ и $Cu-Ni$. В первом случае линия ликвидуса соответствует простой эвтектике, а во втором – фазовой диаграмме сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, что согласуется с фазовыми диаграммами для соответствующих объемных сплавов. Эти результаты представляют интерес и с точки зрения характеризации указанных объектов исследования, и с точки зрения подтверждения адекватности применения МД моделирования, включая использование выбранного силового поля (МПА) для прогнозирования свойств бинарных наносплавов.

В бинарных наночастицах $Cu-Ni$ в наших МД экспериментах [12] и в МД экспериментах [30] наблюдалась поверхностная сегрегация Cu. В [12] также приведены ссылки на экспериментальные данные по поверхностной сегрегации Cu на поверхности объемного сплава $Cu-Ni$. Однако, как фазовая диаграмма для наносплава, представленная на рис. 1 б, так и фазовая диаграмма для объемного сплава $Cu-Ni$ [28] отвечают не простой эвтектике, а фазовой диаграмме сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Таким образом, сегрегация одного из компонентов сплава и наносплава на его поверхности не всегда сопровождается тенденцией к сегрегации компонентов в объемной фазе и в центральной области (ядре) бинарной наночастицы. Иными словами, поверхностная сегрегация одного из компонентов является необходимым условием эвтектического типа фазовой диаграммы, но не является достаточным условием.

Проведенный нами анализ имеющихся экспериментальных данных, включая данные по структуре эвтектического сплава $Ag-Cu$, позволяет сделать вывод о том, что интерпретации эвтектического сплава *A-B* как механической смеси компонентов и как поликристалла не являются вполне корректными. Адекватнее интерпретировать объемную эвтектику как результат сегрегации компонентов A и B с формированием тонкой ламеллярной структуры. Для сплава $Ag-Cu$ ламеллы можно рассматривать как 2D-фазы, наноразмерные по толщине (100 нм).

В соответствующем наносплаве, включая бинарные наночастицы

$Ag-Cu$, проявляется, прежде всего, тенденция к поверхностной сегрегации одного из компонентов (Cu для наночастиц $Cu-Ni$). Однако в центральной области (ядре) наночастиц $Ag-Cu$ также может проявляться тенденция к сегрегации компонентов, т.е. к формированию кластеров, состоящих из атомов только одного из компонентов. В дальнейшем было бы целесообразным исследовать такую тенденцию на количественном уровне.

Работа выполнена при поддержке Министерств науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список

1. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман; – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
2. **Барыбин, А.А.** Электроника и микроэлектроника / А.А. Барыбин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 424 с.
3. **Kawecki, A.** Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires / A. Kawecki, T. Knych, E. Sieja-Smaga et. al. // Archives of Metallurgy and Materials. – 2012. – V. 57. – I. 4. – P. 1261-1270. DOI: 10.2478/v10172-012-0141-1.
4. **Qin, Q.Y.** Solidification behavior and microstructure of Ag–Cu eutectic alloy at different sub-rapid cooling rates / Q.Y Qin, J.F Li, L. Yang et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – V. 311. – Art. № 128521. – 8 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128521.
5. **Taylor, S.L.** An investigation of the mechanical and physical properties of copper-silver alloys and the use of these alloys in pre-Columbian America / S.L. Taylor. Doctoral dissertation. – Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2013. – 105 p.
6. **Xu, J.** Cu nanowires and nanoporous Ag matrix fabricated through directional solidification and selective dissolution of Ag–Cu eutectic alloys / J. Xu, J. Gao, H. Qin et. al. // Materials. – 2022. – V. 15. – I. 22. – Art. № 8189. – 13 p. DOI: 10.3390/ma15228189.
7. **Chowdhury, S.** Silver-copper alloy nanoparticles for metal enhanced luminescence / S. Chowdhury, V.R. Bhethanabotla, R. Sen // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 13. – Art. № 131115. – 3 p. DOI: 10.1063/1.3242007.
8. **Bronner, S.W.** Surface segregation in a dilute copper-silver alloy / S.W. Bronner, P. Wynblatt // Journal of Materials Research. – 1986. – V. 1. – I. 5. – P. 646-651. DOI: 10.1557/JMR.1986.0646.
9. **Langenohl, L.** Atomic-resolution observations of silver segregation in a [111] tilt grain boundary in copper / L. Langenohl, T. Brink, G. Richter et. al. // Physical Review B. – 2023. – V. 107. – I. 13. – Art. № 134112. – 14 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.134112.
10. **Bochicchio, D.** Structures and segregation patterns of Ag–Cu and Ag–Ni nanoalloys adsorbed on MgO (001) / D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon et. al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. V. 28. – I. 6. – Art. № 064005 – 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
11. **van der Walt, C.** A study of diffusion, atom migration and segregation in Cu and Ag alloy bulk-and nanocrystals / C. van der Walt, J.J. Terblans, H.C. Swart // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 5. – Art. № 055102. – 22 p. DOI: 10.1063/1.4983083.
12. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, M.I. Alymov // Computational Materials Science. – 2021. – V.199. – Art. № 110710. – 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
13. **Beck, L.** Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques / L. Beck, S. Bosonnet, S. Réveillon, et. al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2004. – V. 226. – I. 1-2. – P. 153-162. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.06.044.
14. **Талызин, И.В.** О фазовой диаграмме наносплава Au-Si: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование / И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 364-373. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364.
15. **Samsonov, V.M.** On phase diagrams for Au-Si nanosystems: thermodynamic and atomistic simulations /

V.M. Samsonov, A.Y. Kartoshkin, I.V. Talyzin et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. V. 1658. – I. 1. – Art. № 012047. – 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012047.
16. **Bogatyrenko, S.I.** Effect of size on the formation of solid solutions in Ag–Cu nanoparticles / S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshtal, A. Kruk // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. V. 127. – I. 5. – P. 2569-2580. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c07132.
17. **Жданов, Г. С.** Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок / Г. С. Жданов // Известия АН СССР, серия физическая. – 1977. – Т. 41. – Вып. 5. – С. 1004-1008.
18. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда; – М.: Наука, 1984. – 230 с.
19. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y Lereah, A Stella // The European Physical Journal D: Atomic, molecular and optical physics. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 441-444. DOI: 10.1007/978-3-642-88188-6_88.
20. **Самсонов, В. М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. Т. 54. – № 3. – С. 563-569.
21. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105. DOI: 10.7868/S0370274X16020041.
22. **Thompson, A.P.** LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger et. al. // Computer Physics Communications. – 2022. – V. 271. – Art. № 108171. – 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
23. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
24. **Nosé, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nosé // Molecular Physics. – 1984. – V. 52. – I. 2. – P. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
25. **Zhou, X.W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // Physical Review B. – 2004. V. 69. – I. 14. – Art. № 144113. – 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
26. **Samsonov, V.** Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V. Samsonov, A. Romanov, I. Talyzin et. al. // Metals. – 2023. V. 13. – I. 7. – Art. № 1269. – 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
27. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic simulation and thermodynamic modeling / V.M. Samsonov, A.A. Romanov, I.V. Talyzin et. al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – V. 88. – I. 5. – P. 739-744. DOI: 10.1134/S1062873824706512.
28. **Дриц, М.Е.** Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей и др.; отв. ред. Н.Х. Абрикосов – М.: Наука, 1979. – 248 с.
29. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2009. V. 18. – I. 1. – Art. № 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
30. **Романовский, В.И.** Особенности синтеза наночастиц Cu-Ni: эксперимент и компьютерное моделирование / В.И. Романовский, А.Ю. Колосов, А.А. Хорт и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2000. – Вып. 12. – С. 293-309. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293.

References

1. Zhukhovitskiy A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya [Physical Chemistry]*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p. (In Russian).
2. Barybin A.A. *Elektronika i microelektronika [Electronics and microelectronics]*. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2006, 424 p. (In Russian).
3. Kawecki A., Knych T., Sieja-Smaga E. et. al. Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2012, vol. 57, issue 4, pp. 1261-1270. DOI: 10.2478/v10172-012-0141-1.
4. Qin Q.Y., Li J.F., Yang L. et. al. Solidification behavior and microstructure of Ag–Cu eutectic alloy at different sub-rapid cooling rates, *Materials Chemistry and Physics,* 2024, vol. 311, art. no. 128521, 8 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128521.
5. Taylor S.L. *An investigation of the mechanical and physical properties of copper-silver alloys and the use of these alloys in pre-Columbian America*, Dr. diss. Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, 2013,

105 p.
6. Xu J., Gao J., Qin H. et. al. Cu nanowires and nanoporous Ag matrix fabricated through directional solidification and selective dissolution of Ag–Cu eutectic alloys, *Materials,* 2022, vol. 15, issue 22, art. no. 8189, 13 p. DOI: 10.3390/ma15228189.
7. Chowdhury S., Bhethanabotla V.R., Sen R. Silver-copper alloy nanoparticles for metal enhanced luminescence, *Applied Physics Letters,* 2009, vol. 95, issue 13, art. no. 131115, 3 p. DOI: 10.1063/1.3242007.
8. Bronner S.W., Wynblatt P. Surface segregation in a dilute copper-silver alloy, *Journal of Materials Research,* 1986, vol. 1, issue 5, pp. 646-651. DOI: 10.1557/JMR.1986.0646.
9. Langenohl L., Brink T., Richter G. et. al. Atomic-resolution observations of silver segregation in a [111] tilt grain boundary in copper, *Physical Review B.*, 2023, vol. 107, issue 13, art. no. 134112, 14 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.134112.
10. Bochicchio D., Ferrando R., Panizon E. et. al. Structures and segregation patterns of Ag–Cu and Ag–Ni nanoalloys adsorbed on MgO (001), *Journal of Physics: Condensed Matter,* 2016, vol. 28, issue 6, art. no. 064005, 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
11. van der Walt C., Terblans J.J., Swart H.C. A study of diffusion, atom migration and segregation in Cu and Ag alloy bulk-and nanocrystals, *AIP Advances*, 2017, vol. 7, issue 5, art. no. 055102, 22 p. DOI: 10.1063/1.4983083.
12. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et. al. On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Computational Materials Science*, 2021, vol. 199, art. no. 110710, 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
13. Beck L., Bosonnet S., Réveillon S. et. al. Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* 2004, vol. 226, issue. 1-2, pp. 153-162. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.06.044.
14. Talyzin I.V., Kartoshkin A.Y., Vasilyev S.A. et. al. O fazovoy diagramme nanosplava Au-Si: molekulyarno-dinamicheskoe i termodinamicheskoe modelirovanie [On phase diagram of Au-Si nanoalloy: molecular dynamics and thermodynamic simulation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 364-373. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364. (In Russian).
15. Samsonov V.M., Kartoshkin A.Y., Talyzin I.V. et al. On phase diagrams for Au-Si nanosystems: thermodynamic and atomistic simulations, *Journal of Physics: Conference Series,* 2020, vol. 1658, issue 1, art. no. 012047, 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012047.
16. Bogatyrenko S.I., Kryshtal A.P., Kruk A. Effect of size on the formation of solid solutions in Ag–Cu nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C,* 2023, vol. 127, issue 5, pp. 2569-2580. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c07132.
17. Zhdanov G.S. Kinetika plavleniya i kristallizatsii ostrovkovykh metallicheskikh plenok [Kinetics of melting and crystallization of metal film islands], *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1977, vol. 41, issue 5, pp. 1004-1008. (In Russian).
18. Skripov V.P., Koverda V.P. *Spontannaya kristallizatsiya pereochlazhdennykh zhidkostey [Spontaneous crystallization of periodic liquids]*. Moscow, Nauka Publ., 1984, 230 p. (In Russian).
19. Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y. et. al. Melting of clusters approaching 0D, *The European Physical Journal D: Atomic, molecular and optical physics*, 1999, vol. 9, issue 1, pp. 441-444. DOI: 10.1007/978-3-642-88188-6_88.
20. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
21. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Talyzin I.V. et. al. O prichinakh gisterezisa plavleniya i kristallizatsii nanochastits [On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles], *Pisma v zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters]*, 2016, vol. 103, issue 2, pp. 100-105. DOI: 10.7868/S0370274X16020041. (In Russian).
22. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et. al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications,* 2022, vol. 271, art. no. 108171, 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
23. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967, vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
24. Nosé S.A. Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 1984, vol. 52, issue 2, pp. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
25. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited

CoFe/NiFe multilayers, *Physical Review B.*, 2004, vol. 69, issue 14, art. no. 144113, 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
26. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I. et. al. Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Metals,* 2023, vol. 13, issue 7, art. no. 1269, 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
27. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et. al. Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic simulation and thermodynamic modeling, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics,* 2024, vol. 88, issue 5, pp. 739-744. DOI: 10.1134/S1062873824706512.
28. Drits M.E., Bochvar N.R., Guzej L.S. et al. *Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi [Dual and multicomponent copper-based systems]*, ed. by N.Kh. Abrikosov. Moscow, Nauka Publ., 1979, 248 p. (In Russian).
29. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 18, issue 1, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
30. Romanovskii V.I., Kolosov A.Yu., Khort A.A. et al. Osobennosti sinteza nanochastits Cu-Ni: eksperiment i komp'yuternoe modelirovanie [Features of Cu – Ni nanoparticle synthesis: experiment and computer simulation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 293-309. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293. (In Russian).

Original paper

Segregation of components as a necessary condition for the eutectic nature of an alloy and nanoalloy

V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, D.V. Zhigunov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387

Abstract: Employing results of our molecular dynamics experiments performed by using the LAMMPS program and embedded atom method, phase diagrams for binary *Ag-Cu* and *Cu-Ni* nanoalloys (binary nanoparticles containing 2000 and 5000 atoms) were constructed and analyzed. The concentration dependence of the melting temperature of nanoparticles was interpreted as the liquidus line. It was found that for the *Ag-Cu* nanoalloy, the phase diagram corresponds to the simple eutectic, and for the *Cu-Ni* nanoalloy, it corresponds to the phase diagram of an alloy with unlimited mutual solubility of components. The above results agree with the phase diagrams for the corresponding bulk alloys. It was found that the eutectic temperature decreases with decreasing nanoparticle size; and the value of the mole fraction corresponding to the eutectic point and equal to 0,4 coincides with the value corresponding to the bulk alloy. A hypothesis is put forward about the relationship between the surface segregation of one of the components of the binary alloy/nanoalloy and the eutectic type of the phase diagram. It is concluded that the surface segregation effect is a necessary condition for the eutectic behavior, but is not the sufficient condition.

Keywords: binary Ag-Cu and Cu-Ni nanoparticles, phase diagram, segregation ofcomponent, molecular dynamics.

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Талызин Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Жигунов Дмитрий Владиславович – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University
Igor V. Talyzin – Ph. D., Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University
Dmitry V. Zhigunov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 30.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 539.2 : 536.912 *Оригинальная статья*

К проблеме апробации параметров потенциала сильной связи: влияние соотношения между парным и многочастичным взаимодействиями на процесс структурообразования в бинарных наночастицах Pd-Pt

Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Н.И. Непша, Я.П. Савельев, Г.Д. Ломоносов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.399

Аннотация: Достоверность атомистического моделирования определяется корректностью постановки задачи, включая выбор потенциала межатомного взаимодействия и его параметризации. В данной статье проведена детальная апробация параметров потенциала сильной связи в части исследования влияния соотношения между парным и многочастичным взаимодействиями на процесс структурообразования в бинарных наночастицах *Pd-Pt*. Были выбраны три параметризации потенциала сильной связи для перекрестных параметров: набор (I) отвечал использованию правила Лоренца-Бертло, наборы (II) и (III) задавали законы масштабирования параметров парного взаимодействия и параметров многочастичного взаимодействия соответственно. Для наборов (I) и (III) установлена поверхностная сегрегация атомов палладия, в то время как использование набора (II) приводит к формированию Янус-структуры. Кроме того, установлены различия в формировании локальной структуры в бинарных наночастицах *Pd-Pt*. Набор (III) предсказывает доминирование локальной ОЦК структуры. Также были рассчитаны радиальные распределения локальной плотности атомов *Pd* и *Pt* в наночастице *Pd-Pt* при конечной температуре 300 К.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, парное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, наночастицы Pd-Pt, структурообразование.

1. Введение и постановка задачи

Одной из важных методологических проблем атомистического моделирования является выбор потенциала и его параметров межатомного взаимодействия [1, 2]. Даже для монометаллических систем к настоящему времени нет единого подхода для адекватного описания всего комплекса физико-химических характеристик. Так, например, до сих пор встречаются работы, когда для наноразмерных металлических наночастиц используются парные потенциалы: потенциал Леннард-Джонса, потенциал Морзе и ряд других [3]. Кроме того, ранее нами использовался потенциал Шоммерса [4], который был разработан на основе комбинации теории псевдопотенциала с феноменологическим подходом и концепцией эффективного парного потенциала для повышения точности и расширения области применимости, в том числе для применения к поверхностям и наноструктурам. В [4] отмечалось, что различие между потенциалами Морзе и Шоммерса заключается в следующем: помимо иной глубины и положения

© Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Н.И. Непша, Я.П. Савельев, Г.Д. Ломоносов, 2024

минимума, потенциал Морзе не содержит крупномасштабных осцилляций, обусловленных ион-электрон-ионным взаимодействием в металлических кристаллах. Аналогичным по форме потенциалом является потенциал Шиффа, который также апробировался нами [5] для исследования термодинамических характеристик, в частности размерной зависимости поверхностного натяжения твердых металлических наночастиц. Как показывает обзор источников последних лет, для описания металлических наночастиц, как правило, используют две наиболее популярные модели: потенциал сильной связи [6] или метод погруженного атома [7].

Наиболее системной работой, в которой обсуждается проблема поиска перекрестных параметров для описания бинарных металлических наночастиц, по-видимому, является [8]. В [8] предложена и отчасти апробирована концепция нахождения перекрестных параметров путем введения весовой функции:

$$P(\alpha-\beta)=wP(\alpha-\alpha)+(1-w)P(\beta-\beta), \qquad (1)$$

где P – параметр потенциала сильной связи [6], w – весовой коэффициент. В ряде работ, посвященных атомистическому моделированию металлических наночастиц, по умолчанию принимается значение $w=0{,}5$. Фактически такой выбор для соотношения (1) соответствует использованию для металлических систем, включая потенциал сильной связи [6], так называемого правила Лоренца-Бертло – когда параметры A, ζ находятся как средние геометрические величины, а p, q и r_0 как средние арифметические. Нами данный подход был развит еще в [1] и в дальнейшем применялся не только для бинарных [9], но и для многокомпонентных металлических наночастиц [10-12].

Таблица 1. Параметры потенциала сильной связи.

Металл	A, эВ	ζ, эВ	p	q	r_0, Å
Pd [6]	0,1746	1,718	10,867	3,742	2,759
Pt [6]	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,775
Pd-Pt (I) [13]	0,2279	2,152	10,739	3,873	2,767
Pd-Pt (II) [13]	0,35	2,2	10,74	3,87	2,76
Pd-Pt (III) [13]	0,23	3,0	10,74	3,87	2,76

Таким образом, из представленного краткого обзора видно, что проблема выбора параметров для потенциала сильной связи даже для монометаллических связей до сих пор в полной мере не решена, а для перекрестных параметров такая задача является поисковой и универсальных алгоритмов решения до настоящего времени не имеется. В качестве примера приведем работу [13] (она цитируется в [8]), в которой для изучения процессов сегрегации в $Pd-Pt$ наносплаве предложены три набора параметров потенциала сильной связи (см. Таблицу 1).

Первый набор [13] для потенциала сильной связи отвечает значению параметра $w = 0,5$ в соотношении (1) для пространственных переменных, для энергетических параметров используется среднее геометрическое (т.е. использовано правило Лоренца-Бертло). Второй и третий наборы отвечают различным соотношениям между энергетическими параметрами. Для второго набора $A < \zeta$ (точнее условие выглядит так $A(Pd\text{-}Pt) > A(Pt\text{-}Pt) > A(Pd\text{-}Pd)$, т.е. задан закон масштабирования параметров парного взаимодействия), для третьего – $A > \zeta$ (точнее условие выглядит так $\zeta(Pd\text{-}Pt) > \zeta(Pt\text{-}Pt) > \zeta(Pd\text{-}Pd)$, т.е. задан закон масштабирования параметров многочастичного взаимодействия). Несмотря на то, что предельные случаи, т.е. варианты при которых гетероатомный параметр лежал вне значений для гомоатомных значений, очень упрощены, такие допущения позволяют дать представление об относительной роли парного и многочастичного взаимодействия в потенциале сильной связи.

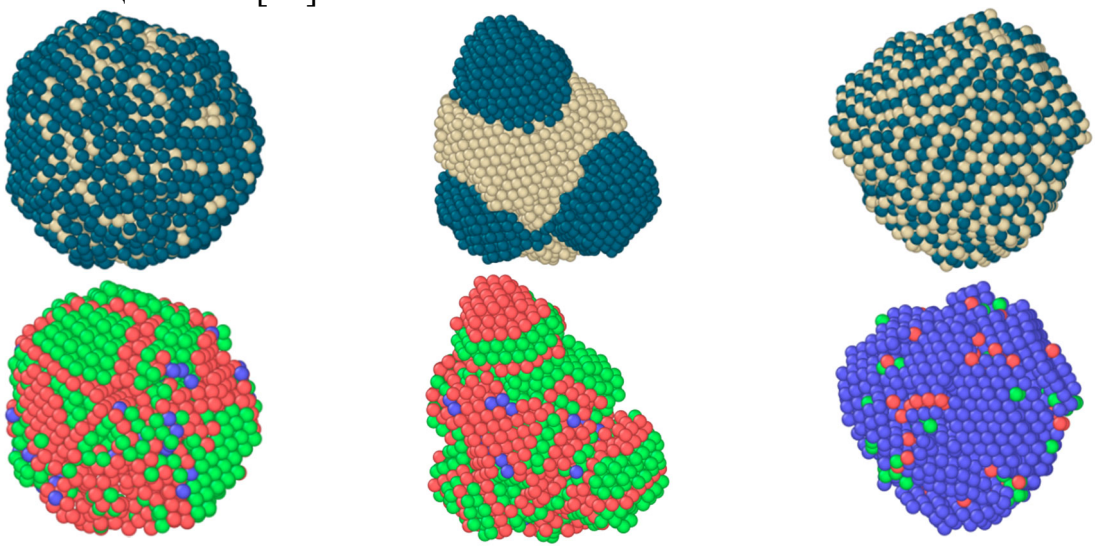
Целью данной работы является продолжение впервые апробированных в [14] исследований, направленных на изучение влияния соотношения между парным и многочастичным взаимодействиями на процесс структурообразования в бинарных наночастицах $Pd - Pt$.

2. Методология моделирования и описание результатов

В [14] для моделирования наносистем $Pd - Pt$ применялся метод Монте-Карло [15]. В рамках компьютерного эксперимента наночастицы $Pd - Pt$ диаметром 5 нм с общим количеством атомов 4000 эквиатомного состава охлаждались из расплава при начальной температуре 1400 К. Шаг по температуре составлял 5 К, а общее количество шагов Монте-Карло 10^8. Затем полученная структура анализировалась путем сопоставления полиэдрических шаблонов [16] при температуре 300 К (см. рис. 1).

Полученные в [14] результаты свидетельствуют о том, что при переходе от набора (I) к набору (II) изменяется пространственное распределение компонетов: атомы палладия сегрегируют на поверхности, образуя «наросты», и не образуют структуру ядро-оболочка, как в случае набора (I). При этом анализ локальной структуры также демонстрирует доминирующее положение ГЦК и ГПУ фаз. Таким образом варьирование параметров парного взаимодействия существенно влияниет на сегрегационное поведение, но слабо влияет на структуру бинарных наночастиц $Pd - Pt$. В то же время при переходе от набора (I) к набору (III), т.е. при варьировании параметров многочастичного взаимодействия, закономерности структурной сегрегации практически не меняются – атомы Pd выходят на поверхность, однако, судя по рис. 1, соотношение атомов Pd и Pt на поверхности наночастицы близко к эквиатомному. Что касается

структуры наночастиц $Pd-Pt$, то доминирующей фазой является ОЦК, что очевидно не является характерным для бинарных металлических наночастиц $Pd-Pt$ [17].



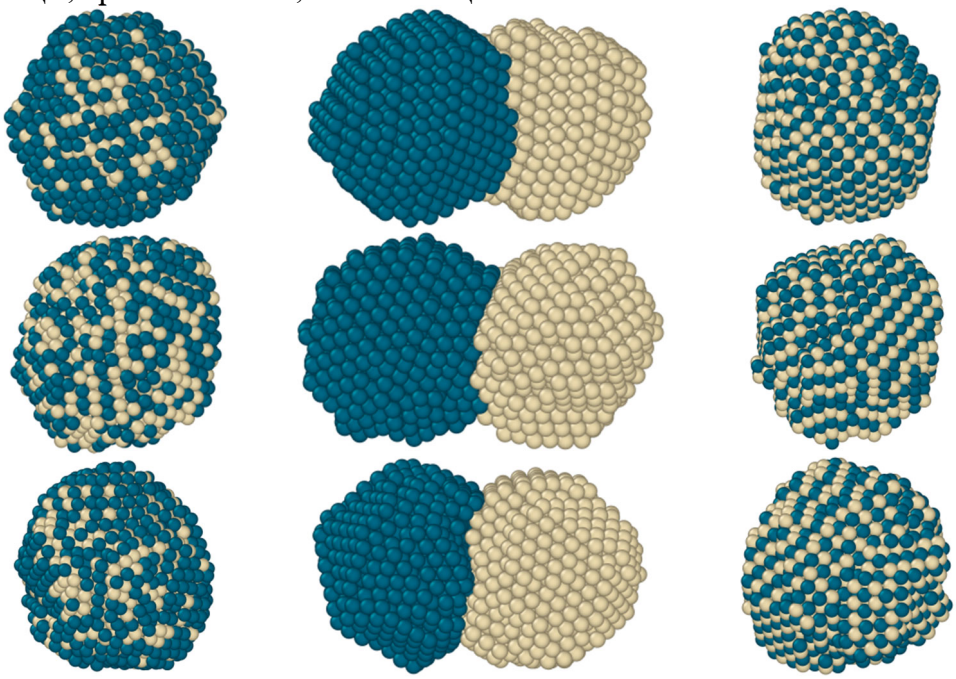
$Pd-Pt$ (I) [13] $Pd-Pt$ (II) [13] $Pd-Pt$ (III) [13]

Рис. 1. Мгновенные конфигурации наночастиц $Pd-Pt$, полученные путем кристаллизации из расплава (верхняя строка). Желтые атомы – Pt, темно-зеленые – Pd. Анализ структуры методом сопоставления полиэдрических шаблонов (нижняя). Цветом обозначена принадлежность атомов к определенной локальной структуре: зеленый цвет – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК.

LAMMPS (МД) [18]

MDSym (МД) [12]

Metropolis (МК) [15]



$Pd-Pt$ (I) [13] $Pd-Pt$ (II) [13] $Pd-Pt$ (III) [13]

Рис. 2. Мгновенные конфигурации наночастиц $Pd-Pt$ эквиатомного состава (состоит из 2046 атомов, размер 4 нм), полученные путем кристаллизации из расплава.

Очевидно, что представленные на рис. 1 результаты, требуют верификации с использованием различных алгоритмов моделирования и

используемого ПО. На рис. 2 представлены конечные конфигурации при температуре 300 К, полученные с использованием как альтернативных методов атомистического моделирования (молекулярная динамика (МД) и метод Монте-Карло (МК)), так и альтернативного ПО [12, 15, 18]. Параметры МК моделирования соответствовали описанным выше в работе [14] Для МД моделирования (MDSym и LAMMPS) были использованы следующие параметры моделирования: скорость изменения температуры в процессах нагревания и охлаждения составляла 0,5 К/пс, начальная релаксация наночастиц в начале моделирования при постоянной температуре составляла 15 пс.

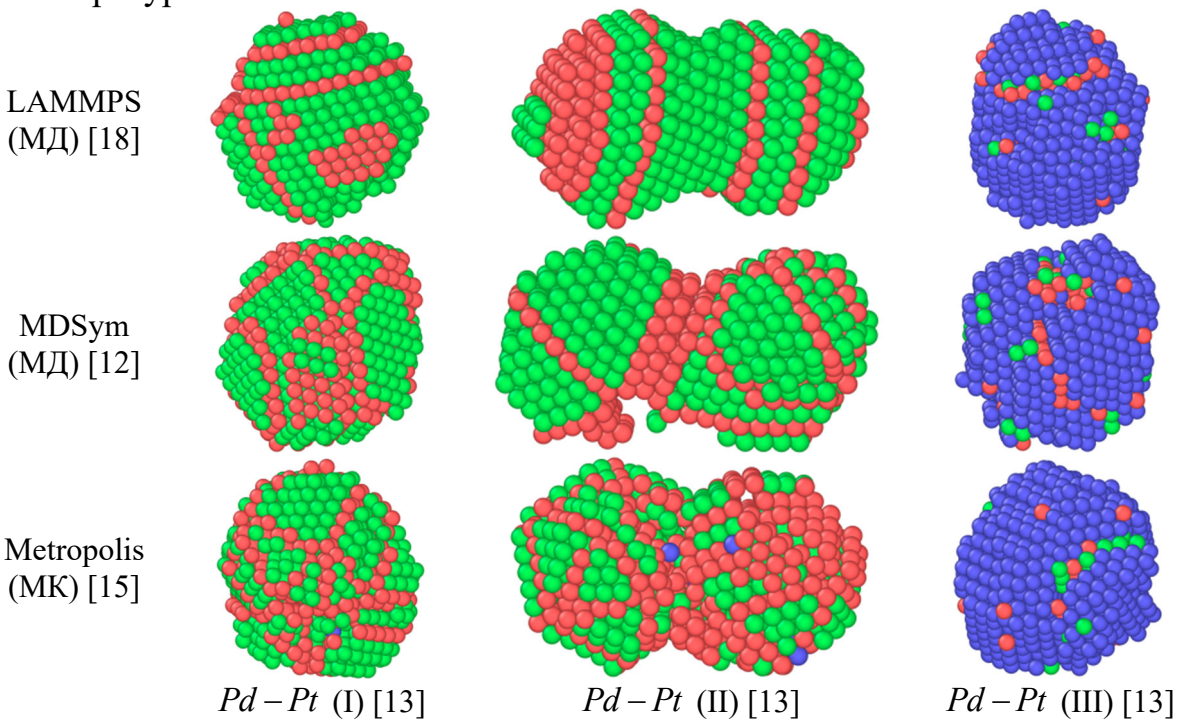


Рис. 3. Локальная структура наночастиц $Pd-Pt$, показанных на рис. 2. Обозначения фаз соответствуют рис. 1.

Видно, что оба метода МК и МД правильно предсказывают сегрегационное поведение атомов в бинарной наночастице $Pd-Pt$. Уменьшение размера бинарных наночастиц (5 нм в [14] и 4 нм в настоящей работе, что обусловлено более ярко выраженным размерным эффектом, в частности для поверхностного натяжения [19]) при использовании набора (II) демонстрирует формирование биметаллической наночастицы, соединенной манжетой (область соприкосновения), что в какой то мере может быть аналогом Янус структуры, которая характерна для $Co-Ag, Ni-Ag, Pt-Ag, Pt-Au$ [20]. Видно, что платина в соединениях с золотом и серебром может образовывать Янусоподобные структуры (термин в [20] Janus-like structure). Такой термин используется в [20], поскольку в рассматриваемых наночастицах полного разделения компонентов не наблюдается, так как атомы серебра (или золота) также

сегрегируют на поверхность, образуя монослой. Для бинарных наночастиц эквиатомного состава, в которых присутствует палладий, как правило, характерно образование или структуры ядро-оболочка (термины в [20]: low level of core-shell, high level of core-shell), или наблюдается равномерное распределение компонентов. Исходя из данных [20], полученных на основе комбинированного МК и МД компьютерного эксперимента и альтернативного потенциала – потенциала погруженного атома, можно констатировать, что полученные данные по сегрегационному поведению атомов платины и палладия для набора (II) являются артефактом и не должны реализовываться в натурном эксперименте, а также не предсказываются в рамках, в том числе термодинамического моделирования [21].

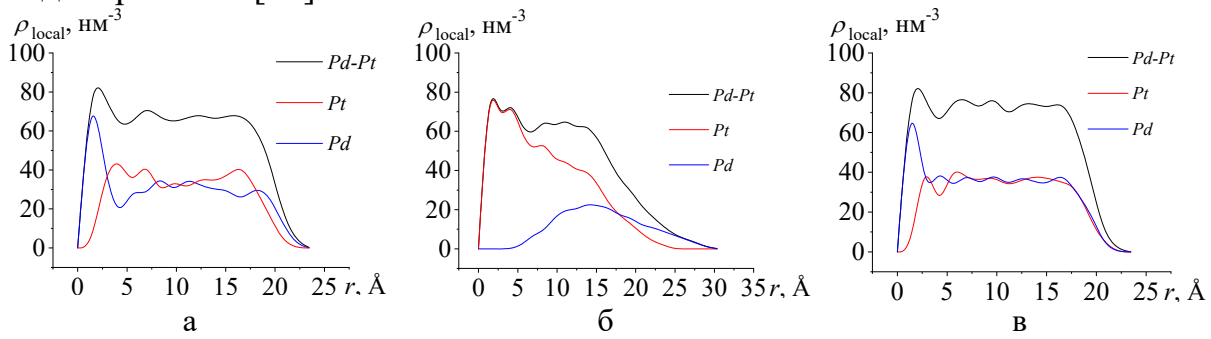


Рис. 4. Радиальные распределения локальной плотности атомов Pd и Pt в наночастице $Pd-Pt$ при конечной температуре 300 К: а – $Pd-Pt$ (I), б – $Pd-Pt$ (II), в – $Pd-Pt$ (III).

Данные рис. 3, как и рис. 1 позволяют также проследить изменения в структуре $Pd-Pt$ при переходе от набора (I) к наборам (II) и (III). Уменьшение размера исследуемых наночастиц приводит к частичному изменению их структуры. Так, сравнивая рис. 1 и рис. 2 можно сделать вывод о том, что с увеличением размера наночастиц атомы платины формируют всё еще одну область, тогда как атомы палладия концентрируются в несколько участков, как связанных, так и не связанных между собой.

Интерес представляет изучение радиальных распределений локальной плотности компонентов с использованием методики, изложенной в [22]. На рис. 4 представлены результаты расчетов в ПО Metropolis (метод МК) [15]. Очевидно, что именно рис. 4 а отвечает реальной ситуации с сегрегацией Pd. Рис. 4 б отвечает гантелеобразной форме наночастицы $Pd-Pt$ и не может адекватно описать закономерности сегрегации атомов в ней. Такая конфигурация больше соответствует начальной стадии процесса коалесценции или спекания.

4. Заключение

Необходимо отметить, что поисковые исследования при моделировании моно-, бинарных и многокомпонентных наночастиц

являются обязательным этапом исследований. И поскольку к настоящему времени эксперименты в области синтеза и изучения структуры и структурных превращений, а также определение физико-химических характеристик затруднительны и не могут быть проведены для непрерывного спектра размеров и композиций по составу, подбор и апробация потенциалов атомного взаимодействия может на данном этапе прогнозировать и обосновывать отдельные свойства металлических наночастиц, которые или не получены в эксперименте, или пока не в достаточной мере верифицированы. В нашем исследовании набор (II) предсказывает формирование Янус структуры, нехарактерной для бинарной системы $Pd-Pt$. Однако считать данный результат отрицательным преждевременно, т.к. необходимо убедиться в отсутствии такого эффекта в экспериментальных исследованиях, отвечающих разным размерам и составам, а также разным условиям: скорости охлаждения, наличию внешнего давления и т.п.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2018. – 176 с.
3. **Рит, М.** Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета / М. Рит; пер. с англ. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 160 с.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанокапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 90-94.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
7. **Daw, M.S.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Physical Review B. – 1984. – V. 29. – I. 12. – P. 6443-6453. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
8. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
9. **Bogdanov, S.** Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching / S. Bogdanov, V. Samsonov, N. Sdobnyakov et al. // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28. – P. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
10. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

11. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
13. **Massen, C**. Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters / C. Massen, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2002. – I. 23. – P. 4375-4388. DOI: 10.1039/B207847C.
14. **Колосов, А.Ю**. Влияние парного и многочастичного взаимодействия на процесс структурообразования в бинарных наночастицах Pd-Pt / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина и др. // XIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 15-19 мая 2023, Великий Новгород: сборник научных трудов. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2023. – С. 147-149.
15. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis** / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
16. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
17. **Nguyen, V.L.** New experimental evidences of Pt–Pd Bimetallic nanoparticles with core–shell configuration and highly fine-ordered nanostructures by high-resolution electron transmission microscopy / V.L. Nguyen, O. Michitaka, M. Takashi et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 22. – P. 12265-12274. DOI: 10.1021/jp303117y.
18. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url: http://lammps.sandia.gov. – 15.08.2024.
19**. Samsonov, V.M.** Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 239. – I. 1-3. – P. 113-117. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.016.
20. **Eom, N.** General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles / N. Eom, M.E. Messing, J. Johnson, K. Deppert // ACS Nano. – 2021. – V. 15. – I. 5. – P. 8883-8855. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.
21. **Samsonov, V.** Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V. Samsonov, A. Romanov, I. Talyzin et al. // Metals. – 2023. – V. 13. – I. 7. – Art. № 1269. – 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
22. **Талызин, И.В.** Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов / И.В. Талызин, С.С. Богданов, В.М. Самсонови др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.307.

References:

1. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskikh nanosistemakh:* monografiya [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
2. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
3. Rieth M. Nano-engineering in science and technology. An introduction to the world of nano-design, *Series on the Foundations of Natural Science and Technology*, vol. 6. 2003, Singapore, World Scientific Publishing Company, 164 p. DOI: 10.1142/5026.

4. Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N., Samsonov V.M., Kul'pin D.A., Sokolov D.N. Study on the free surface energy per unit area of aluminum nanodroplets using the Schommers potential, *Journal of Structural Chemistry*, 2009, vol. 50, issue 6, pp. 1171-1176. DOI: 10.1007/s10947-009-0172-2.
5. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. Issledovanie razmernoj zavisimosti poverkhnostnogo natyazheniya tverdykh nanochastits na osnove termodinamicheskoj teorii vozmushchenij [Study of the size dependence of surface tension of solid nanoparticles based on thermodynamic perturbation theory], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [ChemChemTech]*, 2003, vol. 46, issue 5, pp. 90-94. (In Russian).
6. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
7. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Physical Review B*, 1984, vol. 29, issue 12, pp. 6443-6453. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
8. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
9. Bogdanov S., Samsonov V., Sdobnyakov N. et al. Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching, *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, issue 28, pp. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
10. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
11. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (In Russian).
12. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskikh nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589. (In Russian).
13. Massen C., Mortimer-Jones T.V., Johnston R.L. Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters /, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, issue 23, pp. 4375-4388. DOI: 10.1039/B207847C.
14. Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Savina K.G. et al. Vliyanie parnogo i mnogochastichnogo vzaimodejstviya na protsess strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh Pd-Pt [Influence of pair and many-body interactions on the process of structure formation in binary Pd-Pt nanoparticles], Proceedings of the *XIII International Scientific Conference «Chemical Thermodynamics and Kinetics»*, May 15-19, 2023, Veliky Novgorod. Veliky Novgorod, Novgorod State University named after Yaroslav the Wise Publ., 2023, pp. 147-149. (In Russian).
15. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
16. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
17. Nguyen V.L., Michitaka O., Takashi M. et. al. New experimental evidences of Pt–Pd bimetallic nanoparticles with core–shell configuration and highly fine-ordered nanostructures by high-resolution electron transmission microscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, issue 22, pp. 12265-12274. DOI: 10.1021/jp303117y.
18. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: www.url: http://lammps.sandia.gov. (accessed 15.08.2024).
19. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, vol. 239. issue 1-3, pp. 113-117. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.016.
20. Eom N., Messing M.E., Johnson J., Deppert K. General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles, *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 5, pp. 8883-8855. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.
21. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I. et al. Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Metals*, 2023, vol. 13, issue 7, art. no. 1269, 20 p. DOI:

10.3390/met13071269.
22. Talyzin I.V., Samsonov V.M., Bogdanov S.S. et al. Identifikatsiya slozhnykh nanostruktur yadro-obolochka po radial'nym raspredeleniyam lokal'noj plotnosti komponentov [Identification of complex core-shell nanostructures from the radial distributions of the local density of components], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 307-320. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.307. (In Russian).

Original paper

To the problem of tight binding potential parameters approbation: influence of the ratio between pair and many-body interaction on the process of the structure formation in binary Pd-Pt nanoparticles

N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, K.G. Savina, N.I. Nepsha, Ya.P. Savel'ev, G.D. Lomonosov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.399

Abstract: The reliability of the atomistic simulation is determined in terms of the correctness of the problem statement, including the choice of the interatomic interaction potential and its parameterization. In this paper, a detailed testing of the tight-binding potential parameters was carried out by means of studying the influence of the ratio between pair and many-body interactions on the process of the structure formation in binary *Pd-Pt* nanoparticles. Three parameterizations of the tight-binding potential for the cross parameters were selected: set (I) corresponded to the use of the Lorentz-Berthelot rule, sets (II) and (III) specified the scaling laws for the pair interaction parameters and the many-body interaction parameters, respectively. For sets (I) and (III), the surface segregation of palladium atoms was established, while the use of set (II) led to the formation of the Janus structure. In addition, differences in the formation of the local structure in binary *Pd-Pt* nanoparticles were established. Set (III) predicts the dominance of the local bcc structure. Radial distributions of the local density of *Pd* and *Pt* atoms in the *Pd-Pt* nanoparticles at a final temperature of 300 K were also calculated.

Keywords: molecular dynamics method, tight-binding potential, pair interaction, many-body interaction, Pd-Pt nanoparticles, structure formation.

Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Непша Никита Игоревич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Савельев Ярослав Павлович – студент 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Ломоносов Георгий Денисович – студент 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University
Andrei Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Kseniya G. Savina – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Nikita I. Nepsha – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Yaroslav P. Savel'ev – 4th year student, General Physics Department, Tver State University
Georgii D. Lomonosov – 4th year student, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 07.09.2024; после рецензирования/revised: 14.10.24; принята/accepted: 16.10.2024.

УДК 541.183 *Оригинальная статья*

Модельные предпосылки для вывода адсорбционного уравнения Дубинина-Радушкевича

А.В. Твардовский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, Россия, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22
tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.409

Аннотация: К настоящему времени предложено большое количество различных уравнений адсорбции и абсорбции, описывающие самые различные ситуации равновесий на однородных и неоднородных поверхностях адсорбентов, полимерах, микро-, мезо- и макропористых адсорбентах. Однако, наибольшую ценность представляют те работы, в которых предпринимаются попытки построить общую теорию адсорбции (и абсорбции). Из такого общего уравнения должны в качестве частных случаев следовать, по крайней мере, известные классические адсорбционные уравнения. Так, в работе [1] такое уравнение было предложено и показано, что из него в качестве частных случаев следуют классические уравнения Генри, Лэнгмюра, Брунауэра – Эмметта – Теллера с константами, имеющими ясный физический смысл. Так, константа в уравнении Генри определяется температурой, удельной поверхностью адсорбента, размером молекул адсорбата, молярной массой адсорбата и изостерической теплотой адсорбции (энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента). В выведенном частном уравнении Брунауэра – Эмметта – Теллера, в отличие от классического варианта, впервые указана ясная зависимость константы уравнения от конкретных физических характеристик адсорбционной системы. Она определяется концентрацией молекул адсорбата в жидкой фазе при рассматриваемой температуре, концентрацией молекул адсорбата при образовании плотного монослоя на поверхности адсорбента, энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и теплотой конденсации. Представленный в этой работе подход может служить основой для моделирования самых различных адсорбционных и абсорбционных явлений, включая адсорбцию на микропористых адсорбентах. В адсорбционной науке получило широкое практическое применение адсорбционное уравнение Дубинина-Радушкевича, являющееся эмпирическим. В настоящей работе на основе [1] проведен термодинамический анализ уравнения Дубинина-Радушкевича и выявлены модельные предпосылки для теоретического выводы этого уравнения в широком диапазоне температур (до критической температуры T_{crit}).

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, абсорбция, термодинамика фазовых равновесий, уравнение Генри, уравнение Лэнгмюра, уравнение Брунауэра – Эмметта – Теллера, уравнение Дубинина-Радушкевича.

1. Введение

К настоящему времени самыми различными теоретическими методами проведено большое количество исследований адсорбционных равновесий. Более того, число подобных научных работ непрерывно растет (например, [2-11]), поскольку изучаемые системы очень различны и многообразны по своей природе. Представляется очень важным делать попытки построения общей теории адсорбционных явлений.

© А.В. Твардовский, 2024

В работе [1] на основе феноменологического подхода выведено уравнение, которое является одним из выражений, характеризующих межфазное равновесие. Представленное уравнение описывает равновесные явления как адсорбции, так и абсорбции с единой точки зрения.

Было показано, что при определенных допущениях полученное уравнение переходит в известные классические уравнения Генри [12], Лэнгмюра [13], Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) [14], константы которых имеют ясный физический смысл. Это уравнение имеет вид:

$$p = z[RT/(V_{sorbed} - F_{sorbed})]\exp(1 - q_{st}/(RT)), \quad (1)$$

где p – давление равновесной газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z – фактор сжимаемости газовой фазы, q_{st} – изостерическая теплота адсорбции (абсорбции), V_{sorbed} – молярный объем адсорбированного (абсорбированного) вещества, соответствующий теплоте q_{st} при определенной температуре T и величине адсорбции (абсорбции) a, F_{sorbed} – недоступный объем для движения одного моля адсорбированного (абсорбированного) вещества. В работе [1] было отмечено, что могут быть получены новые уравнения адсорбции и абсорбции с использованием предложенного уравнения и соответствующих новых модельных предположениях.

Покажем, что при некоторых модельных предпосылках из уравнения (1) также следует известное уравнение Дубинина-Радушкевича (ДР), которое считается эмпирическим, с большим успехом применяющимся в адсорбционной науке.

2. Результаты и их обсуждение

Среди адсорбционных процессов имеет место физическая адсорбция, обусловленная дисперсионными взаимодействиями. К примеру, для углеродных адсорбентов определяющей составляющей адсорбционных взаимодействий являются дисперсионные силы. Увеличение энергии адсорбции в микропорах является одной из основных причин увеличения адсорбционной способности микропористых адсорбентов по сравнению с относительно макропористыми или непористыми адсорбентами той же химической природы [15]. Микропоры углеродных адсорбентов соизмеримы по размеру с адсорбированными молекулами.

Предполагается, что в результате адсорбции пара в микропорах и супермикропорах объем пор заполняется адсорбированными молекулами в соответствии с полями сил адсорбции в них и взаимодействиями между адсорбированными молекулами. Этот вид адсорбции известен как объемное заполнение микропор [15]. Одним из уравнений адсорбции в теории объемного заполнения микропор является уравнение ДР [16]:

$$W = W_0 \exp[-(A/E)^2], \quad (2)$$

$$A = RT \ln(p_s / p), \quad (3)$$

где W и W_0 – текущее и предельное значения адсорбции пара в единицах объема или массы, $A = -\Delta\bar{G}_{ads}$ - разность между химическим потенциалом насыщенного пара и текущим значением химического потенциала адсорбированного вещества при данной температуре (для идеального газа $A = RT \ln(p_s / p)$), p / p_s – относительное давление равновесной газовой фазы, E – характеристическая энергия адсорбции. Уравнение (2) для рассматриваемой здесь адсорбционной системы имеет два параметра: W_0 и E. Обычно уравнение ДР хорошо выполняется на практике в диапазоне относительных давлений пара $p / p_s =$ от 10^{-4} до 0,4-0,5.

Таким образом, чтобы перейти от (1), представляющего собой уравнение состояния межфазного равновесия, к какому-то конкретному уравнению адсорбции или абсорбции, необходимо знать две функциональные зависимости: энтропийного и энергетического факторов в зависимости от величины адсорбции. Эти зависимости жестко связаны с выбранной моделью адсорбции. И если в простейших моделях, таких как модели Генри, Лэнгмюра и БЭТ, требуемая информация может быть найдена в их исходных постулатах, то уравнение ДР, называемое эмпирическим уравнением, должно быть серьезно проанализировано, чтобы получить эту информацию.

Применение уравнения ДР для различных диапазонов температур (до температура кипения T_{boil}; $T_{boil} \le T \le T_{crit}$; после критической температуры T_{crit}) имеет свои особенности. Так, например, при температурах до T_{boil} молярный объем адсорбированного вещества обычно принимают равным молярному объему жидкости при температуре эксперимента. Исходя из этого принципа в заданном диапазоне температур, построим так называемую характеристическую зависимость (или кривую) W от A.

Что означает условие равенства молярных объемов? С точки зрения феноменологической термодинамики это равносильно тому, что изменение энтропии $\Delta S = 0$ при $T = const$ и $V = const$. Таким образом, инвариантность характеристической кривой при равенстве молярных объемов адсорбированного вещества и жидкости при температуре эксперимента

$$(\partial A / \partial T)_W = 0, \text{ [15]} \quad (4)$$

есть не что иное, как:

$$(\partial(-\Delta\bar{H}_{ads}) / \partial T)_W = (\partial Q / \partial T)_W = 0, \quad (5)$$

$\Delta\bar{H}_{ads}$ – изменение парциальной молярной энтальпии адсорбированного вещества относительно жидкого состояния. $Q = q_{st} - q_L$ – чистая теплота адсорбции, q_L – теплота испарения). При этом естественно

подразумевается, что в интервале температур до T_{boil} равновесная газовая фаза является идеальной.

Следовательно, при рассмотрении модельных предпосылок, лежащих в основе уравнения ДР, речь идет о жидкости или жидкоподобном адсорбированном веществе в поле адсорбента. Жидкоподобное состояние, очевидно, не является жидкостью, но по одному критерию - концентрации молекул - соответствует жидкости.

Существуют ли аналогии в теории адсорбции? Конечно, они существуют. Примером может служить модель полимолекулярной адсорбции Хилла [17, 18]. В ней рассматривается адсорбционная пленка в поле твердого неполярного адсорбента с плоской границей раздела. Модель предполагает, что адсорбированная пленка имеет плотность всюду равную плотности трехмерной жидкости.

Следует отметить, что температурная инвариантность характеристической кривой обсуждалась в ряде работ в рамках феноменологической теории адсорбции на неоднородных поверхностях [19-21]. С физической точки зрения наиболее разумными являются предположения, необходимые для вывода правила температурной инвариантности характеристической кривой, представлены в [19]. С современной точки зрения суть данной работы состоит в следующем: правило температурной инвариантности характеристической кривой означает, что парциальная молярная энтропия адсорбированного вещества равна молярной энтропии жидкости:

$$\Delta\overline{S}_{ads} = 0\,.$$

Бакаев [22] пришел, по существу, к аналогичному выводу, но в терминах молекулярной теории. Таким образом, из вышеизложенных соображений величина Q и адсорбция a связаны соотношением:

$$a = a_0 \exp[-(-\Delta\overline{H}_{ads} / E)^2]\,, \tag{6}$$

или

$$a = a_0 \exp[-(Q / E)^2]\,, \tag{7}$$

где a_0 – предельная величина адсорбции в единицах массы.

Теперь, располагая этой информацией, мы можем сформулировать модельные предпосылки уравнения ДР в интервале температур до T_{boil} , а именно:

1) Жидкоподобное состояние адсорбированного вещества в поле адсорбента при $\Delta\overline{S}_{ads} = 0$;

2) Адсорбированное вещество распределено в поле адсорбента по чистой теплоте адсорбции в соответствии с формулой (7).

Такую модель можно сравнить с уравнением (1), описывающим состояние межфазного равновесия, для получения соответствующего уравнения адсорбции. Для этого запишем (1) в виде:

$$p_s = [RT / (\tilde{V}_{liq} - F_{liq})]\exp(1 - q_L / (RT)), \quad (8)$$

($\tilde{V}_{liq}$ – молярный объем жидкости, F_{liq} – объем, недоступный для движения моля молекул в жидкости). Формула (8) представляет собой условие состояния равновесия чистой жидкости с ее насыщенным паром. Если разделить выражение (8) на (1), прологарифмировать левую и правую части частного и преобразовать полученное уравнение, то с учетом (8) и условия $V_{ads} = \tilde{V}_{liq}$ (и $F_{ads} = F_{liq}$) мы получим уравнение ДР:

$$a = a_0 \exp[-(A / E)^2],$$

или

$$a = a_0 \exp[-(Q / E)^2].$$

Очевидно ли выражение (5), т.е. $(\partial Q / \partial T)_W = 0$? С физической точки зрения это совершенно ясно. Для данных систем мы говорим о жидком или жидкоподобном состоянии адсорбированного вещества, т.е. модель не учитывает адсорбционную область Генри, присущую всем реальным системам. Адсорбированное вещество занимает адсорбционное пространство адсорбента строго по характерному для рассматриваемых систем закону. Этим законом может быть любой из широкой и разнообразной группы, например, линейный закон, как в модели Темкина [23]. В данном случае независимо от температуры закон заполнения не меняется, так как адсорбированное вещество взаимодействует с полем адсорбента за счет дисперсионных сил, не зависящих от *T*. При *T* – независимом законе распределения определенным величинам Q_1, Q_2, … строго соответствуют определенные величины W_1, W_2, … заполненных объемов адсорбированным веществом. Таким образом, если рассматривать равные объемы и при разных температурах, то им, очевидно, будут соответствовать равные чистые теплоты при разных значениях адсорбции. Строго говоря, такой подход справедлив лишь в том случае, когда плотность адсорбированного вещества предполагается одинаковой в любой точке адсорбционного пространства при данной величине адсорбции *a* (в данном случае $\rho_{ads} = \rho_{liq}$) и, дополнительно, температурный коэффициент расширения везде одинаков.

Теперь, естественно, возникает вопрос о сосуществовании фаз в порах размером до 6-7 Å и более. Четкий ответ на этот вопрос дает Ландау [24]: сосуществование фаз в линейной системе невозможно; т.е. фазы, имеющие только одну точку контакта, сосуществовать не могут. Рассматриваемые же нами системы имеют не менее двух-трех точек

соприкосновения; т.е. с физической точки зрения эти системы могут сосуществовать.

Проанализируем уравнение (7) с термодинамической точки зрения. Если мы используем выражение

$$q_{st} = -R(\partial \ln(p) / \partial T^{-1})_a , \tag{9}$$

тогда, полагая $Q = -\Delta\overline{G}_{ads}$, уравнение (7) дает

$$Q = E[\ln(a_0 / a)]^{1/2} \text{ (если } \Delta\overline{S}_{ads} \cong 0), \tag{10}$$

$$\Delta\overline{S}_{ads} = -(1/T^2)[\partial(-\Delta\overline{G}_{ads}) / \partial T^{-1}]_a = -(1/T^2)[\partial Q / \partial T^{-1}]_a = -(1/T^2)[\partial[E(\ln(a_0 / a)^{1/2}] / \partial T^{-1}]_a . \tag{11}$$

Тот факт, что уравнение ДР не выполняется при малых величинах адсорбции, т.е. не распространяется на область Генри, очевиден. Рассматривается модель жидкоподобного адсорбированного вещества. Таким образом, в данной модели игнорируется область адсорбции с малыми величинами a, в которой энтропийный фактор ответственен за разброс отдельных молекул адсорбированного вещества по поровому пространству адсорбента на как можно более удаленное расстояние друг от друга. Отсчет начинают от определенной величины адсорбции, когда уже можно говорить о жидкоподобном состоянии адсорбированного вещества. Тогда, как видно из уравнения (10), величина Q является корректной для $a \to a_0$. Как следует из уравнения (11), для выполнения условия $\Delta\overline{S}_{ads} \cong 0$ необходимо выполнение условия

$$-(1/T^2)[\partial Q / \partial T^{-1}]_a = [\partial Q / \partial T]_a \cong 0 ,$$

что является вполне удовлетворительным приближением для исследуемых адсорбционных систем.

Полагаем, что плотность адсорбированного вещества $\rho_{ads} \geq \rho_{liq}$ (даже если эта разница невелика) в интервале температур $T_{boil} \leq T \leq T_{crit}$, где ρ_{liq} – плотность жидкости при рассматриваемой температуре *T*. Очевидно, что $\Delta\rho = \rho_{ads} - \rho_{liq}$ будет более существенной при повышенных температурах, из-за увеличения сжимаемости адсорбированного вещества. ρ_{ads} является функцией величины адсорбции *a*, а также температуры *T*. В [25], например, в области $T_{boil} \leq T \leq T_{crit}$ ρ_{ads} аппроксимируется линейной зависимостью от T. Тогда мы можем записать уравнение адсорбции (7) в виде:

$$a / \rho_{ads} = W_0 \exp[-(Q / E)^2] = W_0 \exp[-((-\Delta\overline{G}_{ads} - T\Delta\overline{S}_{ads}) / E)^2]$$

или

$$a = [(W_0\rho_{ads,0}) / \rho_{ads,0}]\rho_{ads} \exp[-((-\Delta\overline{G}_{ads} - T\Delta\overline{S}_{ads}) / E)^2] = a_0\gamma \exp[-((-\Delta\overline{G}_{ads} - T\Delta\overline{S}_{ads}) / E)^2]. \tag{12}$$

В последнем выражении $\rho_{ads,0}$ – плотность адсорбированного вещества, соответствующая значению a_0, для которого $Q = 0$; $\gamma = \rho_{ads} / \rho_{ads,0} > 1$. Тот факт, что уравнение ДР в виде

$$a = a_0 \exp[-(-\Delta\overline{G}_{ads} / E)^2]$$

находит успешное применение на практике, лишь подчеркивает взаимную компенсацию характеристик γ и $T\Delta\overline{S}_{ads}$ в уравнении (12). Тем не менее, использование этого уравнения в диапазоне $T_{boil} \le T \le T_{crit}$ дает приблизительные результаты и может быть физически оправдано только при $\gamma \approx 1$ по указанным выше причинам.

Что касается перехода от одного адсорбата к другому, то с физической точки зрения все остается абсолютно тем же. Только разные Q и, следовательно, разные E будут соответствовать одинаковым занимаемым объемам (поскольку изменяются константы дисперсионного взаимодействия).

3. Заключение

Таким образом, на основе феноменологической термодинамики получено уравнение (1) [1], которое представляет собой одно из возможных выражений условия межфазного равновесия и позволяет с единой точки зрения описать явления как адсорбции, так и абсорбции. Показано, что из него в качестве частных случаев непосредственно следуют известные уравнения адсорбции Генри, Лэнгмюра, и БЭТ, константы которых имеют ясный физический смысл [1]. Термодинамический анализ эмпирического уравнения ДР (Дубинина-Радушкевича) позволил выявить модельные предпосылки для вывода этого уравнения. Подтверждена корректность этого уравнения с термодинамической точки зрения. В уравнение ДР внесены необходимые поправки, которые дают удовлетворительные результаты в интервале заполнений и температур, для которых использовалось это уравнение. Показано, что уравнение ДР непосредственно следует из более общего уравнения - условия межфазного равновесия (1).

Библиографический список:

1. **Твардовский, А.В.** Общий феноменологический подход для описания адсорбционных и абсорбционных равновесий / А.В. Твардовский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321.
2. **Sanchez-Varretti, F.O.** Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results / F.O. Sanchez-Varretti, F.M. Bulnes, A.J. Ramirez-Pasto // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
3. **Pérez-Chávez, N.A.** Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers / N.A. Pérez-Chávez, A.G. Albesa, G.S. Longo // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.

4. **Abbasi, A.** Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations / A. Abbasi, A. Abdelrasoul, J.J. Sardroodi // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 5. – P. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
5. **Sladekova, K.** The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2 and water in metal organic frameworks / K. Sladekova, C. Campbell, C. Grant et al. // Adsorption. – 2021. – V. 27. – I. 6. – P. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
6. **Sastre, G.J.** Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes / G.J. Sastre, J. Kärger, D.M. Ruthven // Adsorption. – 2021. – V. 27. – I. 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids. – V. 2). – P. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
7. **Van Assche, T.R.C.** An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior / T.R.C. Van Assche, G.V. Baron, J.F.M. Denaye // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 6. – P. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
8. **Dastani, N.** Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier / N. Dastani, A. Arab, H. Raissi // Adsorption. – 2020. – V. 26. – I. 6. – P. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
9. **Avijegon, G.** Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2/CH_4/N_2$ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa / G. Avijegon, G. Xiao, G. Li, E.F. May // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
10. **Ghasemi, A.S.** A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C_{60} fullerene / A.S. Ghasemi, F. Mashhadban, F. Ravari // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 5. – P. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
11. **Berezovsky, V.** Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model / V. Berezovsky, S. Öberg // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
12. **Henry, D.C.** A kinetic theory of adsorption / D.C. Henry // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6. – 1922. – V. 44. – I. 262. – P. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
13. **Langmuir, I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1918. – V. 40. – I. 9. – P. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
14. **Brunauer, S.** Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
15. **Дубинин, М.М.** Современное состояние теории объемного заполнения микропор адсорбентов при адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами / М.М. Дубинин // Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39. – Вып. 6. – С. 1305-1317.
16. **Дубинин, М.М.** Сорбция и структура активных углей. 1. Исследование адсорбции органических паров / М.М. Дубинин, Е.Д. Заверина, Л.В. Радушкевич // Журнал физической химии. – 1947. – Т. 21. – Вып. 11. – С. 1351-1362.
17. **Hill, T.L**. Physical adsorption and the free volume model for liquids / T.L. Hill // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17. – I. 6. – P. 590. DOI: 10.1063/1.1747341.
18. **Hill, T.L**. Extension of Fowler's treatment of surface tension to physical adsorption / T.L. Hill // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17. – I. 7. – P. 668-669. DOI: 10.1063/1.1747364.
19. **Tompkins, F.C.** Adsorption isotherms for nonuniform surfaces / F.C. Tompkins // Transactions of the Faraday Society. – 1950. – V. 46. – P. 580-586. DOI: 10.1039/TF9504600580.
20. **Hobson, J.P**. A new method for finding heterogeneous energy distributions from physical adsorption isotherms / J.P. Hobson // Canadian Journal of Physics. – 1965. – V. 43. – I. 11. – P. 1934-1940. DOI: 10.1139/p65-187.
21. **Harris, L.B**., Adsorption on a patchwise heterogeneous surface: II. Heats of adsorption from the condensation approximation / L.B. Harris // Surface Science. – 1969. – V. 13. – I. 2. – P. 377-392. DOI: 10.1016/0039-6028(69)90198-8.
22. **Бакаев, В.А.** Молекулярная теория физической адсорбции на неоднородистых поверхностях и в микропористых адсорбентах: автореф. дис. … д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Бакаев Виктор Александрович. – М.: МГУ, 1989. – 39 с.
23. **Темкин, М.И.** Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях при взаимодействии адсорбированных молекул / М.И. Темкин // Журнал физической химии. – 1941. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 296-332.
24. **Ландау, Л.Д.** Статистическая физика /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – Том 5. – Часть 1. – 564 с.
25. **Николаев, К.М**. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Исследование

изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включая критическую область / К.М. Николаев, М.М. Дубинин // Известия АН СССР. Отделение химических наук. – 1958. – Т. 7. – Вып. 10. – С. 1165-1174.

References:

1. Tvardovskiy A.V. Obshchij fenomenologicheskij podkhod dlya opisaniya adsorbtsionnykh i absorbtsionnykh ravnovesij [General phenomenological approach for the description of adsorption and absorption equilibria], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321. (In Russian).
2. Sanchez-Varretti F.O., Bulnes F.M., Ramirez-Pasto A.J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
3. Pérez-Chávez N.A., Albesa A.G., Longo G.S. Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
4. Abbasi A., Abdelrasoul A., Sardroodi J.J. Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations, *Adsorption*, 2019, vol. 25. issue 5, pp. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
5. Sladekova K., Campbell C., Grant C. et al. The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2 and water in metal organic frameworks, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 6, pp. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
6. Sastre G.J., Kärger J., Ruthven D.M. Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids, vol. 2), pp. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
7. Van Assche T.R.C., Baron G.V., Denaye J.F.M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 6, pp. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
8. Dastani N., Arab A., Raiss H. Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier, *Adsorption*, 2020, vol. 26, issue 6, pp. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
9. Avijegon G., Xiao G., Li G., May E.F. Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2/CH_4/N_2$ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
10. Ghasemi A.S., Mashhadban F., Ravari F. A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C_{60} fullerene, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 5, pp. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
11. Berezovsky V., Öberg S. Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
12. Henry D.C. A kinetic theory of adsorption, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*, 1922, vol. 44, issue 262, pp. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, issue 9, pp. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
15. Dubinin M.M. Sovremennoe sostoyanie teorii ob"emnogo zapolneniya mikropor adsorbentov pri adsorbtsii gazov i parov uglerodnymi adsorbentami [Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii [Journal of Physical Chemistry]*, 1965, vol. 39, issue 6, pp. 1305-1317. (In Russian).
16. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Sorbtsiya i struktura aktivnykh uglej. 1. Issledovanie adsorbtsii organicheskikh parov [Sorption and structure of active carbons. 1. Investigation of organic vapor adsorption], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii [Journal of Physical Chemistry]*, 1947, vol. 21, issue 11, pp. 1351-1362. (In Russian).
17. Hill T.L. Physical adsorption and the free volume model for liquids, *Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, issue 6, p. 590. DOI: 10.1063/1.1747341.
18. Hill T.L. Extension of Fowler's treatment of surface tension to physical adsorption, *Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, issue 7, pp. 668-669. DOI: 10.1063/1.1747364.
19. Tompkins F.C. Adsorption isotherms for nonuniform surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 1950, vol. 46, pp. 580-586. DOI: 10.1039/TF9504600580.

20. Hobson J.P. A new method for finding heterogeneous energy distributions from physical adsorption isotherms, *Canadian Journal of Physics*, 1965, vol. 43, issue 11, pp. 1934-1940. DOI: 10.1139/p65-187.
21. Harris L.B. Adsorption on a patchwise heterogeneous surface: II. Heats of adsorption from the condensation approximation, *Surface Science*, 1969, vol. 13, issue 2, pp. 377-392. DOI: 10.1016/0039-6028(69)90198-8.
22. Bakaev V.A. *Molekulyarnaya teoriya fizicheskoj adsorbtsii na neodnorodistykh poverkhnostyakh i v mikroporistykh adsorbentakh* [The molecular theory of physical adsorption on inhomogeneous surfaces and in microporous adsorbents: dissertation], Doctor phys.-math. sci. diss. abstr.: 02.00.04., Moscow, Moscow State University, 1989, 39 p. (In Russian).
23. Temkin M.I. Adsorbtsionnoe ravnovesie i kinetika protsessov na neodnorodnykh poverkhnostyakh pri vzaimodejstvii adsorbirovannykh molekul [Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii [Journal of Physical Chemistry]*, 1941, vol. 15, issue 3, pp. 296-332. (In Russian).
24. Landau L.D., Lifshits E.M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics], Moscow, Nauka Publ., 1976, vol. 5, part 1, 564 p. (In Russian).
25. Nikolaev K.M., Dubinin M.M. Concerning adsorptional properties of carbon adsorbents 3. A study of adsorption isotherms of gases and vapors on active carbons over a wide interval of temperatures, including the critical region, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1958, vol. 7, issue 10, pp. 1124-1133. DOI: 10.1007/BF00914939.

Original article

Model prerequisites for derivation of the Dubinin-Radzhdkevich adsorption equation

A.V. Tvardovsky
Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.409

Abstract: To date, a large number of different adsorption and absorption equations have been proposed, describing a variety of equilibrium situations on homogeneous and inhomogeneous surfaces of adsorbents, polymers, micro-, meso- and macroporous adsorbents. However, the most valuable works are those in which attempts are made to build a general theory of adsorption (and absorption). At least the well-known classical adsorption equations should follow from such a general equation as special cases. Thus, in [1] such an equation was proposed and it was shown that the classical Henry, Langmuir, and Brunauer – Emmett – Teller equations with constants having a clear physical meaning follow from it as special cases. Thus, the constant in the Henry equation is determined by the temperature as well as by the specific surface of the adsorbent, the size of the adsorbate molecules, the molar mass of the adsorbate, and the isosteric heat of adsorption (the energy of interaction of the adsorbate molecules with the surface of the adsorbent). In the derived Brunauer – Emmett – Teller partial equation, in contrast to its classical version, a clear dependence of the equation constant on the specific physical characteristics of the adsorption system is provided for the first time. The dependence in question is determined by the concentration of adsorbate molecules in the liquid phase at the temperature under consideration, the concentration of adsorbate molecules during the formation of a dense monolayer on the surface of the adsorbent, and by the energy of interaction of adsorbate molecules with the surface of the adsorbent and the heat of condensation. The presented approach can serve as a basis for modeling a variety of adsorption and absorption phenomena, including adsorption on microporous adsorbents. The Dubinin-Radzhdkevich adsorption equation, which is an empirical one, has been widely applied in adsorption science. In this paper, based on [1], a thermodynamic analysis of the Dubinin-Radushkevich equation is carried out and model prerequisites for the theoretical derivation of this equation in a wide temperature range (up to the critical temperature T_{crit}) are identified.

Keywords: adsorption, adsorbent, absorption, thermodynamics of phase equilibria, Henry equation, Langmuir equation, Brunauer – Emmett – Teller equation, Dubinin-Radushkevich equation.

Твардовский Андрей Викторович – д.ф.-м.н., профессор, и.о. ректора ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
Andrey V. Tvardovskiy – Dr. Sc., Professor, Acting Rector, Tver State Technical University

Поступила в редакцию/received: 01.07.2024; после рецензирования/revised: 27.07.2024; принята/accepted: 30.07.2024.

УДК 541.183 *Оригинальная статья*

Уравнение межфазного адсорбционного равновесия

А.В. Твардовский
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, Россия, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22
tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.419

Аннотация: Несмотря на интенсивное развитие адсорбционной науки, в ней, все-таки, остается достаточно много нерешенных вопросов. В этой связи можно выделить, по крайней мере, один из них. Еще в 1927 году [1] было установлено, что при адсорбции газов и паров твердые тела изменяют свои размеры. Однако, развитию исследований в этом направлении долгое время мешали отсутствие теоретических представлений и большие экспериментально-методические трудности. Между тем изучение деформации твердых тел при адсорбции имеет большое значение как для развития термодинамики адсорбции, так и для практических целей. В учении об адсорбции широко распространен метод описания адсорбционного равновесия, при котором роль твердого тела сводится только к созданию адсорбционного силового поля, в котором находится адсорбат. Сам адсорбент при этом считается термодинамически инертным. Очевидно, что анализ двухкомпонентной системы заменяют рассмотрением только одного компонента – адсорбата. Однако, сам факт существования деформации твердого тела при адсорбции непосредственно указывает на недостаточную строгость описания адсорбционного равновесия на языке представлений об однокомпонентной системе как это принималось при выводе, например, классических уравнений Генри, Лэнгмюра или БЭТ (Брунауэра – Эмметта – Теллера). Поэтому наибольшую ценность представляют те работы, в которых предпринимаются попытки построить общую теорию адсорбции (и абсорбции), включая явления на деформирующихся адсорбентах (абсорбентах). Из такого общего уравнения должны в качестве частных случаев следовать, по крайней мере, известные классические адсорбционные уравнения. В работе [2] такое уравнение было предложено и показано, что из него в качестве частных случаев следуют классические уравнения Генри, Лэнгмюра, БЭТ с константами, имеющими ясный физический смысл. Так, константа в уравнении Генри определяется температурой, удельной поверхностью адсорбента, размером молекул адсорбата, молярной массой адсорбата и изостерической теплотой адсорбции (энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента). В выведенном частном уравнении БЭТ, в отличие от классического варианта, впервые указана ясная зависимость константы уравнения от конкретных физических характеристик адсорбционной системы. Она определяется концентрацией молекул адсорбата в жидкой фазе при рассматриваемой температуре, концентрацией молекул адсорбата при образовании плотного монослоя на поверхности адсорбента, энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и теплотой конденсации. Представленный в этой работе подход может служить основой для моделирования самых различных адсорбционных и абсорбционных явлений, включая адсорбцию на микропористых адсорбентах и деформирующихся телах. Настоящая работа продолжает проведенные исследования. В ней показано, что частными случаями уравнения, представленного в [2], являются известные классические уравнения Фаулера-Гуггенгейма и Темкина.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, абсорбция, термодинамика фазовых равновесий, уравнение Генри, уравнение Лэнгмюра, уравнение Брунауэра – Эмметта – Теллера, уравнение Фаулера-Гуггенгейма, уравнение Темкина.

© А.В. Твардовский, 2024

1. Введение

Хорошо известно, что адсорбционная наука развивается бурными темпами. И это, прежде всего, связано с большим потенциалом практического использования результатов исследований. Важное значение имеет построение общей теории адсорбции (и абсорбции) с уравнениями, в которых константы имели бы ясный физический смысл и которые при определенных модельных предпосылках переходили бы в частные уравнения адсорбции (абсорбции). В этом смысле следует отметить работы [3-12].

В работе [2] на основе феноменологического подхода выведено уравнение, которое является одним из выражений, характеризующих межфазное равновесие. Представленное уравнение описывает равновесные явления как адсорбции, так и абсорбции с единой точки зрения.

Было показано, что при определенных допущениях полученное уравнение переходит в известные классические уравнения Генри [13], Лэнгмюра [14], Брунауэра – Эмметта – Теллера [15], константы которых имеют ясный физический смысл. Это уравнение имеет вид:

$$p = z[RT/(V_{ads} - F_{ads})]\exp(1 - q_{st}/(RT)), \quad (1)$$

где p – давление равновесной газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z – фактор сжимаемости газовой фазы, q_{st} – изостерическая теплота адсорбции (абсорбции), V_{ads} – молярный объем адсорбированного (абсорбированного) вещества, соответствующий теплоте q_{st} при определенной температуре T и величине адсорбции (абсорбции) a, F_{ads} – недоступный объем для движения одного моля адсорбированного (абсорбированного) вещества. В работе [2] было отмечено, что могут быть получены новые уравнения адсорбции и абсорбции с использованием предложенного уравнения и соответствующих новых модельных предположениях.

Покажем, что при некоторых модельных предпосылках из уравнения (1) также следует известные уравнения Фаулера-Гуггенгейма [16], Темкина [17].

2. Результаты и их обсуждение

Во-первых, следует отметить, что из (1) следует известное так называемое изостерическое уравнение адсорбции:

$$\ln(p) = \ln(zRT/(V_{адс} - F_{адс})) + 1 - q_{st}/(RT) \quad (2)$$

или

$$\ln(p) = A(T) - q_{st}(T)/(RT).$$

Формула (2) показывает, что $A(T)$ является слабо изменяющейся функцией температуры.

Используя термодинамическое тождество, связывающее изменения (относительно жидкого состояния) парциальной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии адсорбированного вещества, можно показать, что предэкспоненциальный множитель в (1) является энтропийным фактором. Если для простоты положить $z = 1$, то получим:

$$\Delta\overline{S}_{ads} = R\ln[(V_{ads} - F_{ads})/(V_{liq} - F_{liq})], \quad (3)$$

где V_{liq} – молярный объем жидкой фазы, F_{liq} – недоступный объем для движения одного моля жидкости.

Предложенное уравнение (1) справедливо как для случаев адсорбции, так и абсорбции для самых различных адсорбентов (абсорбентов), включая и деформирующиеся.

а) Уравнение Фаулера-Гуггенгейма [16]

В этой модели предполагаем, что $z = 1$. Поверхность адсорбента принимается однородной. В отличие от модели Генри здесь учитываются размеры адсорбированных молекул.

В связи с этим из уравнения (1) следует:

$$p = [RT/(cV_{ads})]\exp(1 - q_{st}/(RT)) = [N_A kT/(cV_{ads})]\exp(1 - q_{st}/(RT)), \quad (4)$$

где $c = (V_{ads} - F_{ads})/V_{ads}$, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана.

Если латеральное взаимодействие адсорбированных молекул игнорируется и подразумевается, что $q_{st} = const$, то уравнение (4) с помощью выражения для концентрации адсорбированных молекул:

$$n_{ads} = (an_{ads}^{mono})/a_{mono},$$

где a – текущая величина адсорбции, n_{ads}^{mono} и a_{mono} – предельные значения концентрации и величины адсорбции соответственно при заполнении монослоя, дает

$$p = a(n_{ads}^{mono}/a_{mono})kT[\exp(1 - q_{st}/(RT))]/c = (Ka)/c = Ka_{mono}\theta/(1-\theta) = K_a\theta/(1-\theta), \quad (5)$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбента адсорбированными молекулами. Очевидно, что в (5) $K_a = Ka_{mono} = const$ и $(1-\theta)$ есть ничто иное как $c = (V_{ads} - F_{ads})/V_{ads}$. Уравнение (5) известно как уравнение Лэнгмюра.

Таким образом, уравнение Ленгмюра предполагает, что адсорбированные молекулы взаимодействуют только с адсорбционными центрами с определенной энергией и в то же время не взаимодействуют друг с другом. Такое латеральное взаимодействие обеспечивается в модели Фаулера-Гуггенгейма. Итак, вероятность адсорбции молекулы на данном адсорбционном центре равна θ. Если каждый адсорбционный центр имеет z' соседних центров, то вероятность присутствия молекулы на одном из соседних центров равна $z'\theta$. Таким образом, доля адсорбированных молекул, которые взаимодействуют друг с другом, равна $(z'\theta)/2$

(множитель ½ введен для того, чтобы ни одна молекула не учитывалась дважды). Если энергия латерального взаимодействия двух молекул равна ω, то средняя и дифференциальная энергии адсорбции дополнительно увеличиваются на $(z'\omega\theta)/2$ и $z'\omega\theta$ соответственно [16]. Фактически, учитывая связь средних и дифференциальных величин, $\partial(\widetilde{U})/\partial N = \overline{U}$, получаем

$$\partial[((z'\omega\theta)/2)N]/\partial N = \partial[((z'\omega N/N^*)/2)N]/\partial N =$$
$$(z'\omega N/N^*)/2 + (z'\omega N/N^*)/2 = z'\omega N/N^* = z'\omega\theta\,.$$

В приведенном выше выражении N и N^* являются числами адсорбированных молекул и адсорбционных центров, соответственно. Таким образом, если имеются модельные предположения, что и в модели Ленгмюра, и вводится в (5) дополнительный член, ответственный за латеральные взаимодействия адсорбированных молекул, то мы сразу приходим к уравнению Фаулера-Гуггенгейма:

$$p = [K_a\theta/(1-\theta)]\exp[-(z'\omega\theta)/(RT)]\,,$$

где ω – энергия латерального взаимодействия двух адсорбированных молекул в расчете на моль.

б) Уравнение Темкина [17]

В этой модели рассматривается мономолекулярная адсорбция на неоднородной поверхности адсорбента, когда изостерическая теплота адсорбции q_{st} линейно изменяется с θ,

$$q_{st} = q_0(1-\alpha\theta)\,,$$

где q_0 и α являются некоторыми константами. Если мы подставим это выражение в уравнение (1), полагая $z = 1$, мы получим известное уравнение Темкина.

$$p = [K_a\theta/(1-\theta)]\exp[(\alpha q_0\theta)/(RT)]\,.$$

Также можно показать, что из уравнения (1) достаточно просто выводится известное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Для этого рассмотрим равновесие жидкость-пар и представим уравнение (1) в виде, подразумевая, что паровая фаза близка по своим свойствам к идеальному газу ($z = 1$):

$$n_{gas}kT = [N_AkT/(V_{liq} - F_{liq})]\exp(1 - q_L/(RT))\,,$$

где n_{gas} – концентрция молекул в равновесной газовой фазе, q_L – молярная теплота испарения жидкости. Последнее уравнение после несложных преобразований приводится к виду:

$$\ln(V_{gas}/(V_{liq} - F_{liq})) = \Delta S/R - 1\,,$$

где V_{gas} – молярный объем молекул в равновесной газовой фазе. При этом учитывалось, что изменение энтропии при равновесном переходе одного

моля молекул из жидкости в газовую фазу $\Delta S = q_L / T$.

Далее, из последнего выражения следует

$$S_{gas} = R \ln V_{gas} + R + C,$$

$$S_{liq} = R \ln(V_{liq} - F_{liq}) + C, \quad (6)$$

где S_{gas} и S_{liq} – соответственно мольные энтропии равновесных газовой и жидкой фаз, C – некоторая постоянная.

Теперь же, после небольшого термодинамического анализа, приведем уравнение (6) к частному случаю – уравнению Ван-дер-Ваальса.

При изменении равновесного состояния, например, одного моля внутренней энергии жидкости, мы можем записать:

$$dU_{liq} = -pdV_{liq} + TdS_{liq}. \quad (7)$$

Так как выражение (7) является полным дифференциалом, то

$$(\partial T / \partial V_{liq})_{S_{liq}} = -(\partial p / \partial S_{liq})_{V_{liq}},$$

что может быть представлено в виде:

$$\partial(T, S_{liq}) / \partial(V_{liq}, S_{liq}) = \partial(p, V_{liq}) / \partial(V_{liq}, S_{liq}).$$

Из последнего равенства вытекает

$$\partial(T, S_{liq}) / \partial(p, V_{liq}) = 1. \quad (8)$$

Далее, учитывая (8), имеем:

$$(\partial S_{liq} / \partial V_{liq})_T = [\partial(S_{liq}, T) / \partial(V_{liq}, p)][\partial(V_{liq}, p) / \partial(V_{liq}, T)] = (\partial p / \partial T)_{V_{liq}}. \quad (9)$$

Теперь, обратившись к выражению (6), получим:

$$(\partial S_{liq} / \partial V_{liq})_T = R / (V_{liq} - F_{liq}). \quad (10)$$

При дифференцировании было сделано допущение, что $F_{liq} = const$. Учитывая (9), представляем формулу (10) следующим образом:

$$(\partial p / \partial T)_{V_{liq}} = R / (V_{liq} - F_{liq}). \quad (11)$$

Интегрирование выражения (11) дает:

$$p + C_1 = RT / (V_{liq} - F_{liq}).$$

Так как при интегрировании мы подразумевали, что $V_{liq} = const$, то постоянную C_1 можно положить равной a / V_{liq}^2, где $a = const$. Тем самым, заменяя F_{liq} на b (b – так называемая поправка на собственный объем моля молекул в теории Ван-дер-Ваальса), мы приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a / V_{liq}^2)(V_{liq} - b) = RT.$$

3. Заключение

На основе ранее предложенного уравнения (1) [2], являющегося общим условием равновесия фаз и позволяющего на основе определенных модельных предпосылок переходить к частным адсорбционным

уравнениям, показано его преобразование в известные мономолекулярные уравнения адсорбции Фаулера-Гуггенгейма и Темкина. Из данного уравнения достаточно просто, и это продемонстрировано, выводятся изостерическое уравнение адсорбции, а также уравнение Ван-дер-Ваальса.

Библиографический список:

1. **Meehan, F.T.** The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide / F.T. Meehan // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1927. – V. 115. – I. 770. – P. 199-207. DOI: 10.1098/rspa.1927.0085.
2. **Твардовский, А.В.** Общий феноменологический подход для описания адсорбционных и абсорбционных равновесий / А.В. Твардовский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321.
3. **Sanchez-Varretti, F.O.** Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results / F.O. Sanchez-Varretti, F.M. Bulnes, A.J. Ramirez-Pasto // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
4. **Pérez-Chávez, N.A.** Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers / N.A. Pérez-Chávez, A.G. Albesa, G.S. Longo // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
5. **Abbasi, A.** Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations / A. Abbasi, A. Abdelrasoul, J.J. Sardroodi // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 5. – P. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
6. **Sladekova, K.** The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2 and water in metal organic frameworks / K. Sladekova, C. Campbell, C. Grant et al. // Adsorption. – 2021. – V. 27. – I. 6. – P. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
7. **Sastre, G.J.** Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes / G.J. Sastre, J. Kärger, D.M. Ruthven // Adsorption. – 2021. – V. 27. – I. 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids. – V. 2). – P. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
8. **Van Assche, T.R.C.** An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior / T.R.C. Van Assche, G.V. Baron, J.F.M. Denaye // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 6. – P. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
9. **Dastani, N.** Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier / N. Dastani, A. Arab, H. Raissi // Adsorption. – 2020. – V. 26. – I. 6. – P. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
10. **Avijegon, G.** Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2/CH_4/N_2$ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa / G. Avijegon, G. Xiao, G. Li, E.F. May // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
11. **Ghasemi, A.S.** A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C_{60} fullerene / A.S. Ghasemi, F. Mashhadban, F. Ravari // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 5. – P. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
12. **Berezovsky, V.** Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model / V. Berezovsky, S. Öberg // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
13. **Henry, D.C.** A kinetic theory of adsorption / D.C. Henry // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6. – 1922. – V. 44. – I. 262. – P. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
14. **Langmuir, I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1918. – V. 40. – I. 9. – P. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
15. **Brunauer, S.** Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
16. **Fowler, R.H.** Statistical thermodynamics / R.H. Fowler, E.A. Guggenheim. – Cambridge: The University Press, 1939. – X, 693 p.
17. **Темкин, М.И.** Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях при взаимодействии адсорбированных молекул / М.И. Темкин // Журнал физической химии. – 1941. – Т. 15. – № 3. – С. 296-332.

References:

1. Meehan F.T. The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1927, vol. 115, issue 770, pp. 199-207. DOI: 10.1098/rspa.1927.0085.2. Tvardovskiy A.V. Obshchij fenomenologicheskij podkhod dlya opisaniya adsorbtsionnykh i absorbtsionnykh ravnovesij [General phenomenological approach for the description of adsorption and absorption equilibria], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321. (In Russian).
3. Sanchez-Varretti F.O., Bulnes F.M., Ramirez-Pasto A.J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
4. Pérez-Chávez N.A., Albesa A.G., Longo G.S. Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
5. Abbasi A., Abdelrasoul A., Sardroodi J.J. Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations, *Adsorption*, 2019, vol. 25. issue 5, pp. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
6. Sladekova K., Campbell C., Grant C. et al. The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2 and water in metal organic frameworks, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 6, pp. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
7. Sastre G.J., Kärger J., Ruthven D.M. Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids, vol. 2), pp. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
8. Van Assche T.R.C., Baron G.V., Denaye J.F.M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 6, pp. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
9. Dastani N., Arab A., Raiss H. Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier, *Adsorption*, 2020, vol. 26, issue 6, pp. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
10. Avijegon G., Xiao G., Li G., May E.F. Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2/CH_4/N_2$ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 33 K and pressures to 900 kPa, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
11. Ghasemi A.S., Mashhadban F., Ravari F. A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C_{60} fullerene, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 5, pp. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
12. Berezovsky V., Öberg S. Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
13. Henry D.C. A kinetic theory of adsorption, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*, 1922, vol. 44, issue 262, pp. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
14. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, issue 9, pp. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
15. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
16. Fowler R.H., Guggenheim E.A. *Statistical thermodynamics,* Cambridge: The University Press, 1939, X, 693 p.
17. Temkin M.I. Adsorbtsionnoe ravnovesie i kinetika protsessov na neodnorodnykh poverkhnostyakh pri vzaimodejstvii adsorbirovannykh molekul [Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii [Journal of Physical Chemistry]*, 1941, vol. 15, no. 3, pp. 296-332. (In Russian).

Original article

Equation of interphase adsorption equilibrium

A.V. Tvardovsky

Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.419

Abstract: Despite intensive development of adsorption science, there are still many unresolved issues. In this regard, at least one of them can be highlighted in the present paper. As early as 1927 [1], it was established that solids change their dimensions during adsorption of gases and vapors. However, the

development of research in this area was hampered for a long time by the lack of theoretical concepts and great experimental and methodological difficulties. Meanwhile, the study of the deformation of solids during adsorption is of great importance both for the development of adsorption thermodynamics and for practical purposes. In the theory of adsorption, a method for describing adsorption equilibrium is widely used, in which the role of a solid is reduced only to the creation of an adsorption force field in which the adsorbate is located. The adsorbent itself is considered thermodynamically inert. It is obvious that the analysis of a two-component system is replaced by consideration of only one component – the adsorbate. However, the very fact of the existence of deformation of a solid during adsorption directly indicates the insufficient rigor of the description of adsorption equilibrium in the language of concepts of the one-component system, as was accepted in deriving, for example, the classical Henry, Langmuir or BET (Brunauer-Emmett-Teller) equations. Therefore, the greatest value is represented by those works in which attempts are made to construct a general theory of adsorption (and absorption), including phenomena on deformable adsorbents (absorbents). From such a general equation, as special cases, at least the known classical adsorption equations should follow. In work [2], such an equation was proposed and it was shown that from it, as special cases, follow the classical Henry, Langmuir and BET equations with constants that have a clear physical meaning. Thus, the constant in the Henry equation is determined by temperature, the specific surface area adsorbent, size of adsorbate molecules, molar mass of adsorbate, and the isosteric heat of adsorption (the energy of interaction of the adsorbate molecules with the adsorbent surface). In the derived particular BET equation, in contrast to the classical version, a clear dependence of the equation constant on specific physical characteristics of the adsorption system is indicated for the first time. It is determined by the concentration of adsorbate molecules in the liquid phase at temperature under consideration, concentration of adsorbate molecules during the formation of a dense monolayer on the adsorbent surface, the energy of interaction of adsorbate molecules with the adsorbent surface, and the heat of condensation. The approach presented in this work can serve as a basis for modeling a wide variety of adsorption and absorption phenomena, including adsorption on microporous adsorbents and deformable bodies. The present work continues the studies conducted. It is shown that particular cases of the equation presented in [2] are the well-known classical Fowler-Guggenheim, Temkin equations.

Keywords: adsorption, adsorbent, absorption, thermodynamics of phase equilibria, Henry equation, Langmuir equation, Brunauer-Emmett-Teller equation, Fowler-Guggenheim equation, Temkin equation.

Твардовский Андрей Викторович – д.ф.-м.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
Andrey V. Tvardovskiy – Dr. Sc., Professor, Rector of Tver State Technical University

Поступила в редакцию/received: 16.08.2024; после рецензирования/revised: 25.09.2024; принята/accepted: 30.09.2024.

УДК544.015.4, 54-162.2, 539.217.1, 539.611, 514.87 *Краткое сообщение*

К вопросу о плавлении мезопористых материалов

А.В. Шишулин[1,2], А.В. Шишулина[3], А.В. Купцов[3]

[1]ФГБОУ ВО «Российская Академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации»

119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 82

[2]Pleiades Publ. Ltd

117342, Россия, Москва, ул. Бутлерова, 17б

[3]ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

603155, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24

chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.427

Аннотация: В настоящей работе рассмотрена зависимость температуры плавления мезопористого материала от геометрических характеристик (объема и формы) распределенных в материале пор. Геометрические особенности пор задавались в рамках фрактально-геометрического подхода величинами их эффективного диаметра и фрактальной размерности. Полученные оценки свидетельствуют о том, что хорошо известный для наноразмерных частиц эффект, связанный с существенной зависимостью температуры плавления от размера и формы частицы, может также реализовываться в мезопористых (с характерным размером пор от 5 до 50 нм) материалах, при этом сами рассматриваемые мезопористые объекты могут иметь макроскопические размеры. На примере чистого мезопористого свинца показано, что уменьшение объема пор и «усложнение» их формы приводят к заметному снижению температуры плавления материала. Результаты получены в рамках когезионной модели, для наночастиц свинца верифицированной экспериментально.

Ключевые слова: фазовые превращения, плавление, мезопористые материалы, фрактальная размерность, когезия.

1. Введение

Особенности фазовых превращений в наноструктурированных системах являются объектом повышенного интереса исследователей на протяжении уже нескольких десятилетий [1]. Для фазовых переходов I рода, к примеру, широко известно, что температуры плавления тонких пленок [2] и наноразмерных частиц чистых веществ значительно отличаются от соответствующих температур для макроразмерных фаз и зависят от характерного размера наноструктур и их морфологии [3-5]. Для многокомпонентных наноструктурированных систем подобные закономерности проявляются в зависимости температур ликвидуса и солидуса, равновесного состава сосуществующих при заданной температуре фаз от геометрических характеристик межфазных границ, а также в реализации ряда специфических эффектов [6-10]. К числу подобных эффектов относится т.н. «эффект исходного состава», заключающийся в зависимости равновесного состава сосуществующих в гетерогенном состоянии наноразмерных фаз от исходного состава системы

© А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов, 2024

(в отличие от макроразмерных структур, где исходный состав определяет, в соответствии с «правилом рычага» лишь объемную долю сосуществующих фаз, но не их состав) [9-12], или т.н. «эффект среды», состоящий в заметном влиянии химического состава внешней по отношению к системе среды на температуры фазовых переходов и состав фаз при равновесии [13]. Рассмотрение описанных эффектов возможно в рамках термодинамического и ряда других подходов [14, 15], при этом применимость термодинамических методов для наноструктурированных систем исчерпывающе, на наш взгляд, описана в [16]. Морфология наноструктур может быть задана в рамках различных подходов, включая фрактальные [17, 18], при этом предложены модели для учета изменения формы наночастицы при плавлении [18]. Что касается фазовых переходов II рода, то заслуживают упоминания эффекты падения температур перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями или перехода в сверхпроводящее состояние при наноструктурировании (см. [19] и ссылки там). Данные особенности наноструктурированных систем являются следствием роста доли атомов поверхностного и приповерхностного слоев, обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками, а в рамках термодинамического подхода интерпретируются как рост вклада энергии границ раздела в функции Гиббса системы при уменьшении размера фаз и «усложнении» морфологии границ, что приводит к смещению положений термодинамического равновесия [20, 21] и появлению дополнительных метастабильных состояний. При этом важно заметить, что высокие значения удельных поверхностей раздела достижимы не только в случае наночастиц, но и в мезопористых (характерный размер пор от 5 до 50 нм) материалах, при этом сами мезопористые объекты могут иметь макроскопические размеры. В подобных материалах следует ожидать реализации ряда описанных выше эффектов, и настоящее краткое сообщение является продолжением посвященного им цикла (см., например, [19, 22]). Ранее нами рассматривались особенности переходов между ферромагнитным и парамагнитным состояниями в мезопористых материалах [19], включая структуры с фрактальной морфологией пор, а также упругих характеристик мезопористых объектов [22]. Настоящая работа посвящена фазовому переходу I рода (плавлению) в однокомпонентных пористых материалах.

2. Постановка задачи, результаты и обсуждение

Базисом для разработанной ниже модели является описанная, например авторами [5, 23, 24] и ряда других работ связь между температурой плавления и энергией когезии материала (сравнение

полученных авторами зависимостей на примере наночастиц ряда металлов, включая свинец, с экспериментальными данными показало удовлетворительное соответствие, см. подробнее [23]. Ниже свинец также используется в качестве модельного материала): $T_{por}^{m}/T_{bulk}^{m} = E_{por}^{coh}/E_{bulk}^{coh}$. Здесь T_{por}^{m} и T_{bulk}^{m} – соответственно температуры плавления пористого материала и материала в отсутствие пор, E_{por}^{coh} и E_{bulk}^{coh} – энергии когезии этих материалов. Наноструктурирование (будь то формирование ансамблей наночастиц или мезопористых структур) сопровождается существенным ростом доли атомов поверхностного слоя с плоскостью «оборванных» связей, что приводит к заметному изменению энергии когезии и связанных с ней характеристик [5, 19, 22, 25]. Для оценки величины энергии когезии сплошных макроразмерных структур и мезопористых материалов могут быть использованы соотношения, предложенные в [25]:

$$E_{bulk}^{coh} = \frac{1}{2}\beta N\varepsilon_b, \quad E_{por}^{coh} = \frac{1}{2}\beta\varepsilon_b\left(\frac{1}{4}N_s + \left(N - N_s\right)\right). \qquad (1)$$

Здесь N – число атомов, содержащихся в 1 г материала; N_s – число атомов, находящихся на поверхности пор; ε_b – энергия одной связи в кристалле; β – первое координационное число.

Сложная и нерегулярная морфология реальных пористых материалов может быть описана с использованием двух параметров: эффективный диаметр поры, d_{eff}, численно равный диаметру сферы, чей объем равен объему рассматриваемой поры, а также фрактальной размерности поры D. Последний параметр используется нами аналогично [18-22] и задает связь объема поры $V = \pi d_{eff}^3/6$ и площади поверхности поры $A: A = C\left(\pi d_{\text{eff}}^3/6\right)^{2/D}$ (подробнее об использовании D как структурной характеристики см. [21, 26]). Как и, например, в [18, 21], без ограничения общности положим $C = 4\pi$. Одним из основных преимуществ предлагаемого подхода является то, что представленные параметры обобщают различные варианты морфологий пор, имея одинаковые значения для геометрически разнородных структур, обладающих, однако, одним и тем же соотношением площади поверхности и объема и долей атомов поверхностного слоя.

Пусть объемная доля пор в мезопористом материале составляет α. Если d_{at} – атомный диаметр, ρ – плотность материала, ω – объемная плотность упаковки кристаллической структуры материала, то для полного числа атомов, содержащихся в 1 г материала, получим $N = 6\omega\cdot 1\,g/(\pi d_{at}^3\cdot\rho)$, где множитель $1\,g$ (1 г) введен для согласования размерностей. Для числа атомов на поверхности пор в 1 г мезопористого материала также получим

$N_s = 6\alpha\eta k \cdot 1\,g \big/ \left(\pi\rho d_{at}^2 d_{eff}\right)$, где η – поверхностная плотность упаковки кристаллической структуры. Величина k имеет геометрический смысл отношения площади поверхности структуры с фрактальной размерностью D к площади поверхности сферы того же объема и рассчитывается как $k = C\left(\pi/6\right)^{2/D-1} d_{eff}^{6/D-3}$. Таким образом, для зависимости $N_S(N)$ при заданных α, d_{eff} и D имеем

$$N_s\left(N\right) = \left(6 \cdot 1\,g/\pi\rho\right)^{1/3} \cdot \left(\alpha\eta k \big/ \omega^{2/3} d_{eff}\right) \cdot N^{2/3}. \tag{2}$$

Прямой постановкой (2) в (1) после ряда алгебраических преобразований получим:

$$\begin{aligned} E_{por}^{coh} &= \frac{1}{2}\beta N \varepsilon_b \left(1 - \frac{3}{4} C \cdot \left(1\,g/\rho\right)^{1/3} \cdot \left(\alpha\eta \big/ \omega^{2/3}\right) \cdot \left(\pi/6\right)^{2/D-4/3} \cdot d_{eff}^{6/D-4} \cdot N^{-\frac{1}{3}}\right), \\ T_{por}^{m} &= T_{bulk}^{m} \left(1 - \frac{3}{4} C \cdot \left(1\,g/\rho\right)^{1/3} \cdot \left(\alpha\eta \big/ \omega^{2/3}\right) \cdot \left(\pi/6\right)^{2/D-4/3} \cdot d_{eff}^{6/D-4} \cdot N^{-\frac{1}{3}}\right). \end{aligned} \tag{3}$$

Расчеты ниже (см. рис. 1) выполнены для мезопористого свинца, обладающего структурой ГЦК во всем диапазоне температур до температуры плавления. Структурные характеристики для решетки ГЦК, в соответствии с [27], равны $\omega = 0,74$, $\eta = 0,91$. Для Pb $d_{at} = 350$ пм, $T_{bulk}^{m} \approx 601$ K. Плотность свинца вблизи температуры плавления оценивается как $\rho \approx 10,3$ г/см^3. Несмотря на то, что современные методы получения пористых структур позволяют достигать крайне высоких значений удельных поверхностей (от 500 м^2/г [28] до 1000 м^2/г [29] и даже нескольких тысяч м^2/г [30]), в настоящих расчетах мы ограничиваемся не слишком высокими величинами удельных поверхностей, не превышающими 200-300 м^2/г, что отвечает значению $\alpha = 0,85$. Из рис. 1 видно, что величина $\left|\partial T_{por}^{m} \big/ \partial d_{eff}\right|$ возрастает при уменьшении d_{eff}, что соответствует более ранним результатам, полученным для наночастиц с использованием $RP(vac)$-модели и потенциала Леннарда-Джонса (где прямой расчет энергии когезии не производился) [31], и позволяет ожидать еще большего падения T_{por}^{m} при переходе от мезопористых к нанопористым материалом с сохранением величины α.

Стоит отметить, что при расчете зависимостей температур плавления наночастиц от геометрических факторов авторы [4] использовали несколько иные подходы, в частности модель H.M. Lu et al. и Q. Jiang et al. Данные модели также могут быть адаптированы для мезопористых структур, впрочем, соответствие полученных в рамках данных подходов результатов [4] для ГЦК-металлов (в частности, алюминия и золота) экспериментальным данным не всегда можно назвать

удовлетворительным.

Полученные выше результаты могут быть дополнены переходом от рассмотрения мономорфологических к полиморфологическим структурам за счет учета распределений пор по размерам и форме. Пример модели для описания таких распределений приведен в [22] (и ссылки там), результаты ее применения соответствуют комплексу экспериментально полученных распределений пор, при этом использование подобной модели не требует значительной модификации уравнений (3). При экспериментальном исследовании морфологии мезопористых материалов наряду со специальными подходами [32] могут быть использованы оценки на основе сканирующей зондовой микроскопии сечений пористых объектов [33], а также растровой электронной микроскопии вкупе с различными методами обработки изображений, примеры которых описаны в [34].

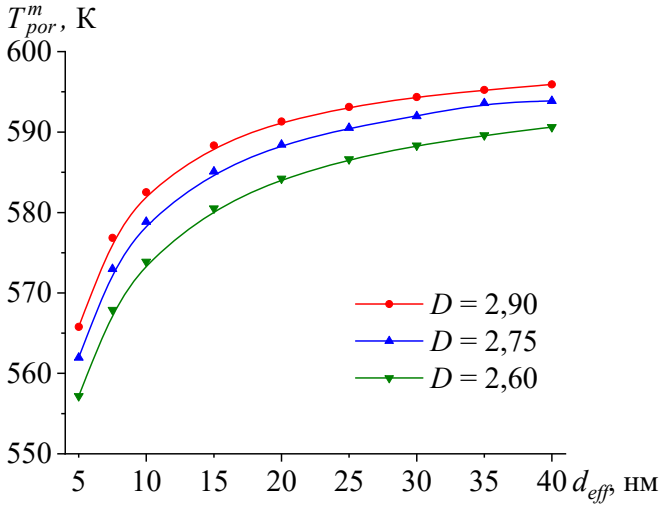


Рис.1. Оценки зависимости температуры плавления T^m_{por} для мезопористого свинца от морфологии пор (эффективного диаметра d_{eff} и фрактальной размерности D).

3. Заключение

Полученные результаты для фазового перехода I рода, дополненные оценками [35] или адаптацией подходов [36], например, для температур перехода в сверхпроводящее состояние или температур Дебая, позволяют сформировать законченную картину влияния морфологии на функциональные свойства мезопористого материала, а также степени, в которой эти свойства оказываются «размыты» в зависимости от распределений геометрических характеристик пор. Для расчета таких распределений на основе данных сканирующей зондовой или электронной микроскопии нами предложены модели на основе методов статистической термодинамики, теории разбиений и асимптотической оценки Харди-Рамануджана-Радемахера (пример использования данного подхода

представлен в [37], его адаптация для описания мезопористых объектов выполнена в [22]). Экспериментальная характеризация морфологии мезопористых материалов на основе микроскопических изображений осуществляется, например, с помощью ретикулярного метода подсчета клеток и его вариаций (алгоритм оценки фрактальной размерности структуры в рамках данной методологии и построение калибровочных кривых описаны в заключительной части работы [35]).

А.В. Шишулин выражает благодарность участникам семинара «Квантовые и нейроморфные технологии» (физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 22 мая 2024 года) за интересные вопросы и дискуссию.

Библиографический список:

1. **Андриевский, Р.А.** Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М: Академия, 2005. – 192 с.
2. **Гладких, Н.Т.** Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь и др. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
3. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – Art. № 247. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04923-6.
4. **Rawat, K.** Theoretical analysis of thermophysical properties of nanomaterials / K. Rawat, M. Goyal // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 43. – Part 2. – P. 1210-1214. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.754.
5. **Sachin** Dimensional effect on cohesive energy, melting temperature and Debye temperature of metallic nanoparticles / Sachin, B.K. Pandey, R.L. Jaiswal // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – V. 651. – Art. № 414602. – 8 p. DOI: 10.1016/j.physb.2022.414602.
6. **Mendoza-Pérez, R.** Phase diagrams of refractory bimetallic nanoalloys / R. Mendoza-Pérez, S. Muhl // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – Art. № 306. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-05035-x.
7. **Shirinyan, A.** Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu-Ni alloys as a model system / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – I. 27. – P. 12385-12402. DOI: 10.1007/s10853-020-04812-2.
8. **Талызин, И.В.** О фазовой диаграмме наносплава Au-Si: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование / И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев, М.В. Самсонов, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 364-373. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364.
9. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268.
10. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на переход жидкость-твердое тело в наночастицах сплава Cr-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – №1. – С. 16-20. DOI: 10.1134/S0002337X19010135.
11. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x-Ge_{1-x} alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
12. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на фазовые равновесия при твердофазном расслаивании в наночастицах бинарных сплавов (на примере системы W-Cr) / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299.
13. **Шишулин, А.В.** О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 31-37.

14. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
15. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК-металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование / С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Тверской государственный университет, 2023. – 144 с. DOI: 10.26456/bs.2023.144.
16. **Самсонов, В.М.** Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – Вып. 8. – С. 1133-1137.
17. **Анофриев, В.А.** Паттерн формирования фрактального рельефа для наноразмерных пленок молибдена / В.А. Анофриев, А.С. Антонов, Д.В. Иванов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 17-31. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.017.
18. **Шишулин, А.В.** К вопросу о плавлении наночастиц фрактальной формы (на примере системы Si-Ge) / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 1420-1426. DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48069.88-19.
19. **Shishulin, A.V**· On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 2(36). – P. 6-11. DOI: 10.31489/2021NO2/6-11.
20. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380.
21. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer Proceedings in Complexity; ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Cham: Springer, 2022. – P. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
22. **Шишулин, А.В.** К вопросу об упругих характеристиках мезопористых материалов / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 308-316. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.308.
23. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – V. 88. – I. 2-3. – P. 281-284. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.04.026.
24. **Qi, W.H.** Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals / W.H. Qi, M.P. Wang, M. Zhou, X.Q. Chen, X.F. Zhang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – V. 67. – I. 4. – P. 851-855. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.12.003.
25. **Aqra, F.** Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles / F. Aqra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2014. – V. 324. – P. 308-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004.
26. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.
27. **Attarian Shandiz, M.** Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals / M. AttarianShandiz // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V. 20. – Art. №325237. – 9 p. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/325237.
28. **Гаев, Д.С.** Кинетика образования трещин в пористом кремнии / Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – Вып.2. – С. 145-149.
29. **Błaszczyński, T.** Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method / T. Błaszczyński, A. Ślosarczyk, M. Morawski // Procedia Engineering – 2013. – V. 57. – P. 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.
30. **Chae, H.K.** A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals / H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim et al. // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 523-527. DOI: 10.1038/nature02311.
31. **Магомедов, М.Н.** О вычислении размерных зависимостей фазового перехода кристалл – жидкость / М.Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 5. – С. 232-244.
32. **N'Diaye, M.** Biomaterials porosity determined by fractal dimensions, succolarity and lacunarity of microcomputed tomographic images / M. N'Diaye, C. Degeratu, J.-M. Bouler, D. Chappard // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – V. 33. – I. 4. – P. 2025-2030. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.020.
33. **Ivanov, D.V.** Determination of the fractal size of titanium films at different scales / D.V. Ivanov, A.S. Antonov, E.M. Semenova et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1758.

– Art. № 012013. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1758/1/012013.
34. **Shishulin, A.V.** Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2022. – V. 19. – I. 3(41). – P. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
35. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2023. – V. 20. – I. 4(46). – P. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.
36. **Guisbiers, G.** Size-dependent material properties towards a universal equation / G. Guisbiers // Nanoscale Research Letters. – 2010. – V. 5. – Art. № 1132. – 5 p. DOI: 10.1007/s11671-010-9614-1.
37. **Федосеев, В.Б.** О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 39-45. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50270.159-20.

References

1. Andriyevskiy R.A. Ragulya A.V. *Nanostrukturnyye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 192 p. (In Russian)
2. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Kryshtal' A.P. et al. *Poverkhnostnyje javlenija i fazovyje prevraschenija v kondensirovannykh plenkakh* [Surface phenomena and phase transitions in condensed thin films]. Kharkiv, V. N. Karazin Kharkiv National University Publ., 2004, 276 p. (In Russian).
3. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K. et al. Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters, *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, vol. 22, art. no. 247, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04923-6.
4. Rawat K., Goyal M. Theoretical analysis of thermophysical properties of nanomaterials, *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 43, part 2, pp. 1210-1214. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.754.
5. Sachin, Pandey B.K., Jaiswal R.L. Dimensional effect on cohesive energy, melting temperature and Debye temperature of metallic nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter*, 2023, vol. 651, art. no. 414602, 8 p. DOI: 10.1016/j.physb.2022.414602.
6. Mendoza-Pérez R., Muhl S. Phase diagrams of refractory bimetallic nanoalloys, *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, vol. 22, art. no. 306, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-05035-x.
7. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu-Ni alloys as a model system, *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, issue 27, pp. 12385-12402. DOI: 10.1007/s10853-020-04812-2.
8. Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. et al. O fazovoj diagramme nanosplava Au-Si: molekulyarno-dinamicheskoe i termodinamicheskoe modelirovanie [On phase diagram of Au-Si nanoalloy: molecular dynamics and thermodynamic simulation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 364-373. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364 (in Russian).
9. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesij v nanochastitsakh sistemy Si_x-Ge_{1-x} [Several peculiarities of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the Si_x-Ge_{1-x} system], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268 (In Russian).
10. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Effect of initial composition on the liquid-solid phase transition in Cr-W alloy nanoparticles, *Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, issue 1, pp. 14-18. DOI: 10.1134/S0020168519010138.
11. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x-Ge_{1-x} alloys), *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 4(38), pp. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
12. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Vliyanie iskhodnogo sostava na fazovye ravnovesiya pri tverdofaznom rasslaivanii v nanochastitsakh binarnykh splavov (na primere sistemy W-Cr) [Influence of the initial composition on the phase equilibria in the case of the solid phase separation in binary alloy nanoparticles (exemplifying on the W-Cr system)], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299 (In Russian).
13. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. O vlijanii vneshnej sredy na fazovyje ravnovesiya v sisteme malogo ob'ema na primire raspada tverdogo rastvora Bi-Sb [Environment-dependent phase equilibria in a small-volume system in the case of the decomposition of Bi-Sb solid solutions], *Butlerovskiye soobscheniya [Butlerov*

Communications], 2017, vol. 51, issue 7, pp. 31-37 (In Russian).
14. Sdobnyakov N.Yu, Kolosov A.Yu, Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskikh nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589 (in Russian).
15. Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu. *Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh GTsK-metallov pri termicheskom vozdejstvii: atomisticheskoe modelirovanie* [Patterns of structure formation in binary nanoparticles of FCC metals under thermal exposure: atomistic simulation]. Tver, Tver State University Publ., 2023, 144 p. DOI: 10.26456/bs.2023.144. (In Russian).
16. Samsonov V.M., Demenkov D.E., Karacharov V.I., Bembel' A.G. Fluctuation approach to the problem of thermodynamics' applicability to nanoparticles, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2011, vol. 75, issue 8, pp. 1073-1077. DOI: 10.3103/S106287381108034X.
17. Anofriev V.A., Antonov A.S., Ivanov D.V. et al. Pattern formirovaniya fraktal'nogo rel'efa dlya nanorazmernykh plenok molibdena [Formation pattern of fractal relief for nanosized molybdenium fims], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 17-31. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.017 (in Russian).
18. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. Melting behavior of fractal-shaped nanoparticles (the example of Si-Ge system), *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 9, pp. 1343-1349. DOI: 10.1134/S1063784219090172.
19. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue2(36), pp. 6-11. DOI: 10.31489/2021NO2/6-11.
20. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovensnyj fazovyj sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdosplava W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubility in fractal nanoparticles of the W-Cr heavy pseudo-alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380 (in Russian).
21. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance, *Springer Proceedings in Complexity*, ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis, Cham, Springer, 2022, pp. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
22. Shishulin A.V., Shishulina A.V. K voprosu ob uprugikh kharakteristikakh mezoporistykh materialov [Several notes on the elastic properties of mesoporous materials], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 308-316. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.308 (in Russian).
23. Qi W.H., Wang M.P. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol. 88, issue 2-3, pp. 281-284. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.04.026.
24. Qi W.H., Wang M.P., Zhou M. et al. Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, vol. 67, issue 4, pp. 851-855. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.12.003.
25. Aqra F., Ayyad A. Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles, *Applied Surface Science*, 2014, vol. 324, pp. 308-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004.
26. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskikh plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State Unibersity Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
27. Attarian Shandiz M. Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, art. no. 325237, 9 p. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/325237.
28. Gaev D.S., Rekhviashvili S.S. Kinetics of crack formation in porous silicon, *Semiconductors*, 2012, vol. 46, issue 2, pp. 137-140. DOI: 10.1134/S1063782612020108.
29. Błaszczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method, *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57, pp. 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.
30. Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J. et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 2004, vol. 427, pp. 523-527. DOI: 10.1038/nature02311.

31. Magomedov M.N. On the size dependences of the crystal-liquid phase transition parameters, *Technical Physics*, 2014, vol. 59, issue 5, pp. 675-681. DOI: 10.1134/S1063784214050211.
32. N'Diaye M., Degeratu C., Bouler J.-M., Chappard D. Biomaterials porosity determined by fractal dimensions, succolarity and lacunarity of microcomputed tomographic images, *Materials Science and Engineering C*, 2013, vol. 33, issue 4, pp. 2025-2030. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.020.
33. Ivanov D.V., Antonov A.S., Semenova E.M. et al. Determination of the fractal size of titanium films at different scales, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1758, art. no. 012013, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1758/1/012013.
34. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2022, vol. 19, issue3(41), pp. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
35. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys, *Eurasian Physical Technical Journal*,2023, vol. 20, issue4(46), pp. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.
36. Guisbiers G. Size-dependent material properties towards a universal equation, *Nanoscale Research Letters*, 2010, vol. 5, art. no. 1132, 5 p. DOI: 10.1007/s11671-010-9614-1.
37. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. On the size distribution of dispersed fractal particles, *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 34-40. DOI: 10.1134/S1063784221010072.

Short Communication

Several notes on the melting behavior of mesoporous materials

A.V. Shishulin[1,2], A.V. Shishulina[3], A.V. Kuptsov[3]
[1]*Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, Moscow, Russia*
[2]*Pleiades Publ. Ltd, Moscow, Russia*
[3]*R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.427

Abstract: In this paper, the melting temperature dependence on geometric characteristics (volume and shape) of pores distributed in the mesoporous material has been analyzed. The pore geometry has been determined in the framework of the fractal-geometry approach using the values of their effective diameter and fractal dimension. The obtained results demonstrate that the well-known effect (being characteristic of nanoscale particles), which consists in a significant dependence of the melting temperature on the size and shape of a particle, can also be realized in mesoporous materials (the pore size being from 5 up to 50 nm) while the mesoporous materials themselves can be of macroscopic dimensions. Using the example of mesoporous lead, it has been shown the reducing the pore size and «complicating» the pore shape result in a significant decrease in the melting temperature of a material. The results have been obtained using the cohesive energy-based model, being verified experimentally for lead nanoparticles.

Keywords: phase transitions, melting, mesoporous materials, fractal dimension, cohesion.

Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., старший преподаватель, ФГБОУ ВО «Российская Академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации»; технический редактор, Pleiades Publ. Ltd.
Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».
Купцов Алексей Владимирович – студент магистратуры 1 года обучения, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».

Alexander V. Shishulin – Ph. D., Senior Lecturer, Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration; Technical Editor, Pleiades Publ. Ltd.
Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University
Alexey V. Kuptsov – 1st year graduate student, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

Поступила в редакцию/received: 24.08.2024; после рецензирования/revised: 21.09.2024; принята/accepted 26.09.2024.

УДК 544.015.4, 54-165.2, 538.911, 536.713, 536.717 *Краткое сообщение*

Особенности фазовых равновесий «жидкость – твердое тело» в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} при различном взаимном расположении фаз

А.В. Шишулин[1,2], А.В. Шишулина[3], А.В. Купцов[3]

[1]ФГБОУ ВО «Российская Академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации»

119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 82

[2]Pleiades Publ. Ltd

117342, Россия, Москва, ул. Бутлерова, 17б

[3]ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

603155, Россия, Нижегородская обл., Нижний Новгород, ул. Минина, 24

chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437

Аннотация: Использование объемных нанокристаллических материалов, полученных с использованием твердо- и жидкофазных технологий порошковой металлургии, является одним их основных подходов к созданию высокоэффективных и коммерчески доступных термоэлектрических преобразователей энергии. Одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов в области высоких температур являются наноструктурированные сплавы системы Si_x–Ge_{1-x}. В рамках термодинамического подхода смоделированы особенности равновесного фазового состава наночастиц Si_x–Ge_{1-x} с различной долей *Si* со структурой core-shell между температурами ликвидуса и солидуса. Показано, что температурные зависимости равновесного состава сосуществующих твердой и жидкой фаз в области гетерогенности существенно зависят от взаимного расположения этих фаз в core-shell-структуре. Результаты дополнены рассмотрением эффекта исходного состава, состоящего в зависимости не только объемной доли сосуществующих фаз, но и их состава, от доли *Si* в исходной частице. Продемонстрирован «гистерезисный эффект». Представлена термодинамическая интерпретация полученных результатов на основе трех механизмов понижения свободной энергии системы.

Ключевые слова: наночастицы, твердые растворы, химическая термодинамика, ликвидус, солидус, структура core-shell, германий, кремний.

1. Введение

Актуальным направлением современных «зеленой» энергетики и энергосберегающих технологий является развитие методов утилизации бросового тепла, один из которых заключается в создании высокоэффективных термоэлектрических материалов [1, 2]. Наноструктурирование представляет собой наиболее распространенный подход, позволяющий сочетать коммерческую доступность термоэлектриков и высокие значения их термоэлектрической эффективности (путем выборочной модификации транспортных свойств материала, а также ряда других факторов [3,4]). В области высоких температур одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов являются сплавы системы $Si_x - Ge_{1-x}$ [5, 6], в которых низкие

© А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов, 2024

величины фононной составляющей и полного коэффициента теплопроводности достигаются в фазах, термодинамически устойчивых при эксплуатационных температурах [6, 7]. Также «визитной карточкой» сплавов данной системы являются радиационная и высокотемпературная устойчивость, широкая запрещенная зона с возможностью плавного ее изменения, отсутствие цитотоксичности, наличие отработанных методов получения и др., обеспечивающие данных материалам крайне широкую область применения.

При получении современных наноструктурированых функциональных материалов значительную роль играют современные методы порошковой металлургии, в частности электроимпульсное плазменное спекание (SPS – spark plasma sintering) [6, 7], и жидкофазные технологии, например, селективное лазерное сплавление (SLM – selective laser melting) [8,9]. Фазовые равновесия и превращения в сплавах системы $Si_x - Ge_{1-x}$ в макроскопическом состоянии детально изучены [10], однако рассмотрение фазовых равновесий в наноразмерных объектах (например, каплях расплава при SLM) осложняется целым рядом характерных особенностей, включающих зависимость положения ликвидуса и солидуса, состава и объемной доли жидкой и твердой фаз, температурного интервала области гетерогенности от объема и формы наночастиц, а также множества других факторов [11-13]. Такие особенности могут быть рассмотрены в рамках молекулярно-динамического [14, 15], термодинамического [3, 13] и ряда других подходов [16], при этом применимость термодинамических методов при анализе фазовых равновесий в наноразмерных структурах детально рассмотрена в [17]. Для наночастиц системы $Si_x - Ge_{1-x}$ зависимость температур фазовых переходов и равновесных составов сосуществующих фаз от размера и формы наночастицы получены в [18-20] с учетом целого ряда факторов, не рассмотренных в более ранних оценках [21, 22]. Для описания нерегулярной морфологии реальных наночастиц предложены подходы на основе методов фрактальной геометрии [3, 4, 18, 23-25] (и некоторые другие [26]), при этом учтено непрерывное изменение фрактальной размерности наночастицы на различных стадиях плавления. Настоящая работа является продолжением цикла [18-20], ниже проанализирован ранее не рассматривавшийся характерный для наноструктурированных систем эффект, связанный с существенными отличиями равновесного фазового состава системы при различном взаимном расположении фаз.

2. Постановка задачи, результаты и обсуждение

Объектом моделирования являются наночастицы сферической формы с различной долей Si , имеющие в твердом состоянии при

комнатной температуре диаметр 40 нм. Предполагается, что, как и в [18-20], в гетерогенном состоянии в частице реализуется структура core-shell, при этом отдельно рассматриваются случаи, когда shell-фаза находится в жидком, а core-фаза – в твердом состоянии (плавление наночастицы), и наоборот (отвердевание с поверхности). Равновесный фазовый состав системы находится минимизацией функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела (основные уравнения используемой авторами модели приведены, например, в [20]), при этом система $Si-Ge$ в твердом и жидком состояниях, как показано в [10], может быть описана в рамках модели регулярного раствора. Параметры модели, температурные зависимости удельных поверхностных энергий чистых Si и Ge в обоих состояниях, температурные зависимости их мольных объемов с учетом скачка объема при плавлении приведены в [18, 20]; поверхностные энергии твердых и жидких растворов $Si-Ge$ получены в линейном приближении (см. [18-20] и ссылки там); энергии границы «твердое тело – расплав» рассчитываются с помощью уравнения Жирифалко-Гуда в упрощенном виде [18-20] (вычислительный эксперимент с использованием технически более сложных расчетных моделей, например, уравнения Батлера, не привел к заметному изменению полученных закономерностей).

Зависимости составов жидкой и твердой фаз для наночастиц с жидкой и твердой оболочками, содержащих различную долю кремния x, от температуры представлены на рис. 1. Пунктирная линия на всех графиках соответствует составам соответствующих макроразмерных фаз. Координаты точек обрыва кривых с маркерами по вертикальной оси отвечают температуре, выше которой наночастица находитсяв полностью жидком состоянии (обрыв сверху), и температуре, ниже которой частица полностью твердая (нижний обрыв).

Как видно из рис. 1 и отмечалось ранее [18-20], уменьшение размера наночастицы приводит к существенному «сжатию» области температур, в которой частица находится в гетерогенном состоянии: при этом в состоянии с твердой shell-фазой, имеющем бóльшую поверхностную энергию, сужение области гетерогенности является более ярко выраженным: для частиц диаметром 40 нм, содержащих 25, 50 и 75 ат.% Si, с твердой оболочкой интервалы между температурами ликвидуса и солидуса составляют ~100, ~95 и ~15 K против ~125, ~120 и ~40 K для частиц того же размера и состава с жидкой shell-фазой. В первую очередь, «сжатие» области гетерогенности достигается за счет понижения температуры ликвидуса, которая для частиц с твердой shell-фазой ниже, чем для частиц с жидкой оболочкой, при любом составе частицы из рассмотренных. Для наночастиц с 25 ат.% Si температура солидуса несколько ниже в случае, когда shell-фаза твердая; для наночастиц с 50 и

75 ат.% *Si* температуры солидуса почти не отличаются в обоих случаях.

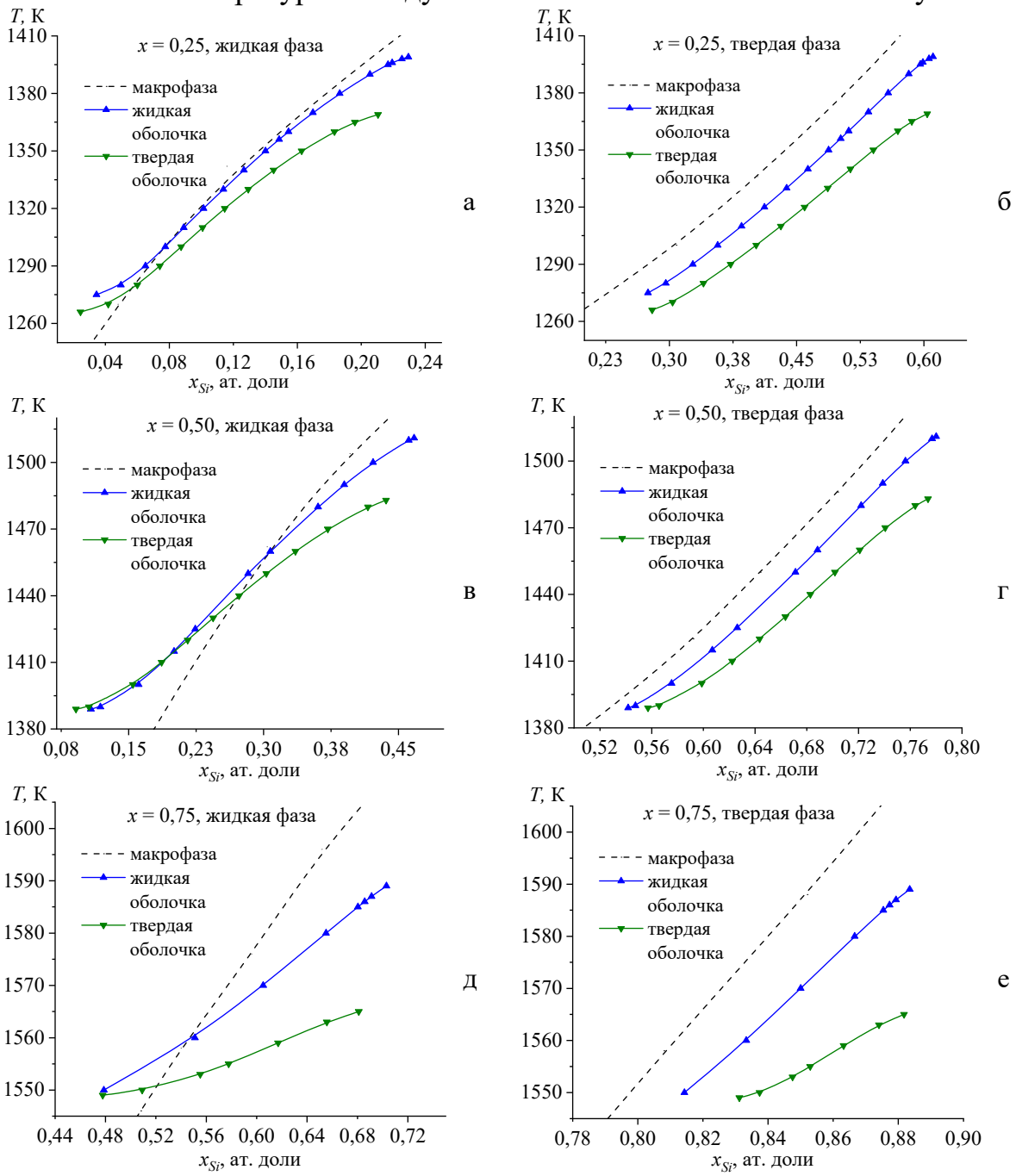


Рис. 1. Температурные зависимости составов жидкой (слева) и твердой (справа) фаз (в ат. долях *Si*) для наночастиц диаметром 40 нм, содержащих различную долю *Si* (*x*), для случаев жидкой и твердой shell-фазы. Нижний и верхний обрывы кривых соответствуют температурам солидуса и ликвидуса соответственно для наночастиц данных диаметра и состава. Состав соответствующих макроразмерных фаз приведен пунктиром.

В существенной степени, описанные выше различия температур ликвидуса и солидуса для наночастиц при плавлении и кристаллизации соответствуют т.н. «гистерезисному эффекту», который ранее был

продемонстрирован на примере другой системы авторами работ [27, 28], где ряд закономерностей, описанных нами ниже и в [18-20], не рассматривались.

Рис. 1 отражает также одну из основных особенностей фазовых превращений в многокомпонентных структурах малого объема: в отличие от систем макроскопического размера, где при заданной температуре равновесный состав сосуществующих фаз не зависит от исходного состава системы, определяющего в соответствии с «правилом рычага» лишь объемную долю сосуществующих фаз; в структурах малого объема и состав, и доля фаз являются функциями исходного состава системы. Например, твердая core-фаза при $T = 1390$ K содержит ~54,7 ат.% *Si* и ~58,2 ат.% *Si* при $x = 0{,}50$. При той же температурежидкаяshell-фаза содержит 11,8 ат.% *Si* при $x = 0{,}25$ и ~20,5 ат.% *Si* при $x = 0{,}50$. Ранее подобный эффект был продемонстрирован нами при жидкофазном расслаивании каплях малого объема ряда систем органического происхождения [29], а также при твердофазном расслаивании в наночастицах [30]. Для всех трех рассмотренных составов твердая фаза наночастицы содержит больше *Si* , чем соответствующая твердая макроразмерная фаза. В свою очередь характер отклонений состава жидкой фазы от макроскопических значений зависит от температуры для любого исходного состава частиц. Вблизи температуры солидуса жидкая нанофаза содержит меньшую долю *Si* , чем жидкая макроразмерная фаза при той же температуре, в то время как вблизи температуры ликвидуса – наоборот. Соответственно, при любом исходном составе частицы существует такая температура, при которой состав жидкой наноразмерной фазы не отличается от состава соответствующей макрофазы. Для наночастицы с твердой shell-фазой подобная температура ниже, чем для наночастицы с жидкой оболочкой. При любой температуре внутри области гетерогенности наночастицам с твердой shell-фазой отвечаютбольшие отклонения составов и жидкой, и твердой фаз от макроскопических значений.

Описанные закономерности являются следствием понижения системой свободной энергии, что, как показано нами в [3, 12, 13, 18-20, 29, 30], реализуется посредством трех возможных механизмов (volume-controlled segregation, surface energy-controlled segregation и suppression в терминологии работ [20, 31]). Как отмечалось ранее [18, 20], сужение температурного интервала области гетерогенности связано со стремлением наносистемы (где энергетический вклад межфазных границ очень высок) к понижению свободной энергии путем сохранения гомогенного состояния без образования внутренних границ раздела (при этом в более высокоэнергетическом состоянии с твердой shell-фазой область

гетерогенности сокращается более существенно). При этом система в гетерогенном состоянии может понизить свободную энергию как путем повышения концентрации компонента с бóльшим мольным объемом (в данном случае – *Ge*) в shell-фазе (или количества вещества, образующего shell-фазу) и увеличения объемной доли shell-фазы (уменьшения протяженности внутренней (core-shell) границы раздела), так и путем повышения концентрации компонента с меньшей поверхностной энергией на границе с внешней средой (также *Ge*) в shell-фазе (и уменьшения энергетического вклада внутренней границы раздела: энергетический вклад внутренней границы существенно ниже [18, 20]). При температурах вблизи солидуса реализация обоих механизмов происходит одновременно (с уменьшением размера частицы растет как доля *Ge* в shell-фазе, так и ее объемная доля). Вблизи ликвидуса, в свою очередь, понижение свободной энергии происходит преимущественно путем роста объемной доли shell-фазы, что компенсирует некоторое падение доли *Ge* в ней (реализация двух различных механизмов в гетерогенном состоянии может быть дополнительно проиллюстрирована зависимостями состава жидкой фазы от диаметра частицы для случая $x = 0{,}50$ при различных температурах, которые приведены на рис. 2 в [18]). При температурах, отвечающих точкам пересечения кривых для составов жидких наноразмерных и макроскопических фаз, происходит смена механизма, при данных температурах два механизма «компенсируют» друг друга, и составы нано- и макрофаз одинаковы (существование такого рода точек также зафиксировано при моделировании расслаивания ряда водно-органических растворов [32] и олигомерных фракций полимеров [26] в каплях малого объема). При этом зависимости составов фаз от температуры (см. рис. 1) и размера частицы [18] остаются монотонными при любой доле *Si* (в отличие, например, от случаев, описанных в [26, 29, 32], где конкуренция между механизмами понижения свободной энергии приводила к более сложном характеру подобных зависимостей с экстремумами [32] или «сепаратрисой» [26]).

3. Заключение

Описанные закономерности (включая учет морфологии наночастиц [18]) могут быть обобщены путем перехода к ансамблям «полиморфологических» наночастиц, характеризующихся равновесными функциями распределения по размерам и форме. Примеры подобных функций распределения, полученных совместным применением методов статистической термодинамики, теории разбиений и асимптотической оценки для формулы Харди-Рамануджана-Радемахера, приведены в [4, 31, 33, 34] вместе с примерами расчетов средних характеристик ансамблей

наночастиц на основе функций распределения и оценками изменения средних характеристик при вариации термодинамических условий, в которых находится дисперсная система. Подобные расчеты дополняются различными методами экспериментального определения фрактальной размерности наночастиц на основе микроскопических данных [25, 31, 35, 36]. Совместное использование данных методик позволяет оценить не только средние значения температур фазовых переходов и равновесных составов наночастиц, но и величину их дисперсии в ансамбле.

А.В. Шишулин выражает благодарность участникам семинара «Квантовые и нейроморфные технологии» (физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 22 мая 2024 г.) за интересные вопросы и дискуссию.

Библиографический список:

1. Thermoelectric handbook: macro to nano / Ed. by D.M. Rowe. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 1014 p. DOI: 10.1201/9781420038903.
2. **d'Angelo, M.** Thermoelectric materials and applications: a review / M. d'Angelo, C. Galassi, N. Lecis // Energies. – 2023. – V. 16. – I. 17. – Art. no. 6409. – 50 p. DOI: 10.3390/en16176409.
3. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer Proceedings in Complexity; ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Cham: Springer, 2022. – P. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
4. **Shishulin, A.V**. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. –2022. –V. 19. – I. 3(41). –P. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
5. **Basu, R.** High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review / R. Basu, A. Singh // Materials Today Proceedings. – 2021. – V. 21. – Art. no. 100468. – 26 p. DOI: 10.1016/j.mtphys.2021.100468.
6. **Дорохин, М.В.** Легирование термоэлектрических материалов на основе твердых растворов SiGe в процессе их синтеза методом электроимпульсного плазменного спекания / М.В. Дорохин, П.Б. Демина, И.В. Ерофеева и др. // Физика и техника полупроводников. –2019. –Т. 53. – Вып. 9. – С. 1182-1188. DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48121.04.
7. **Дорохин, М.В.** Формирование мелкодисперсного термоэлектрика $Si_{1-x}Ge_x$ при электроимпульсном плазменном спекании / М.В. Дорохин, М.С. Болдин, Е.А. Ускова и др. // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 12. – С. 1975-1983. DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51763.152-21.
8. **Körner, C.** Mesoscopic simulation of selective beam melting processes / C. Körner, E. Attar, P. Heinl // Journal of Materials Processing Technology. – 2011. –V. 211. – I. 6. – P. 987-987. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.12.016.
9. **Wu, Y.** Modeling the selective laser melting-based additive manufacturing of thermoelectric powders / Y. Wu, K. Sun, S. Yu, L. Zuo // Additive Manufacturing. –2021. –V. 37. – Art. no. 101666. – 37 p. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101666.
10. **Olesinski, R.W.** The Ge-Si(germanium-silicon) system / R.W. Olesinski, J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – V. 5. – I. 2. – P. 180-183. DOI: 10.1007/BF02868957.
11. **Шишулин, А.В.** О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 31-37.
12. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на переход жидкость-твердое тело в наночастицах сплава Cr-W / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – №1. – С. 16-20. DOI: 10.1134/S0002337X19010135.
13. **Шишулин, А.В.** Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем: дисс. … канд. хим. наук: 1.4.4: защищена 18.05.2023; утв. 14.11.2023 / Шишулин Александр Владимирович. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского, 2023. – 126 с.
14. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессе плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
15. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.
16. **Магомедов, М.Н.** Изменение термодинамических свойств твердого раствора Si-Ge при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – Вып. 11. – С. 2169-2177. DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48424.484.
17. **Самсонов, В.М.** Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – Вып. 8. – С. 1133-1137.
18. **Шишулин, А.В.** К вопросу о плавлении наночастиц фрактальной формы (на примере системы Si-Ge) / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 1420-1426. DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48069.88-19.
19. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268.
20. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x-Ge_{1-x} alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
21. **Bajaj, S.** Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams / S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave et al. // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – I. 24. – P. 9868-9877. DOI:10.1039/C5NR01535A**.**
22. **Bonham, B.** Thermal stability and optical properties of Si-Ge nanoparticles / B. Bonham, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – I. 24. – Art no. 245702. – 26 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aa726b.
23. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380.
24. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.
25. **Анофриев, В.А.** К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности / В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264.
26. **Шишулин, А.В.** Полимерные растворы в порах деформируемых матриц: фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев// Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 358-364. DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48917.292-19.
27. **Shirinyan, A.** Two-phase equilibrium states in individual Cu-Ninanoparticles: size, depletion and hysteresis effects / A. Shirinyan // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 1811-1820. DOI:10.3762/bjnano.6.185**.**
28. **Shirinyan, A.** Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // Journal of Materials Science. – 2018. – V. 53. – I. 4. – P. 2859-2879. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y.
29. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.V. Shishulina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
30. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на фазовые равновесия при твердофазном расслаивании в наночастицах бинарных сплавов (на примере системы W-Cr) / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299.
31. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2023. – V. 20. – I. 4(46). – P. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.

32. **Shishulin, A.V.**On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
33. **Федосеев, В.Б.** О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин// Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 39-45. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50270.159-20.
34. **Федосеев, В.Б.** Поправка к статье «О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы» / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин// Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – Вып. 4. – С. 643-644. DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52255.pravka.
35. **Федосеева, Е.Н.** Взаимодействие хитозана и бензойной кислоты в растворах и пленках / Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев // Высокомолекулярные соединения. СерияА. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 1900-1907.
36. **Li, J.** An improved box-counting method for image fractal dimension estimation / J. Li, Q. Du, C. Sun // Pattern Recognition. – 2009. – V. 42. – I. 11. – P. 4260-4269. DOI: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.

References

1. *Thermoelectric handbook: macro to nano*, ed. by D.M. Rowe. Boca Raton, CRC Press, 2006, 1014 p. DOI: 10.1201/9781420038903.
2. d'Angelo M., Galassi C., Lecis N. Thermoelectric materials and applications: a review, *Energies*, 2023, vol. 16, issue 17, art. no. 6409, 50 p. DOI: 10.3390/en16176409.
3. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance, *Springer Proceedings in Complexity*, ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis, Cham, Springer, 2022, pp. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
4. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2022, vol. 19, issue 3(41), pp. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
5. Basu R., Singh A. High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review, *Materials Today Proceedings*, 2021, vol. 21, art no. 100468, 26 p. DOI: 10.1016/j.mtphys.2021.100468.
6. Dorokhin M.V., Demina P.B., Erofeeva I.V. et al. In-situ doping of thermoelectric materials based on Si-Ge solid solutions during their synthesis by the spark plasma sintering techniques, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 9, pp. 1158-1163. DOI: 10.1134/S1063782619090045.
7. Dorokhin M.V., Boldin M.S., Uskova E.A. et al. Formation of a fine-grained Si_{1-x}–Ge_x thermoelectric by spark plasma sintering, *Technical Physics*, 2021, vol. 67, issue 15, pp. 2402-2409. DOI: 10.21883/TP.2022.15.55267.152-21.
8. Körner C., Attar E., Heinl P. Mesoscopic simulation of selective beam melting processes, *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, vol. 211, issue 6, pp. 987-987. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.12.016.
9. Wu Y., Sun K., Yu S., Zuo L. Modeling the selective laser melting-based additive manufacturing of thermoelectric powders, *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 37, art. no. 101666, 37 p. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101666.
10. Olesinski R.W., Abbaschian J. The Ge-Si (germanium-silicon) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, issue 2, pp. 180-183.DOI: 10.1007/BF02868957.
11. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. O vlijanii vneshnej sredy na fazovyje ravnovesiya v sisteme malogo ob'ema na primere raspada tverdogo rastvora Bi-Sb [Environment-dependent phase equilibria in a small-volume system in the case of the decomposition of Bi-Sb solid solutions], *Butlerovskiye soobscheniya [Butlerov Communications]*, 2017, vol. 51, issue 7, pp. 31-37 (In Russian).
12. ShishulinA.V., Fedoseev V.B. Effect of initial composition on the liquid-solid phase transition in Cr-W alloy nanoparticles, *Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, issue 1, pp. 14-18. DOI: 10.1134/S0020168519010138.
13. Shishulin A.V. *Termodinamicheskie zakonomernosti vliyaniya na fazovye ravnovesiya sostava i morfologii granits razdela malykh ob"emov binarnykh organicheskikh rasslaivayushchikhsya system* [How do the composition of a binary organic phase-separating system and the morphology of its interface boundaries influence on the phase equilibria: a thermodynamical analysis], Cand. chem. sci. diss.: 1.4.4. Nizhny Novgorod, N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2023, 126 p. (In Russian).
14. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In

Russian).
15. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371 (In Russian).
16. Magomedov M.N. Change in the thermodynamic properties of a Si-Ge solid solution at a decrease of the nanocrystal size, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 11, pp. 2145-2154. DOI: 10.1134/S1063783419110210.
17. Samsonov V.M., Demenkov D.E., Karacharov V.I., Bembel' A.G. Fluctuation approach to the problem of thermodynamics' applicability to nanoparticles, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2011, vol. 75, issue 8, pp. 1073-1077. DOI: 10.3103/S106287381108034X.
18. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. Melting behavior of fractal-shaped nanoparticles (the example of Si-Ge system), *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 9, pp. 1343-1349. DOI: 10.1134/S1063784219090172.
19. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesij v nanochastitsakh sistemy Si_x-Ge_{1-x} [Several peculiarities of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the Si_x-Ge_{1-x} system], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructure i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268 (In Russian).
20. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on Si_x-Ge_{1-x} alloys), *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 4(38), pp. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
21. Bajaj S., Haverty M.G., Arróyave R. et al. Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, issue 24, pp. 9868-9877. DOI: 10.1039/C5NR01535A.
22. Bonham B., Guisbiers G. Thermal stability and optical properties of Si-Ge nanoparticles, *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, issue 24, art. no. 245702, 26 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aa726b.
23. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovensnyj fazovyj sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdosplava W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubility in fractal nanoparticles of the W-Cr heavy pseudo-alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructure i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380 (in Russian).
24. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskikh plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State Unibersity Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
25. Anofriev V.A., Nizenko A.V., Ivanov D.V., Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu. K problem avtomatizatsii protsessa opredeleniya fraktal'noj razmernosti [To the problem of automation of the process of determination of the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264. (In Russian).
26. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Stratifying polymer solutions in microsized pores: phase transitions induced by deformation of a porous material, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 3, pp. 340-346. DOI: 10.1134/S1063784220030238.
27. Shirinyan A. Two-phase equilibrium states in individual Cu-Ninanoparticles: size, depletion and hysteresis effects, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, vol. 6, pp. 1811-1820. DOI: 10.3762/bjnano.6.185.
28. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision, *Journal of Materials Science*, 2018, vol. 53, issue 4, pp. 2859-2879. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y.
29. Shishulin A.V., Shishulina A.V. One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol. 95, issue 6, pp. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
30. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Vliyanie iskhodnogo sostava na fazovye ravnovesiya pri tverdofaznom rasslaivanii v nanochastitsakh binarnykh splavov (na primere sistemy W-Cr) [Influence of the initial composition on the phase equilibria in the case of the solid phase separation in binary alloy nanoparticles (exemplifying on the W-Cr system)], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical*

and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299 (In Russian).
31. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2023, vol. 20, issue 4(46), pp. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.
32. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 278, pp. 363-367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
33. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. On the size distribution of dispersed fractal particles, *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 34-40. DOI: 10.1134/S1063784221010072.
34. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. Corrigendum to paper «On the size distribution of dispersed fractal particles», *Technical Physics*, 2022, vol. 67, issue 4, pp. 643-644. DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52255.pravka.
35. Fedoseeva E.N., Fedoseev V.B. Interaction of chitosan with benzoic acid in solution and films, *Polymer Science. Series A,* 2011, vol. 53, issue 11, pp. 1040-1046. DOI: 10.1134/S0965545X1110004X.
36. Li J., Du Q., Sun C. An improved box-counting method for image fractal dimension estimation, *Pattern Recognition*, 2009, vol. 42, issue 11, pp. 4260-4269. DOI: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.

Short communication

Peculiarities of «liquid – solid» phase equilibria in Si_x-Ge_{1-x} nanoparticles for various mutual arrangements of phases

A.V. Shishulin[1,2], A.V. Shishulina[3], A.V. Kuptsov[3]
[1]*Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, Moscow, Russia*
[2]*Pleiades Publ. Ltd, Moscow, Russia*
[3]*R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437

Abstract: The application of 3D nanocrystalline materials obtained using the liquid-phase and solid-phase powder metallurgy technologies is one of the basic approaches to designing high-efficiency and low-cost thermoelectric energy converters. Nanostructured alloys of the Si_x–Ge_{1-x} system represent one of the most efficient high-temperature thermoelectric materials. Features of the equilibrium phase composition of Si_x–Ge_{1-x} nanoparticles with a core-shell structure and various fractions of *Si* have been simulated using the thermodynamic approach in the interval between the liquidus and solidus temperatures. It has been demonstrated that the temperature dependences of the equilibrium phase composition of co-existing liquid and solid phases in the heterogeneous region significantly depend on the mutual arrangement of these phases in the core-shell structure. The results are accompanied by analysis of the initial composition effect which consists in the fact that not only the volume fractions of co-existing phases but also their composition depend on the *Si* fraction of the parent particle. The «hysteresis effect» has been shown. A thermodynamic interpretation of the obtained results has also been given based on three mechanisms of reducing the free energy of the system.
Keywords: nanoparticles, solid solutions, chemical thermodynamics, liquidus, solidus, core-shell structure, germanium, silicon.

Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., старший преподаватель, ФГБОУ ВО «Российская Академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации»; технический редактор, Pleiades Publ. Ltd.
Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».
Купцов Алексей Владимирович – студент магистратуры 1 года обучения, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».

Alexander V. Shishulin – Ph. D., Senior Lecturer, Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration; Technical Editor, Pleiades Publ. Ltd.
Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University
Alexey V. Kuptsov – 1st year graduate student, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

Поступила в редакцию/received: 20.08.2024; после рецензирования/revised: 19.09.2024; принята/accepted 22.09.2024.

3. ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544.022; 546.05 *Оригинальная статья*

Квантово-химический расчёт соединения магния(II) с триптофаном: синтез, строение, свойства

Д.В. Беспалов, О.А. Голованова
ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
644077, Россия, Омская область, Омск, пр. Мира, 55а
d.v.bespalov@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.448

Аннотация: Выполнен синтез соединения магния с триптофаном. Определено соотношение магния и аминокислоты в полученном соединении комплексонометрическим титрованием и формольным титрованием по методу Серенсена. Приведены инфракрасные спектры синтезированного соединения, измеренного в диапазоне 500-4000 $см^{-1}$. Соединение анализировали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для полученных соединений рассчитаны объём и параметры элементарной ячейки методом дихотомии, межплоскостные расстояния, средний размер частиц по методу Селякова – Шеррера, индексы Миллера. Построены модель соединения триптофаната магния используя квантово-химические методы: Хартри-Фока и функционала плотности (*B3LYP*) в базисе 6-31*G*(*d*,*p*). Минимизирована энергия, рассчитаны частоты нормальных колебаний инфракрасного спектра модели исследуемого соединения. Проанализированы расчетные и экспериментальные инфракрасные спектры исследуемого соединения. Полученные данные вносят вклад в развитие науки о комплексных соединениях, совершенствование методов синтеза соединений заданного состава. Возможность дальнейшего использовать подобные соединения в качестве лекарственных препаратов.

Ключевые слова: синтез, аминокислоты, комплексы магния, триптофан, метод функционала плотности, молекулярное моделирование.

1. Введение

Известно, что для поддержания нормального гомеостаза и метаболизма организма человека необходимо поддержание определённой концентрации ионов магния, так как от этого зависит функционирование практически всех тканей и клеток [1, 2]. Аминокислоты (АК) – также выполняют множественные функции по всему организму, такие как строительная регулятивная и множество других [3]. Следовательно, пересечение магния и АК в тканях и клетках человеческого организма неизбежно, высока вероятность их взаимодействия с образованием комплексов, которые имеют различную устойчивость, из-за чего может меняться скорость обменных процессов, что может быть причиной различных заболеваний, вероятное образования зародышевых наноструктур и как следствие патологическое минералообразование [4, 5].

Триптофан в организме человека выполняет роль регуляции синтеза белка, является предшественником множества биологически активных

© Д.В. Беспалов, О.А. Голованова, 2024

соединений, таких как серотонин, меланин и другие [6]. Данные о строении и свойствах соединений магния с триптофаном разнятся и нуждаются в уточнении. В настоящее время единой теории с доказательной базой для объяснения различного взаимодействия ионов магния с аминокислотами не существует.

Используя систематический подход к изучению соединений магния с АК, возможно получить больше информации об свойствах их кристаллической фазы. Использование расчетных квантово-химических моделей для анализа изолированных молекул играет важную роль в развитии фундаментальных знаний о комплексных соединениях и может быть применено в биохимических исследованиях, таких как направленный синтез лекарственных препаратов.

2. Экспериментальная часть

Ранее в работах [7] был предложен метод синтеза подобных соединений, который был взят за основу в данной работе. 20 мл дистиллированной воды, pH который был заранее доведён электролизом на графических электродах до значение равного 8. В этом растворе растворяли навеску АК ($m(Trp) = 0{,}3064$ г). Затем добавляли навеску $m(MgCl_2 \cdot 6H_2O) = 0{,}3048$ г. Происходит основная реакция при комнатной температуре с активацией механизма внутриконъюгированного основания. Через 3 дня образовался осадок, его промыли небольшим объёмом холодной воды, и сушили для удаления лишней влаги.

Для определения Mg^{2+} в соединении использовали комплексонометрическое титрование. Осадок растворяли в заранее определённом объёме воды. Отбирали аликвоту 10 мл, добавляли 15 мл аммиачного буфера и индикатор эриохром чёрный Т. Титровали стандартным раствором трилона Б (0,01 н) до перехода вино-красной окраски в синюю.

Формольное титрование по методу Серенсена было использовано для определения содержание АК в полученном соединении. Точную массу исследуемого соединения растворяли в 20 мл дистиллированной воды, pH раствора доводили до 7, для этого использовали 0,1 М раствор $NaOH$. Затем прибавляли 20 мл 35 %-го раствора формальдегида. К полученному раствору добавляли индикатор фенолфталеин и титровали 0,1 М раствором $NaOH$ пока не появится слабо-розовое окрашивание.

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии применён для определения группового состава с возможностью соотнесения экспериментальных данных с расчётными. С помощью порошковой инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье получены ИК спектры исследуемого образца. Прибор спектрофотометр ФСМ 2202. Образцы

измельчали в порошок, затем смешивали с KBr и прессовали в германиевой кювете. Диапазон регистрации спектров от 500 до 4000 $см^{-1}$ с разрешающей способностью 1 $см^{-1}$.

Квантово-химическое моделирование исследуемого соединения осуществлялось с помощью пакета программ GAMESS (US) [8]. Для расчёта были выбраны метод Хартри-Фока (HF – Hartree-Fock method) и метод функционала плотности (DFT – density functional theory) с использованием функционала $B3LYP$ в базисе 6-31$G(d,p)$. Для учёта влияния конденсированной фазы на физико-химические свойства исследованного соединения использовали модель поляризованного континуума (PCM) [9]. Построена модель соединения магния с АК, минимизирована энергия, рассчитаны частоты нормальных мод для метода ИК спектроскопии.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) измельченного в порошок образца проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с помощью метода Дебая-Шеррера были взяты дифрактограммы в диапазоне углов 2θ 4° – 80°. Измерение проводилось с шагом: 0,050°. Время шага: 576 с. Анод: Cu (1,541874Å). Генератор кВ: 40 кВ. Генератор мА: 40 мА. Обработка данных осуществлялась при помощи следующих программ: OriginPro 2021, QualX2.0, Excel. Использовались открытые базы данных РФА спектров Crystallography Open Database [10]. Расчёт параметров элементарной ячейки происходил с помощью пакета программ FullProf Suite методом дихотомии [11]. Расчёт размера частиц был осуществлён по уравнению Селякова – Шеррера(1):

$$D = 0{,}1 \cdot k\lambda / (w \cdot \cos\theta), \quad (1)$$

где D – размер области когерентного рассеяния, может быть числено равным размеру кристалла, нм; k – постоянная Шеррера (приняли равной 1); λ – длина волны рентгеновского излучение (1,541784 Å); θ – угол дифракции, рад; w – полная ширина на полувысоте, рад.

3. Результаты и обсуждения

Титриметрические исследования синтезированного соединения показали, что мольное соотношение металл:АК в триптофанате магния относится как 1:2 (результаты представлены в Таблице 1).

Таблица 1. Результаты определение молярного соотношения ионов магния (II) и АК в синтезированных соединениях.

Определение количества ионов магния (II)			Определение количества аминокислот	
Соединение	C_H (трилон Б), моль-экв/л	$n(Mg^{2+})$, моль	$C_M(NaOH)$, моль/л	n (АК), моль
$Mg^{2+} - Trp$	0,01	0,0010	0,1	0,0021

Методом ИК спектроскопии установлено, что синтезированное

соединение отличается от *L*-триптофана и является комплексным соединением магния с триптофаном, определены и проанализированы пики функциональных групп. На рис. 1 приведён график экспериментального ИК спектра и спектр *L*-триптофана.

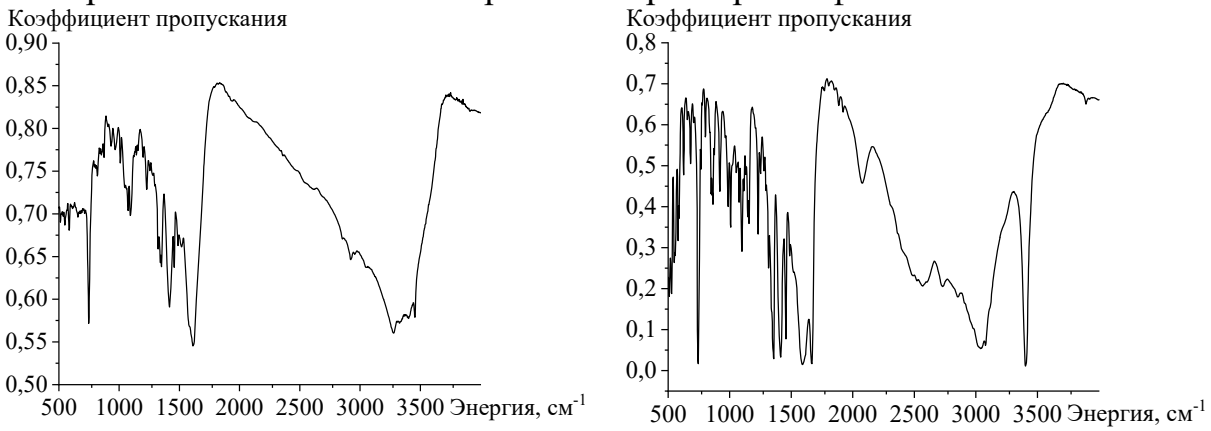


Рис. 1. Экспериментальные ИК спектры: а – триптофанат магния, б – *L*-триптофан.

Появление новых полос на спектре исследуемого соединения в области в области 3500-3000 см$^{-1}$ свидетельствует о взаимодействии аминогруппы с чем либо, вероятней всего с магнием. Смешение полосы с 1668 см$^{-1}$ до 1613 см$^{-1}$ на спектре полученного соединения, говорит о взаимодействии карбоксильной группы с Mg^{2+}. Смешение полос в области 1500-500 см$^{-1}$ исследуемого соединения относительно полос на спектре триптофана, говорит о том, что полученное соединение отлично от АК. Следовательно, выдвинуто предположение, что исследуемое соединение является комплексным соединением магния с триптофаном.

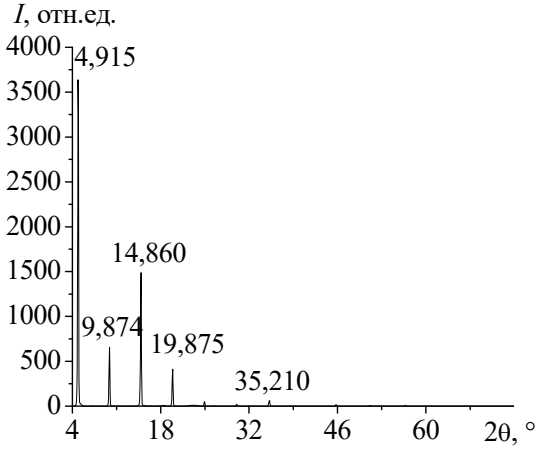


Рис. 2. РФА триптофаната магния.

Используя метод рентгенофазового анализа, произведено сравнение дифрактограммы осадка с карточками предполагаемых соединений, которые могли образоваться, используя базу данных Crystallography Open Database [10]. Совпадений не было найдено, в том числе с карточкой триптофана. Анализ дифрактограммы исследуемого соединения

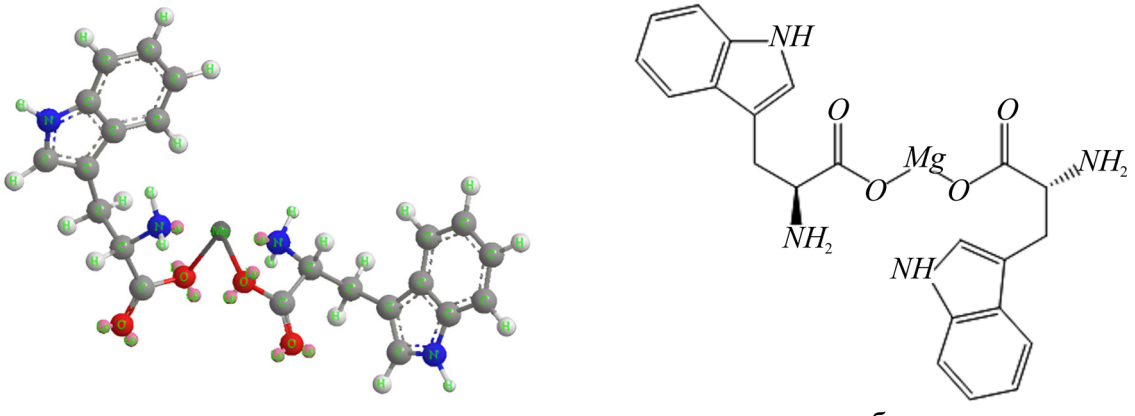
(см. рис. 2) показал наличие интенсивного пика 2θ =4,915° указывает на наличие органической составляющей.

Описана дифрактограмма (см. Таблицу 2) и рассчитаны объём, межплоскостные расстояния, средний размер частиц, параметры элементарной ячейки: гексагональная сингония, $A = B = 4{,}1966$Å, $C = 17{,}8117$ Å, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$, $V = 271{,}67$Å^3.

Таблица 2. Параметры РФА спектра исследуемого соединения.

2θ, °	d, Å	I, отн. ед	I, %	w, °	D, нм	Индексы Миллера		
						H	K	L
4,915	18,001	1000	100	0,302	29,2794	0	0	1
9,874	8,942	180,628	18,063	0,352	25,1910	0	0	2
14,860	5,956	408,636	40,864	0,302	29,5004	0	0	3
19,875	4,460	113,133	11,313	0,352	25,4803	0	0	4
24,929	3,570	13,708	1,371	0,352	25,7027	1	0	1
30,031	2,971	5,651	0,565	0,352	25,9857	0	0	6
35,210	2,546	16,772	1,677	0,352	26,3319	1	0	5
45,790	1,980	4,230	0,423	0,352	27,2435	1	1	3
51,214	1,782	2,118	0,212	0,352	27,8316	2	0	2
56,750	1,621	2,743	0,274	0,352	28,5245	1	1	7

Построена модель триптофаната магния, минимизирована энергия изолированной молекулы, она равна -1562,233 Хартри ($-6{,}811 \cdot 10^{-15}$ Дж). На рис. 2 приведено строение исследуемого соединения.



а б

Рис. 3. Строение исследуемых соединений: а – 3D модель триптофаната магния, б – структурная формула триптофаната магния.

В Таблице 3 приведены рассчитанные термодинамические характеристики модели триптофаната магния при температуре 298,15 K.

В предыдущих работах [12] были рассмотрены частоты гармонических колебаний ИК спектров подобных соединений. Сравнение частот ИК спектров в зависимости от метода расчёта и экспериментальные данные представлены в Таблице 4. При расчёте ИК спектров учитывался масштабный коэффициент частот колебаний, который учитывает особенности расчёта ИК спектров различными методами, взят из открытой

базы данных Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase (CCCBDB) [13]. Для метода DFT в функционале B3LYP базиса 6-31 $G(d,p)$ он равен 0,961, для метода HF того же базиса равен 0,903.

Таблица 3. Расчетные характеристики модели триптофаната магния при T = 298,15 К.

Параметры	Значение DFT 6-31 $G(d,p)$	Значение HF 6-31 $G(d,p)$
Модель 1:2	$Mg^{2+} - Trp$	
Энтальпия H, ккал/моль	271,824	298,829
Энтропия S, кал/моль К	144,146	143,552
Свободная энергия Гиббса, ккал/моль	228,847	256,029
Внутренняя энергия U, ккал/моль	271,231	298,236

Таблица 4. Расчётные и экспериментальные частоты колебаний ИК спектров молекулы триптофаната магния.

ν_{exp}, см$^{-1}$	ν_{DFT}, см$^{-1}$	ν_{HF}, см$^{-1}$	ν_{exp}, см$^{-1}$	ν_{DFT}, см$^{-1}$	ν_{HF}, см$^{-1}$
488	484	486	1229	1224	1226
513	510	519	1255	1256	1251
549	539	552	1280	1287	1279
586	588	586	1324	1326	1316
658	655	643	1342	1343	1342
714	711	717	1351	1361	1367
748	751	746	1417	1416	1424
820	820	821	1457	1460	1470
841	843	837	1489	1494	1492
853	848	855	1518	1518	1518
875	875	881	1613	1623	1613
933	933	935	2619	2637	2616
966	970	965	2853	2853	2881
1009	1010	1012	2923	2931	2982
1048	1053	1049	3057	3050	3136
1074	1074	1072	3277	3140	3253
1094	1094	1098	3328	3309	3381
1143	1143	1133	3402	3410	3413
1157	1160	1172	3454	3451	3531
1199	1194	1209			

Исходя из анализа данных расчётных спектров видно, что метод функционала плотности наиболее приближен к экспериментальным значениям, метод HF имеет большую погрешность в области 3500-3000 см$^{-1}$. Можно сделать вывод, что исследуемое соединение структурно совпадает с предложенной моделью.

4. Заключение

Получено и исследовано соедините магния с триптофаном в мольном соотношении $Mg:Trp$ 1 к 2. Описана РФА дифракторгамма, посчитаны параметры элементарной ячейки, определена сингония, индексы Миллера,

рассчитан средний размер частиц. С помощью методов ИК спектроскопии показано образование связей магния с триптофаном, расчётные ИК спектры подтверждают предложенную структуру исследуемого соединения, так же методами квантово-химического расчёта подсчитанные некоторые термодинамические характеристики. Метод функционала плотности в базисе 6-31$G(d,p)$ показывает результаты, наиболее приближенные к экспериментальным данным. Данные исследования могут найти применение в медицине, как шаг к пониманию механизма комплексообразования, в организме человека, изучение причины начала патогенного минералобразования, образования зародышевых наноструктур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2023).

Библиографический список:

1. **Senni, K.** Magnesium and connective tissue / K. Senni, A. Foucault-Bertaud, G. Godeau // Magnesium Research. – 2003. – V. 16. – I. 1. – P. 70-74.
2. **Юдина, Н.В.** Обеспеченность ионами калия и магния — фундаментальное условие для поддержания нормального артериального давления / Н.В. Юдина, И.Ю. Торшин, О.А. Громова, Е.Ю. Егорова, А.Т. Быков // Кардиология. – 2016. – Т. 56. – № 10. – С. 80-89. DOI: 10.18565/cardio.2016.10.80-89.
3. **Waheed, E.J.** Biological activities of amino acid derivatives and their complexes a review / E.J. Waheed, S. Obaid, A.A.S. Al-Hamdani // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2019. – V. 10. – I. 2. – P. 1624-1641.
4. **Янковская, Л.В.** Риск развития и возможности коррекции ряда заболеваний при дефиците микроэлементов: акцент на магний и калий / Л.В. Янковская // Международные обзоры: клиническая практика и здоровье. – 2015 – № 6 (18). – С. 23-36.
5. **Шилов, А.М.** Дефицит магния и сердечно-сосудистые заболевания: патофизиология и лечение в условиях первичного звена здравоохранения / А.М. Шилов, А.О. Осия // Русский Медицинский Журнал. – 2014. – Т. 22. – № 2. – С. 156-161.
6. **Шейбак, В.М.** Триптофан: ключевой метаболит гомеостаза и регулятор функций организма / В.М. Шейбак, А.Ю. Павлюковец // Гепатология и гастроэнтерология. – 2021. –Т. 5. – № 2. – С. 143-149. DOI: 10.25298/2616-5546-2021-5-2-143-149.
7. **Беспалов, Д.В.** Синтез комплексных соединений ионов кальция(II) с аминокислотами / О.А. Голованова // Бутлеровские сообщения. – 2021. –Т. 65. – № 1. – С. 15-22. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-65-1-15.
8. **Schmidt, M.W.** General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. // Journal of Computational Chemistry. – 1993. –V. 14. – I. 11. – P. 1347-1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
9. **Витковская, Н.М.** Исследование механизма миграции двойной связи в производных пропена с учетом эффектов сольвации по данным неэмпирических квантовохимических расчетов / Н.М. Витковская // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2003. – № 2 (14). – С. 40-45.
10. **Gražulis, S.** Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys et al. // Nucleic Acids Research. – 2012. – V. 40. – I. D1. – P. D420-D427. DOI: 10.1093/nar/gkr900.
11. **Boultif, A.** Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boultif, D. Louër // Journal of Applied Crystallography. – 2004. –V. 37. – I. 5. – P. 724-731. DOI: 10.1107/S0021889804014876.
12. **Bespalov, D.V.** Magnesium glycinate and tyrosinate: structure calculations and IR spectra by the DFT method / D.V. Bespalov, O.A. Golovanova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – V. 98. – I. 7. – P. 1380-1387. DOI: 10.1134/S0036024424700377.
13. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database – NIST Standard Reference Database Number 101. – Режим доступа: www.url: http://cccbdb.nist.gov/. – 22.05.2024.

References:

1. Senni K., Foucault-Bertaud A., Godeau G. Magnesium and connective tissue, *Magnesium Research*, 2003, vol. 16, issue 1, pp. 70-74.
2. Yudina N.V., Torshin I.Yu., Gromova O.A., Egorova E.Yu., A.T. Bykov Obespechennost' ionami kaliya i magniya — fundamental'noe uslovie dlya podderzhaniya normal'nogo arterial'nogo davleniya [Availability of potassium and magnesium ions is a fundamental condition for maintenance of normal arterial pressure], *Kardiologiia [Cardiology]*, 2016, vol. 56. – no. 10, pp. 80-89. DOI: 10.18565/cardio.2016.10.80-89. (In Russian).
3. Waheed E.J., Obaid E.J., Al-Hamdani A.A.S. Biological activities of amino acid derivatives and their complexes a review, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences,* 2019, vol. 10, issue 2. pp. 1624-1641.
4. Yankouskaya L.V. Risk razvitiya i vozmozhnosti korrektsii ryada zabolevanij pri defitsite mikroelementov: aktsent na magnij i kalij [Risk of development and possibility of correction of a number of diseases with a deficit of microelements: focus on magnesium and potassium], Mezhdunarodnye obzory: klinicheskaya praktika i zdorov'e [International reviews: clinical practice and health], 2015, no. 6 (18), pp. 23-36. (In Russian).
5. Shilov A.M., Osiya A.O. Defitsit magniya i serdechno-sosudistye zabolevaniya: patofiziologiya i lechenie v usloviyakh pervichnogo zvena zdravookhraneniya [Magnesium deficiency and cardiovascular disease: pathophysiology and treatment in primary care settings], *Russkij Meditsinskij Zhurnal [Russian Medical Journal]*, 2014, vol. 22, no. 2, pp. 156-161. (In Russian).
6. Sheibak V.M.1, Pauliukavets A.Yu. Triptofan: klyuchevoj metabolit gomeostaza i regulyator funktsij organizma [Tryptophan: a key metabolite of homeostasis and a regulator of body functions], *Gepatologiya i gastroenterologiya [Hepatology and gastroenterology]*, 2021, vol. 5, no. 2, pp. 143-149. DOI: 10.25298/2616-5546-2021-5-2-143-149. (In Russian).
7. Bespalov D.V., Golovanova O.A. Sintez kompleksnykh soedinenij ionov kal'tsiya(II) s aminokislotami [Synthesis of complex compounds of calcium(II) ions with amino acids], *Butlerovskie soobshcheniya [Butlerov Communications]*, 2021, vol. 65, no. 1, pp.15-22. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-65-1-15. (In Russian).
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system, *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11. pp. 1347-1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
9. Vitkovskaya N.M. Issledovanie mekhanizma migratsii dvojnoj svyazi v proizvodnykh propena s uchetom effektov sol'vatsii po dannym neempiricheskikh kvantovokhimicheskikh raschetov [Study of the mechanism of double bond migration in propene derivatives taking into account solvation effects according to ab initio quantum chemical calculations], *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Irkutsk State Technical University]*, 2003, no. 2 (14), pp. 40-45. (In Russian).
10. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., et al. Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, *Nucleic Acids Research,* 2012, vol. 40, issue D1, pp. D420-D427. DOI: 10.1093/nar/gkr900.
11. Boultif A., Louër D. Powder pattern indexing with the dichotomy method, *Journal of Applied Crystallography*, 2004, vol. 37, issue 5, pp. 724-731. DOI: 10.1107/S0021889804014876.
12. Bespalov D.V., Golovanova O.A. Magnesium glycinate and tyrosinate: structure calculations and IR Spectra by the DFT method, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2024, vol. 98, no. 7, pp. 1380-1387. DOI: 10.1134/S0036024424700377.
13. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. Available at: http://cccbdb.nist.gov/ (accessed 22.05.2024).

Original paper

Quantum-chemical calculation of magnesium(II) compound with tryptophan: synthesis, structure, properties

D.V. Bespalov, O.A. Golovanova

Omsk State University named after F.M. Dostoevsky, Omsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.448

Abstract: The synthesis of magnesium compound with tryptophan was carried out. The ratio of magnesium and amino acid in the obtained compound was determined by complexometric titration and formol titration according to the Serensen method. The infrared spectra of the synthesized compound measured in the range of 500-4000 cm^{-1} are presented. The compound was analyzed by X-ray diffraction method. The diffractograms of the investigated compound are presented. The volume

and unit cell parameters by dichotomy method, interplanar distances, average particle size by Selyakov-Scherrer method, Miller indices were calculated for the obtained compounds. A model of magnesium tryptophanate compound was constructed using quantum-chemical methods: Hartree-Fock and density functional (*B3LYP*) in the 6-31*G*(*d*,*p*) basis. The energy minimized, the normal vibrational frequencies of the infrared spectrum of the model infrared spectrum of the investigated compound were calculated. The calculated and experimental infrared spectra of the investigated compound were analyzed. The obtained data contribute to the development of the science of complex compounds, improvement of methods of synthesis of compounds of a given composition. The possibility of further use of such compounds as drugs is also discussed.
Keywords: synthesis, amino acids, magnesium complexes, tryptophan, density functional method, molecular simulation.

Беспалов Дмитрий Вячеславович – преподаватель кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
Голованова Ольга Александровна – д.г.-м.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский Государственный Университет имени Ф.М. Достоевского»

Dmitry V. Bespalov – Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, Dostoevsky Omsk State University named after F.M. Dostoevsky
Olga A. Golovanova – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Omsk State University named after F.M. Dostoevsky

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 20.09.2024; принята/accepted 26.09.2024.

УДК 538.911 *Оригинальная статья*

Определение размерной границы устойчивости ГЦК фазы наночастиц серебра

Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, А.А. Череповская
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»
655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, просп. Ленина, 90
ygafner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.457

Аннотация: Основной задачей проведенного исследования являлось нахождение размерной границы, при которой нанокластеры серебра, обладающие различной начальной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала. Для этого в работе были изучены данные высокоразрешающей электронной микроскопии исходных и отожженных наночастиц серебра, сформированных на углеродной подложке вакуумно-термическим испарением. Установлено, что в результате отжига число малых наночастиц (D<3,5 нм) уменьшается приблизительно в 2 раза, а доля наночастиц с икосаэдрической и декаэдрической огранками растет примерно в 1,5 раза. Для оценки полученных результатов методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи было произведено дополнительное исследование границ устойчивости структурных модификаций нанокластеров серебра аналогичных диаметров (D=2-10 нм) с целью определения размерной границы возможного термически индуцированного структурного перехода от исходной аморфной морфологии к ГЦК фазе. Полученные данные сравнивались с результатами для наночастиц Ag с начальным ГЦК строением. Было показано, что размерной границе, при которой нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на ГЦК структуру, соответствует диаметр частиц 8-10 нм.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

1. Введение

Рассмотрим некоторые особенности применения металлических наночастиц в плазмонике. Хотя существует множество разновидностей плазмонных металлических наноструктур, все они могут быть разделены на две основные группы по отношению к плазмонному эффекту, который они в основном поддерживают. Это или локализованные поверхностные плазмоны (LSP – local surface plasmon), или распространяющиеся поверхностные плазмоны (PSP – propagating surface plasmon). В LSP переменное электрическое поле, связанное со световой волной, оказывает силовое воздействие на газ электронов в зоне проводимости металла, заставляя их совместно колебаться. При определенной частоте возбуждения эти колебания попадают в резонанс с частотой падающего света, что приводит к сильному колебанию поверхностных электронов, широко известному как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR – localized surface plasmon resonance) и именно данный случай является характерным для нанокластеров [1]. В результате LSPR

© Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, А.А. Череповская, 2024

наночастицы могут излучать длины волн определенного цвета в видимой области электромагнитного спектра.

Традиционными материалами для плазмонных приложений являются Ag, Au и Cu, хотя используются также Li и Al. Однако на массивах наночастиц Cu усиление сигнала в целом оказалось значительно ниже, что может быть связано с быстрым окислением нанокластеров меди. Имеются сообщения, что окисление Cu до CuO или Cu_2O приводит к деградации плазмонных свойств [2], по всей видимости, похожие проблемы имеются и у наночастиц Al. Поскольку в последнее время на основе химических методов удалось добиться устойчивого синтеза широкого спектра наноструктур только для Au и Ag, то именно эти химические элементы и являются наиболее перспективными для использования в плазмонике материалами.

Другим важным аспектом применения того или иного металла в плазмонных приложениях является его стоимость, и здесь серебро имеет явное преимущество. Кроме этого очень важным является легкость, с которой плазмонные материалы могут быть подготовленные в виде наночастиц с контролируемым размером и формой. Но самое главное достоинство Ag состоит в том, что именно нанокластеры данного металла дают наибольшее усиление сигнала при использовании света в диапазоне от синего до ультрафиолетового [2].

При этом стало ясно, что именно симметрия наночастиц может значительно влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны, так как без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет несущественным. Таким образом, на основе контроля размера, формы и внутреннего строения наночастиц, светом можно эффективно управлять с беспрецедентной точностью и поэтому определение морфологии отдельных наночастиц серебра представляет большой интерес для исследования их возможного оптического отклика.

2. Экспериментальная процедура

Подробную информацию о структуре отдельной наночастицы можно получить с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВПЭМ). Метод ВПЭМ применялся для изучения строения наночастиц серебра, сформированных вакуумно-термическим испарением [3] на поверхности тонкой пленки аморфного углерода.

Данная методика дает прекрасные результаты при анализе внутреннего строения достаточно больших наночастиц, имея ограничения при рассмотрении морфологии малых нанокластеров. Так в ходе регистрации высокоразрешающих изображений было замечено, что наночастицы размером больше 5 нм оставались стабильными при

непродолжительном воздействии на них пучком электронов. Наночастицы небольших размеров были нестабильны уже после нескольких секунд воздействия на них высокоэнергетическими электронами.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные методики не могут дать нам адекватную картину строения малых кластеров, особенно при условии термического воздействия на них, в лучшем случае нам будет доступно лишь изображение конечной стадии эволюции наночастиц. Поэтому, на наш взгляд, для подробного изучения структуры и процессов диффузионного перемещения атомов серебра под действием тепловой энергии экспериментальные результаты необходимо дополнить данными компьютерного моделирования.

Для моделирования процессов термического воздействия на Ag наночастицы методом молекулярной динамики (МД) была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием модифицированного потенциала сильной связи (TB-SMA – second moment approximation of tight-binding) с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [4].

Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

3. Результаты и обсуждение

Наночастицы серебра изучались во многих работах, как теоретического, так и экспериментального характера, перечислить которые просто не представляется возможным. В ходе проведенных исследований было найдено многообразие возможных геометрических форм, среди которых наиболее часто встречаются усеченный октаэдр, икосаэдр и декаэдр. В наших более ранних работах по данной тематике [5, 6] проводился анализ термической стабильности ряда размеров малых нанокластеров серебра диаметром до 2 нм при условии начальной ГЦК фазы. Результаты компьютерного эксперимента показали формирование у Ag нанокластеров подобия сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением. Данный результат мы считаем достаточно важным, так как симметрия частиц в явном виде влияет на величину рассеяния и поглощения световой волны.

В объёмном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решётку, но конкуренция между объёмной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию сразу нескольких различных изомеров. Одна из причин появления различных структурных модификаций заключается в очень близких значениях энергии связи, рассчитанных у разных структур. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие самого различного внутреннего строения.

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать структурой с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такая морфология дает выигрыш в поверхностной энергии. Следовательно, основной задачей было нахождение размерной границы, при которой металлический кластер изменяет свое строение с икосаэдрического на структуру, соответствующую строению объемного материала. Однако, как было найдено нами в [5, 6], такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

Анализ полученных результатов показал, что при размере Ag наночастиц более 200 атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. начальное ГЦК строение таких кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Однако для Ag наночастиц меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термически индуцированного изменения кластерной структуры, часто происходящие по разным сценариям, по всей видимости, с учетом влияния различного рода геометрических и электронных «магических» чисел.

В связи с представленными выше результатами возникают два важных вопроса: являются ли обнаруженные структурные переходы специфическим, т.е. присущим только кластерам Ag; являются ли полученные результаты артефактами, обусловленными использованием конкретного потенциала – модифицированного потенциала сильной связи или особенностями конкретной компьютерной программы.

Для ответа на первый из указанных вопросов нами было проведено моделирование малых кластеров некоторых других ГЦК металлов (Ni, Cu, Au) [7-9]. В случае никеля структурные переходы также наблюдались только для частиц содержащих менее 200 атомов. Так для кластера Ni_{201} ($D \approx 1{,}6$ нм) с ростом температуры фиксировалось обычное плавное увеличение потенциальной энергии, при этом ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности кластера.

У малых кластеров меди также происходил политипный переход из ГЦК фазы в икосаэдрическую модификацию, но при более низких температурах, по сравнению с кластерами никеля аналогичных размеров. При $N = 201$ было замечено очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры практически к температуре плавления. Анализируя изменение внутреннего строения нанокластера Cu_{201} при нагревании, было установлено, что при увеличении температуры до 750 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК структуру. Но при $T = 752$ К осуществлялся спонтанный переход к икосаэдрической фазе, которая сохраняется с последующим повышением температуры. Полное разрушение структурной конфигурации в нанокластере Cu_{201} происходило только при $T = 791$ К, т.е. в результате перехода в жидкое состояние.

В случае наночастиц золота ситуация оказалась более сложной из-за особенностей его межатомного взаимодействия. Например, для кластера Au_{201} ($D = 1{,}6$ нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии, которые соответствовали переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрическим строением.

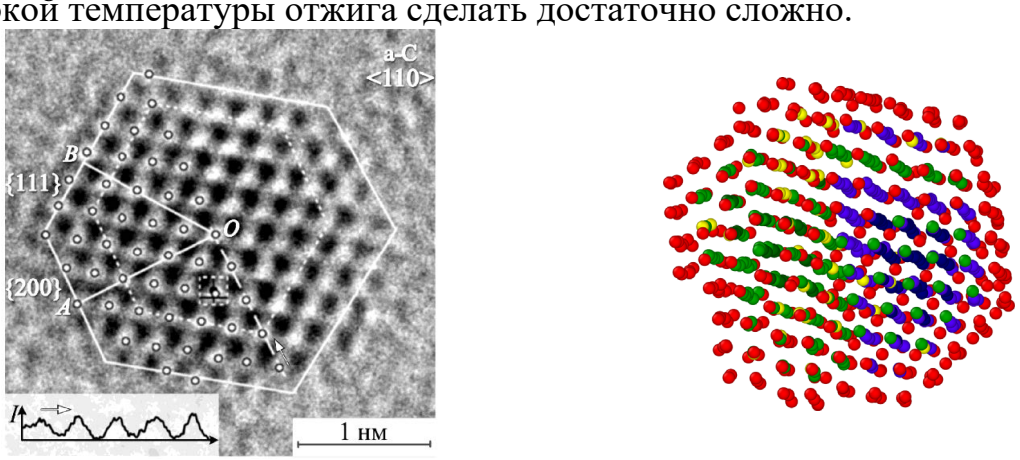
Очевидно, что существует некий критический размер, выше которого пентагональные модификации становятся менее стабильными, чем ГЦК или ГПУ конфигурации. Максимальную величину кластера, в котором возможны замеченные нами структурные переходы, можно связать с количеством поверхностных атомов. Так для кластера с $N = 135$ число поверхностных атомов составляет порядка 70%, при $N = 201$ – порядка 65%, а при $N = 369$ только 52%. Поэтому для кластеров с небольшим числом атомов в целом наиболее устойчивой может считаться структура икосаэдра, обладающая минимальной поверхностной энергией, что и позволяет объяснить структурные переходы ГЦК – икосаэдр для наночастиц диаметром менее 1,6 нм.

Для ответа на второй вопрос проводились независимые молекулярно-динамические исследования структурных превращений в леннард-джонсовских кластерах с использованием другой компьютерной программы [7]. В конечном итоге, на основании всех проведенных нами ранее опытов методами компьютерного моделирования, был сделан вывод о том, что размер металлического кластера в 200-250 атомов ($D = 2$ нм), по всей видимости, является тем естественным пределом, выше которого исходная ГЦК фаза является термически стабильной, при полном отсутствии появления пятичастичных модификаций строения (Ih и Dh).

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты по исследованию наночастиц серебра, полученные методом вакуумно-термического

испарения [3]. Анализируя полученные экспериментальные данные можно сделать два основных вывода.

Первое: значительная часть синтезированных *Ag* наночастиц диаметром $D = 2{,}0\text{-}3{,}5$ нм имела практически идеальное ГЦК строение и ярко выраженную фасетную форму. Этот результат не вызывает удивления и полностью согласуется с проведенными нами молекулярно-динамическими опытами (см. рис. 1). Кластеры большего диаметра несколько теряют ГЦК идеальность, пытаясь образовать сферу для минимизации поверхностной энергии, что при таких размерах и условии высокой температуры отжига сделать достаточно сложно.



а б

Рис. 1. ВПЭМ-изображение наночастицы серебра диаметром 3,0 нм (а) [3]; нанокластер серебра диаметром 3,0 нм, полученный при МД моделировании отжига аморфной структуры (б). Обе частицы прошли процедуру термической релаксации при $T \approx 600$ К. Цвет атомов является следствием проведенного CNA анализа [10] и имеет следующий характер: синие и зеленые атомы имеют локальное ГЦК или ГПУ окружение. Атомы желтого цвета не имеют какого-либо определенного структурного окружения, несмотря на то, что их координационное число $Z = 12$. Атомами красного цвета указаны атомы с координационным числом $Z \neq 12$.

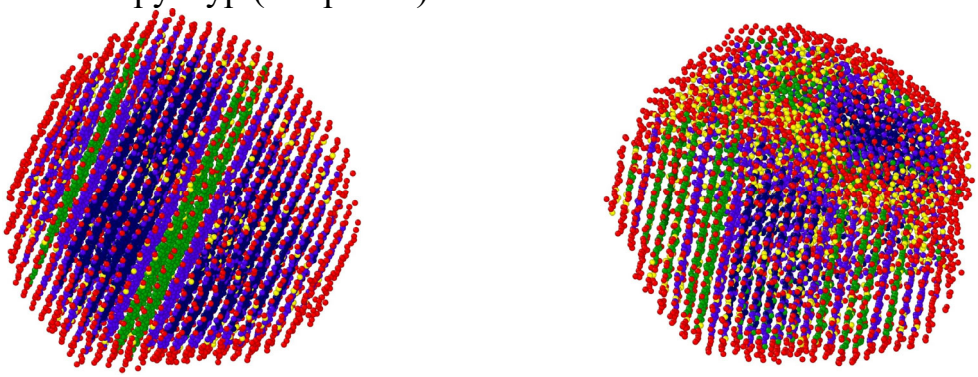
Второе: в диапазоне фиксируемых размеров ($D = 2\text{-}10$ нм) имеется большой процент наночастиц с пятичастичной симметрией, т.е. икосаэдрического и декаэдрического строения. Так в исходном состоянии примерно половина наночастиц наблюдалось именно в этом структурном состоянии. В результате отжига при $T \approx 600$ К количество *Ih* и *Dh* частиц увеличилось до 80% [3]. Исходя из указанных выше результатов, попытаемся найти методом МД моделирования размерную границу, при которой нанокластеры серебра, обладающие начальной аморфной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала.

Создание модельных нанокластеров с исходной аморфной морфологией проходило в несколько этапов. Первичные частицы были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки. Далее они были

подвергнуты ступенчатому нагреву до полного разрушения дальнего порядка в них, а затем – резкому охлаждению до температуры $T = 20$ К с целью «замораживания» разупорядоченной фазы. Дополнительно была произведена выборка для исключения остаточных зародышей кристаллической фазы в частицах. После процесса формирования массива нанокластеров серебра с первичным аморфным строением они подверглись повторной процедуре ступенчатого нагрева до температуры 1000 К.

Анализируя результаты проведенного моделирования, можно увидеть две основных тенденций. Первая связана с ожидаемым увеличение доли ГЦК/ГПУ структур с ростом размеров нанокластеров. Вторая – с параллельным уменьшением вероятности возникновения *Ih* или *Dh* конфигураций с пиком *Ih* морфологии для частиц с размерами около 3,8 нм. Рассмотрим данные тенденции более подробно.

Начнем с нанокластера Ag, содержащего 791 атом ($D \approx 3$ нм). В этом случае мы видим явную конкуренцию между *Ih* и *Dh* структурами, что в целом подтверждает тенденцию, наблюдавшуюся ранее для частиц, размером от 100 до 200 атомов [11]. Однако здесь же впервые возникает смешанное ГЦК/ГПУ строение. Говоря о нем, нужно сказать, что для исследуемого ансамбля частиц сложно получить какую-либо структуру в идеальном «чистом» виде. Исследуемые нанокластеры обычно представляют собой различного рода комбинации в форме двойникования или слоистых структур (см. рис. 2).



а б

Рис. 2. Нанокластеры серебра, полученные при МД моделировании отжига аморфной структуры при $T \approx 600$ К: а – $D \approx 6$ нм, б – $D \approx 7$ нм. Цветовое обозначение соответствует рис. 1.

При переходе к нанокластеру, содержащему 1553 атома ($D \approx$ 3,8 нм) наблюдается резкий скачок доли *Ih* конфигураций. Для следующего ансамбля частиц, состоящих из 3055 атомов ($D \approx 4{,}8$ нм) доля ГЦК/ГПУ структур составляет уже 50%, конкурируя с *Dh* конфигурацией. При этом *Dh* частицы относительно крупного размера ($D \approx 6$ нм) характеризуются достаточно «правильным» строением, в то время как ГЦК/ГПУ структуры

аналогичного размера могут обладать наличием вкраплений аморфной фазы или двойниковых границ (см. рис. 3).

При достижении нанокластерами размеров порядка 7 нм ($N = 10005$ атомов) происходит формирование ГЦК/ГПУ структуры уже в подавляющем большинстве случаев. Первые зародыши ГЦК фазы формируются в приповерхностном слое при $T = 100$ К, постепенно увеличиваясь и проникая вглубь нанокластера до достижения некоторого критического значения, когда в интервале температур от 200 до 300 К происходит переход «аморфное» строение – «кристаллическое». При этом нанокластеры могут характеризоваться различной степенью дефектности, которая постепенно уменьшается в процессе дальнейшего нагрева до температур примерно 600 К.

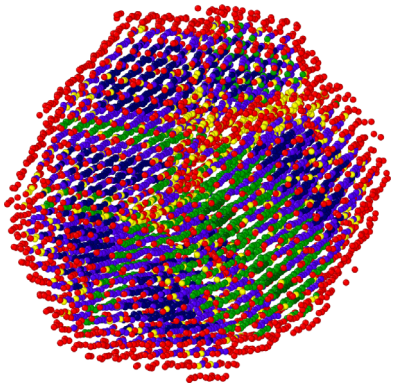


Рис. 3. ГЦК нанокластер серебра, полученный при МД моделировании отжига аморфной структуры при $T \approx 600$ К: $D \approx 6{,}3$ нм. Цветовое обозначение соответствует рис. 1.

Таким образом, в случае начальной аморфной морфологии можно выделить две группы нанокластеров серебра в зависимости от их размера. Первая группа характеризуется конкурированием между собой *Ih* и *Dh* структур ($D \approx$ 2-4 нм), вторая – преобладанием смешенной ГЦК/ГПУ фазы, с полным переходом к ней при диаметре частиц более 10 нм. Проведенное далее МД моделирование для *Ag* наночастиц диаметром 10 нм появление пятичастичной симметрии в них уже не фиксировало, даже при условии начальной аморфной фазы.

4. Заключение

Нанокластеры обладают рядом уникальных физико-химических свойств, которые обеспечивают им широкий спектр применений в электронике, катализе, плазмонных приложениях, медицине и т.д. Управлять данными свойствами можно изменяя их характеристики, например, размеры или внутреннее строение [12-16]. При этом хорошо известно, что с уменьшением диаметра нанокластеров вклад поверхности в полную энергию увеличивается, что приводит к изменению формы частиц. Так в случае нанокластеров ГЦК металлов это может привести к

возникновению кубоктаэдрической, икосаэдрической или декаэдрической модификации. При этом из-за флуктуации поверхностных атомов, колебания которых менее ограничены ближайшими соседями в сравнении с внутренними атомами, с течением времени может произойти релаксация нанокластеров и изменение их геометрии. Другим фактором, оказывающим влияние на структуру, являются различного рода термические воздействия, которые в процессе эксплуатации наночастиц могут оказать критическое влияние на их свойства.

Далее нами проводились сравнительные исследования изученного набора кластеров, исходная структура которых была изменена с ГЦК на аморфную. Было показано, что начальное строение наночастиц оказывает значительное влияние на характер будущей термической эволюции. Для этого методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи исследовались нанокластеры Ag, обладающие начальным аморфным строением, диаметрами от 2 до 10 нм. Было показано, что размерной границе, при которой исследуемые нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на структуру свойственную объемному серебру, соответствует диаметр частиц более 10 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение №92 от 13.12.2022).

Библиографический список:

1. **Velázquez**, **J.J.** Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. / J.J. Velázquez, V.K. Tikhomirov, L.F. Chibotaru et al. // Optics Express. – 2012. – V. 20. – I. 12. – P. 13582-13591. DOI: 10.1364/OE.20.013582.
2. **Dubkov, S.V.** SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation. / S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, A.Yu Trifonov et al. // Optical Materials: X. – 2020. – V. **7**. – Art. № 100055. – 19 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
3. **Grishina, Ya.S.** Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation / Ya.S. Grishina, N.I. Borgardt, R.L. Volkov, D.G. Gromov, A.I. Savitskiy // Semiconductors. – 2019. – V. 53. – I. 15. – P. 1986-1991. DOI: 10.1134/S1063782619150089.
4. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
5. **Gafner, Y.** On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics / Y. Gafner, S. Gafner, D. Bashkova // Journal of Nanoparticle Research. – 2019. – V. 21. – Art. № 243. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
6. **Редель, Л.В.** Роль «магических» чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра / Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 15. – С. 2061-2070.
7. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
8. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 135. – Вып. 5. – С. 899-916.
9. **Гафнер, Ю.Я.** Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики.

– 2013. – Т. 143. – Вып. 2. – С. 288-305.
10. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // The Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963. DOI: 10.1021/j100303a014
11. **Рыжкова, Д.А.** Молекулярно-динамическое исследование размерной границы перехода нанокластеров серебра с начальной аморфной структурой к ГЦК фазе / Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, А.А. Череповская // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 490-498. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.490.
12. **Baletto, F.** Structural properties of sub-nanometer metallic clusters / F. Baletto // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – V. 31. – Art. № 113001. – 42 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aaf989.
13 **Pavan, L.** Metallic nanoparticles meet metadynamics / L. Pavan, K. Rossi, F. Baletto // Journal of Chemical Physics. – 2015. – V. 143. – I. 18. – P. 184304-1-184304-6. DOI: 10.1063/1.4935272.
14. **Gould, A.** Influence of composition and chemical arrangement on the kinetic stability of 147-atom Au–Ag bimetallic nanoclusters / A. Gould, A.J. Logsdail, C.R.A. Catlow // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – I. 1. – P. 23685-23697. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03577.
15. **Gould, A.L.** Controlling structural transitions in AuAg nanoparticles through precise compositional design / A.L. Gould, K. Rossi, C.R.A. Catlow et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2016. – V. 7. – I. 21. – P. 4414-4419. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02181
16. **Rossi, K.** The effect of size and composition on structural transitions in monometallic nanoparticles / K. Rossi, L. Pavan, YY. Soon, F. Baletto // The European Physical Journal B. – 2018. – V. 91. – Art. № 33. – 8 p. DOI: 10.1140/epjb/e2017-80281-6.

References

1. Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F. et al. Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host, *Optics Express*, 2012, vol. 20, issue 12, pp. 13582-13591. DOI: 10.1364/OE.20.013582.
2. Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu. et.al. SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation, *Optical Materials: X*, 2020, vol. 7, art.no. 100055, 19 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
3. Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 15, pp. 1986-1991. DOI: 10.1134/S1063782619150089.
4. Cleri F., RosatoV. Tight binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B.*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
5. Gafner Y., Gafner S., Bashkova D. On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics, *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, vol. 21, art. № 243, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
6. Redel L.V., Gafner Yu.Ya., Gafner S.L. Role of «magic» numbers in structure formation in small silver nanoclusters, *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, issue 10, pp. 2117-2125. DOI: 10.1134/S106378341510025X.
7. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Zh.V. et al. Structural transitions in small nickel clusters, *JETP Letters*, 2009, vol. 89, issue 7, pp. 364-369. DOI: 10.1134/S0021364009070121.
8. Gafner S.L., Redel L.V., Gafner Yu.Ya. Simulation of the processes of structuring of copper nanoclusters in terms of the tight-binding potential, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 108, issue 5, pp. 784-799. DOI: 10.1134/S1063776109050070.
9. Gafner Yu.Ya., Goloven'ko Zh.V., Gafner S.L. Formation of the structure of gold nanoclusters during crystallization, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2013, vol. 116, issue 2, pp. 252-265. DOI: 10.1134/S106377611302009X.
10. Honeycutt J.D., Andersen H.C. *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, The* Journal of Physical Chemistry, 1987, vol. 91, issue 19, pp. 4950-4963. DOI: 10.1021/j100303a014.
11. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya., Cherepovskaya A.A. Molekulyarno-dinamicheskoe issledovanie razmernoj granitsy perekhoda nanoklasterov serebra s nachal'noj amorfnoj strukturoj k GTsK faze [Molecular dynamics study of the size limit of the transition of silver nanoclusters with an initial amorphous substructure into FCC phase], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 490-498. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.490. (In Russian).
12. Baletto F. Structural properties of sub-nanometer metallic clusters, *Journal of Physics: Condensed Matter*,

2019, vol. 31, art. no. 113001, 42 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aaf989.
13. Pavan L., Rossi K., Baletto F. Metallic nanoparticles meet metadynamics, *Journal of Chemical Physics,* 2015, vol. 143, issue 18, pp. 184304-1-184304-6. DOI: 10.1063/1.4935272
14. Gould A.,. Logsdail A.J, Catlow C.R.A. Influence of composition and chemical arrangement on the kinetic stability of 147-atom Au–Ag bimetallic nanoclusters, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, issue 1, pp 23685-23697. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b03577
15. Gould A.L., Rossi K., Catlow C.R.A. et al. Controlling structural transitions in AuAg nanoparticles through precise compositional design, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, vol. 7, issue 21, pp. 4414-4419. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02181.
16. Rossi K., Pavan L., Soon YY., Baletto F. The effect of size and composition on structural transitions in monometallic nanoparticles, *The European Physical Journal B*, 2018, vol. 91, art. no 33, 8 p. DOI: 10.1140/epjb/e2017-80281-6.

Original paper

Determination of the size limit of stability of the fcc phase of Ag nanoparticles

Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova, S.L. Gafner, A.A. Cherepovskaya
Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.457

Abstract: The main objective of the study was to find the size limit at which silver nanoclusters with different initial morphology spontaneously change their structure to the fcc structure inherent to the bulk silver. For this purpose, we have examined the data of high-resolution electron microscopy of the initial and annealed silver nanoparticles formed on a carbon substrate by vacuum-thermal evaporation. It was found that as a result of annealing, the number of small nanoparticles (D<3,5 nm) approximately twice decreased, and the proportion of nanoparticles with icosahedral and decahedral facets increased approximately 1,5 times. To evaluate the obtained results by the molecular dynamics method based on the second moment approximation of the tight-binding potential, an additional study of the stability limits of structural modifications of silver nanoclusters of similar diameters (D=2-10 nm) was carried out in order to determine the size limit of a possible thermally induced structural transition from the initial amorphous morphology to the fcc phase. The obtained data were compared with the results for Ag nanoparticles with the initial fcc structure. It was shown that the size limit at which the nanoclusters changed their initial amorphous structure to the fcc structure corresponds to a particle diameter of 8-10 nm.

Keywords: nanoclusters, silver, crystallization, structure, computer simulation, high-resolution transmission electron microscopy.

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант 4 года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Гафнер Светлана Леонидовна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Череповская Арина Александровна – студент магистратуры 2 года обучения направления подготовки «Современные цифровые технологии в образовании» ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University
Daria A. Ryzhkova – 4th year postgraduate student, Senior Lecturer, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University
Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent, Professor of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University
Arina A. Cherepovskaya – 2nd year graduate student of specialty «Modern digital technologies in education», Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 31.07.2024; после рецензирования/revised: 20.08.2024; принята/accepted 22.08.2024.

УДК 538.10:544.7 *Оригинальная статья*

Икосаэдрические металлические нанокластеры: низкотемпературные структуры или структуры, предшествующие плавлению?

И.В. Каракеян, В.В. Пуйтов, И.В. Талызин, В.М. Самсонов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
pacheco.hell@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.468

Аннотация: Плавление ГЦК нанокластеров *Ag*, *Au*, *Cu*, *Ni*, *Pd* и *Pt*, т.е. кубооктаэдрических наночастиц, содержащих 561 атом, и предшествующий плавлению переход в икосаэдрические изомеры моделировались с использованием изотермической молекулярной динамики. Моделирование процесса нагрева было выполнено в *NVT*-ансамбле с помощью известной открытой программы LAMMPS с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера. Межатомные взаимодействия в металлических наночастицах были воспроизведены с помощью метода погружённого атома. При сравнительно малой для молекулярно-динамических экспериментов скорости нагрева наночастиц, равной 0,15 К/пс, переход кубоктаэдр → икосаэдр наблюдался в наночастицах с гранецентрированной решеткой всех указанных выше металлов, кроме наночастиц *Ag*. Однако увеличение скорости нагрева до 1,5 К/пс привело к тому, что переход кубоктаэдр → икосаэдр стал наблюдаться и в нанокластерах *Ag*. В отличие от наночастиц других металлов, переход кубоктаэдр → икосаэдр в нанокластерах *Pt* с гранецентрированной решеткой происходит при очень низкой температуре, близкой к начальной температуре, предшествующей нагреву частиц и равной 10 К. Напротив, в частицах *Ni* переход кубоктаэдр → икосаэдр наблюдался при температуре, наиболее близкой к температуре плавления.

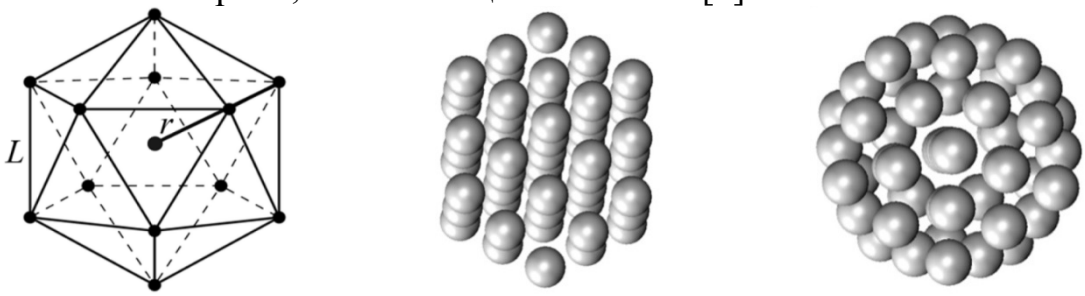
Ключевые слова: металлические нанокластеры, изомеры, переход кубооктаэдр-икосаэдр, плавление, молекулярная динамика

1. Введение

Проблема изомерии металлических нанокластеров вызывает большой интерес научного сообщества, поскольку эта проблема прямо или косвенно связана с нанотехнологией. Икосаэдрические (ИК или *Ih*) и декаэдрические (ДК или *Dh*) наночастицы *Au* наблюдали ещё в 60-х годах XX века [1, 2]. С тех пор изомеры были отмечены применительно к различным наноматериалам, и интерес к ним стимулировался, прежде всего, в связи с возможностью их применения в катализе [3]. На рис. 1 а показан наименьший по размеру 13-ти атомный ИК нанокластер: центральный атом окружён оболочкой из 12-ти атомов. На данном рисунке атомы представлены жирными точками, чтобы лучше воспринималась атомная структура такого кластера. На рис. 1 б представлен 55-атомный нанокластер с ГЦК-структурой в форме кубооктаэдра. Как было показано в [4], при молекулярно-динамической (МД) эволюции при 10 К ГЦК-наночастицы быстро (за доли нс) переходят в ИК-нанокластеры (см. рис. 1 в). Согласно [5], малые кластеры благородных металлов могут

© И.В. Каракеян, В.В. Пуйтов, И.В. Талызин, В.М. Самсонов, 2024

быть представлены «некристаллографическими» структурами такими, как ИК и ДК. Обе указанные структуры характеризуются наличием осей симметрии 5-го порядка (fivefold symmetry axes): шести для ИК-нанокластеров и одной для ДК-наночастиц, соответственно. Отсутствие трансляционной симметрии для структур, характеризующихся такой точечной симметрией, отмечал ещё Ч. Киттель [6].



а б в

Рис. 1. Икосаэдр, состоящий из 13 атомов (а), кубооктаэдрическая (ГЦК) наночастица Au, содержащая 55 атомов (б) и ИК-нанокластер, образовавшийся в результате МД-релаксации исходной ГЦК наночастицы, показанной на рис. 1 б, в течение 0,05 нс при температуре $T = 10$ К (в).

Сделанные в [5] выводы основываются на результатах МД моделирования роста свободных нанокластеров Ag размером до $N = 150$ (N – число атомов в наночастице) из зародыша (зерна), содержащего 7 атомов. Согласно [5], при промежуточных температурах имеет место морфологический переход ИК-нанокластеров в ДК-наноструктуры. Образно говоря, авторы полагают, что в своих МД экспериментах они обнаружили окно («window»), окружённое режимами, где предпочтительно растут ИК нанокластеры. Вместе с тем, в соответствии с экспериментальной работой [7], растущие в атмосфере инертного газа нанокластеры Ag и Cu размером примерно 2 нм ($N = 270$) демонстрируют как ИК, так и ДК структуру в зависимости от условий эксперимента. Позднее [8], с использованием метода дифракции электронов, было установлено, что существует некоторый характерный размер наночастиц Cu в молекулярном пучке инертного газа, ниже которого преобладают ИК-нанокластеры, а выше – наночастицы с ГЦК-структурой.

Теоретически ИК упорядочение в малых металлических нанокластерах предсказывалось и ранее с использованием макроскопических упругих постоянных и макроскопических значений поверхностного натяжения [9, 10]. МД эксперименты [11] предсказывают, что для нанокластеров Cu указанный выше критический диаметр равен 3,8 нм. Однако, согласно экспериментальной работе [8], ИК-нанокластеры наблюдались и при диаметрах наночастиц превышающих 3,8 нм, хотя и с малой вероятностью, а ГЦК-нанокластеры Cu наблюдались и при $D <$ 3,8 нм с достаточно высокой вероятностью. Диаметру нанокластера

Cu, равному 3,8 нм, отвечает $N = 2500$.

В [8] структурный переход ИК → ГЦК объясняется «игрой» между поверхностной и объёмной энергией: ИК структура минимизирует поверхностную энергию, тогда как ГЦК структура минимизирует объёмную энергию. При $N = 250$ доля поверхностных атомов соответствует примерно 30%. МД исследование размерной зависимости поверхностной энергии ИК нанокластеров *Cu* было осуществлено в работе [12].

В [13] изучалось распределение изомеров нанокластеров Au_{561} по типу в температурном интервале от 0° до 500°C. Наночастицы *Au* были получены методом магнетронного распыления. Авторы работы [13] особо отмечают, что ИК-нанокластеры стабильны только при низких температурах, а при температурах выше 50°C ИК-нанокластеры среди наночастиц Au_{561} практически отсутствуют. При 50°C их доля составляет примерно 5%, доля ДК изомеров – 30% и доля ГЦК наночастиц примерно 40%.

С одной стороны, в [5] ИК-изомеры названы структурами, предшествующими плавлению. С другой стороны, согласно [13], ИК изомеры являются низкотемпературными структурами (см. рис. 3). Как уже отмечалось выше, переход ГЦК-наночастиц в ИК изомеры при $T = 10$ К наблюдался в наших МД экспериментах [4]. Таким образом, по не вполне ясным причинам, ИК изомеры являются стабильными или, по крайней мере, метастабильными и при низких температурах, и при высоких температурах.

В работе [14] в МД экспериментах наблюдался переход ГЦК → ИК перед плавлением сферических нанокластеров *Ni*, содержащих не более 300 атомов. Для МД моделирования использовался потенциал сильной связи [15]. В [14] также наблюдался переход леннард-джонсовских наночастиц в ИК-изомеры. Для леннард-джонсовских наночастиц характерна ГПУ структура. Следует также отметить, что применительно к леннард-джонсовским нанокластерам переход ГПУ → ИК имел место с определённой вероятностью т.е. некоторая часть наночастиц плавилась без предварительного перехода в ИК изомеры. На сегодняшний день остаётся не ясным, характерен ли переход ГЦК → ИК для нанокластеров всех металлов или же он является уникальным, т.е. характерным для наночастиц лишь отдельных металлов.

Учитывая это, была поставлена задача МД моделирования закономерностей и механизмов плавления ГЦК-наночастиц. При этом в качестве ГЦК-наночастиц выбирались как частицы сферической формы, так и кубооктаэдры (КО). Полученные результаты демонстрируют переход ГЦК → ИК для КО-наночастиц всех выбранных металлов. Вместе с тем,

только наночастицы Ag продемонстрировали весьма специфическое поведение, не характерное для наночастиц других металлов.

2. Методы и подходы к атомистическому моделированию

Моделирование плавления металлических наночастиц было выполнено в NVT-ансамбле с помощью известной открытой программы LAMMPS [16] с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера (более детально методы и подходы к моделированию и обработке МД результатов изложены в [17]). Межатомные взаимодействия в металлических наночастицах были воспроизведены с помощью метода погружённого атома с параметризациями [18, 19]. КО-нанокластер с локальной ГЦК структурой помещался в центр кубической ячейки моделирования с ребром длиной 10 нм. Исходная конфигурация равномерно нагревалась от выбранной начальной температуры T_0 (ниже температуры плавления наночастиц) до конечной температуры T_1, заведомо превышающей температуру плавления наночастиц T_m.

Как температура перехода T_{Ih} КО → ИК, так и температура плавления T_m, регистрировалась двумя принципиально различными способами: 1) как температура окончания резкого подъёма (скачка, излома) на калорической кривой, т.е. на температурной зависимости потенциального (когезионного) вклада в удельную (в расчёте на атом) внутреннюю энергию наночастицы (см. рис. 2), и примеры таких зависимостей представлены в следующем разделе; 2) как температура, соответствующая резкому падению степени кристалличности χ до нуля (см. рис. 3). Под степенью кристалличности мы понимаем долю атомов нанокластера, имеющих локальное кристаллическое окружение. Локальная атомная структура идентифицировалась с использованием программы Ovito [20] и метода анализа ближайших соседей (common neighbor analysis). При нахождении степени кристалличности наружный атомный монослой исключался из рассмотрения, поскольку все атомы этого монослоя характеризуются отсутствием полностью заполненной первой координационной сферы. Первый подход достаточно традиционен: обычно он использовался для определения T_m в МД экспериментах как в работах других авторов [21], так и в наших МД экспериментах [14, 22, 23]. Применение второго подхода для анализа результатов атомистического моделирования плавления и кристаллизации металлических наночастиц было рассмотрено в монографии [24].

КО-нанокластеры строились с использованием компьютерной программы [25], разработанной нашим научным коллективом.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 и в Таблице 1 представлены результаты МД моделирования наночастиц Ag, Au, Cu, Ni, Pd и Pt, содержащих 561 атом. Нагревание производилось от 10 до 1510 К со скоростью dT/dt = 0,15 К/пс. Установлено, что переход КО → ИК имел место для всех наночастиц, кроме наночастиц Ag. У частиц Pt переход КО → ИК происходит раньше всех остальных металлов, т. е. при более низкой температуре, близкой к начальной. Далее по температурной шкале идут Cu, затем Au, после него Pd, а у частиц Ni переход наступает при температуре, наиболее близкой к температуре плавления. Из графиков видно, что ещё до плавления у всех частиц, кроме Ag, наблюдается почти скачкообразное уменьшение потенциальной энергии, отвечающее переходу из КО- в ИК-структуру.

Таблица 1. Температура T_{Ih} перехода КО → ИК и температура плавления T_m для магических КО-нанокластеров, содержащих 561 атом (скорость нагрева 0,15 К/пс).

Металл	T_{Ih}, К	T_m, К
Ag	–	880
Au	400	860
Cu	350	1060
Ni	795	1420
Pd	430	1210
Pt	10	1205

Более детальную информацию о структурных превращениях, происходящих при нагревании КО-нанокластеров, включая КО → ИК переход, можно получить, анализируя изменения степени кристалличности в наночастицах (см. рис. 3, 4). Локальное атомное окружение полученных структур было проанализировано методом анализа ближайших соседей (common neighbor analysis), реализованным в программе Ovito [26]. Графики демонстрируют скачкообразное увеличение доли атомов, отвечающих локальной ИК структуре, при температуре T_{Ih} перехода КО → ИК. При этом у наночастиц Ag данный скачок не является выраженным. Температура, при которой отсутствуют какие-либо кристаллические структуры (линии 3 достигают максимума, равного единице), соответствует температуре плавления. Доли атомов, имеющих ГЦК и ГПУ локальное окружение, не падают до нуля при температуре T_{Ih}, а только скачкообразно уменьшаются и по мере дальнейшего нагревания продолжают плавно снижаться.

Результаты нахождения температур переходов T_{Ih} и T_m представлены в Таблице 1. Следует особо отметить, что температуры указанных переходов, найденные по калорической кривой и по степени кристалличности, практически совпадают.

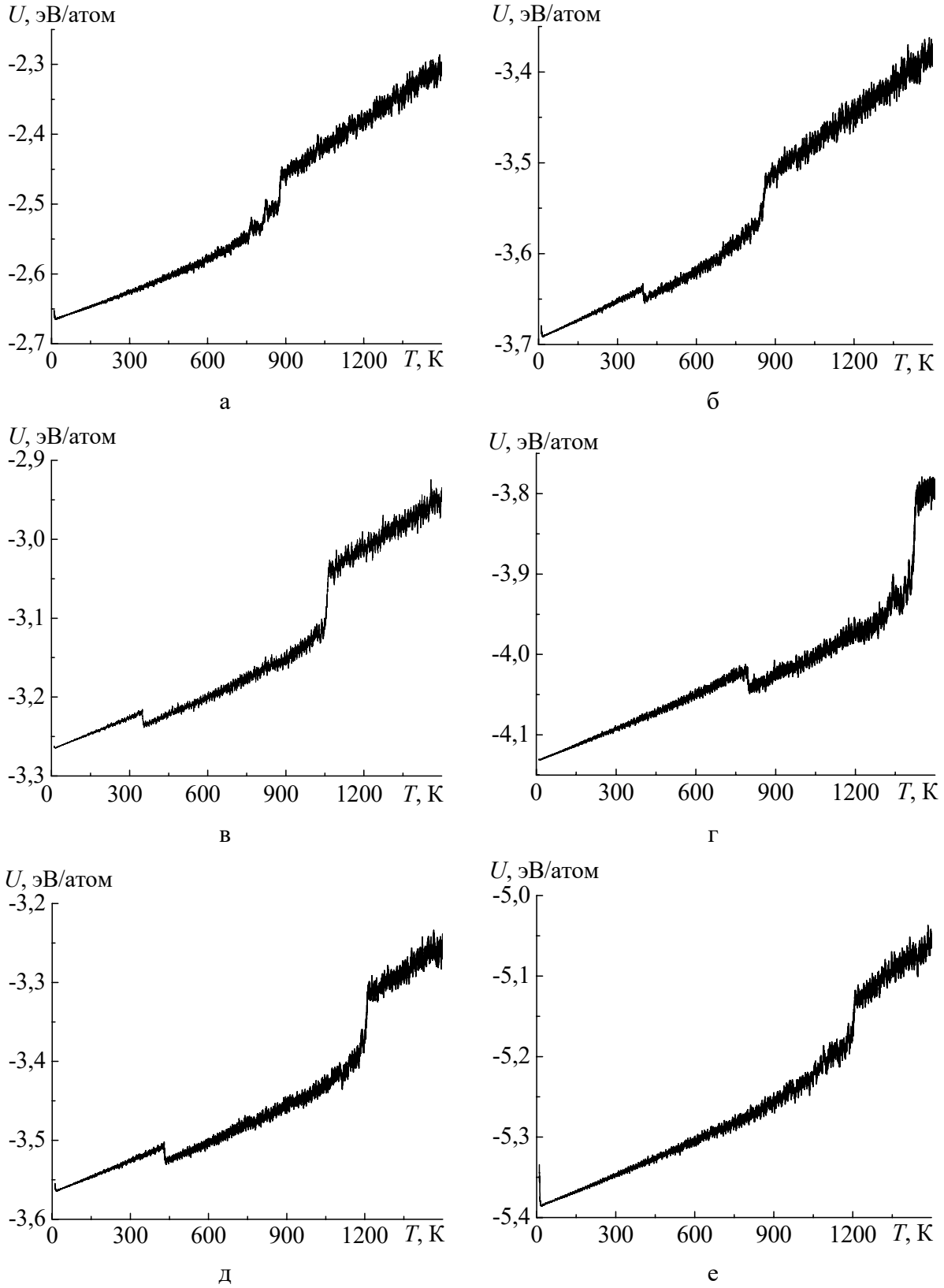


Рис. 2. Температурные зависимости удельной (в расчёте на атом) потенциальной энергии для ГЦК-наночастиц различных металлов: а – *Ag* , б – *Au* , в – *Cu* , г – *Ni* , д – *Pd* , е – *Pt* .

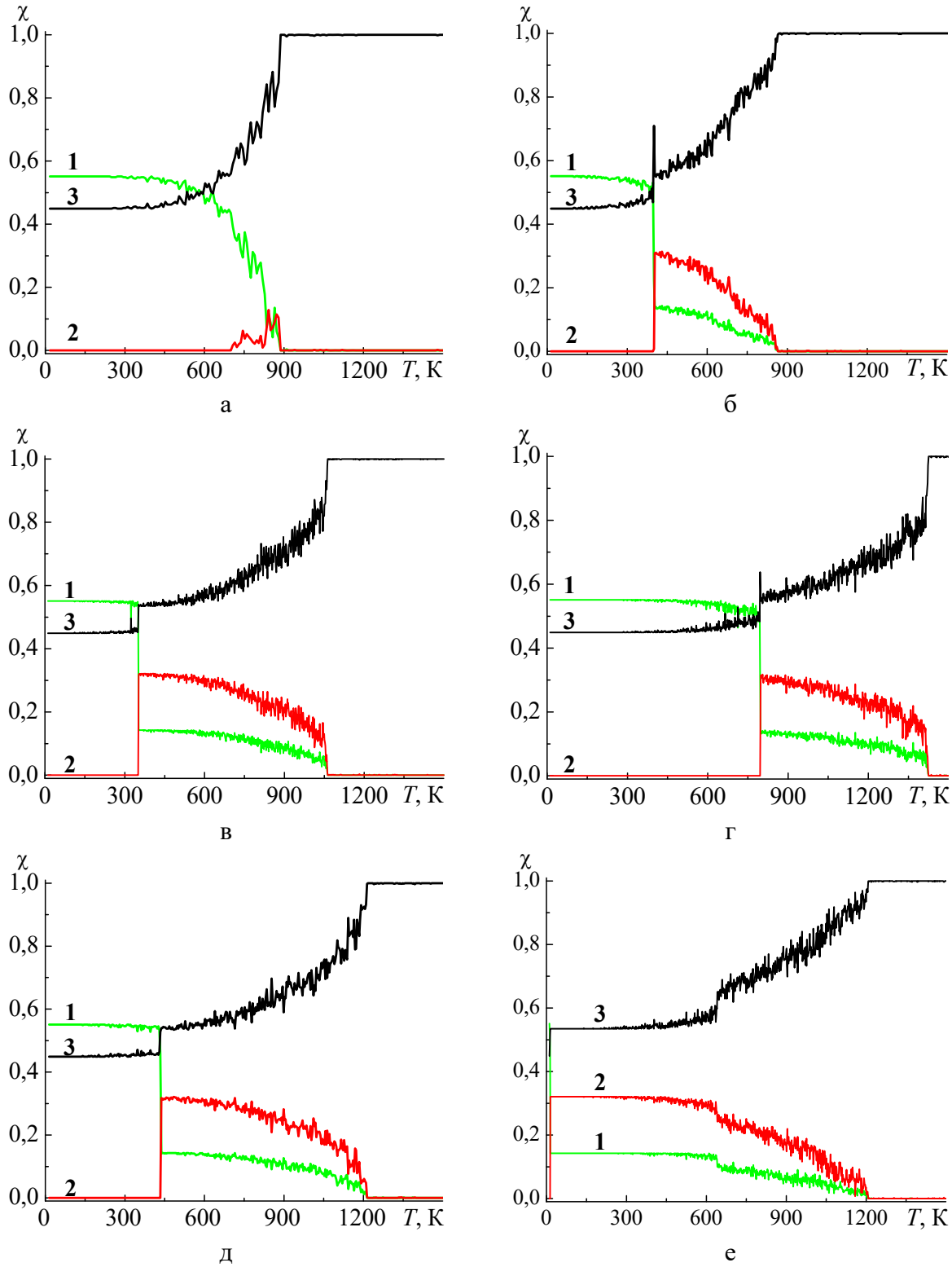
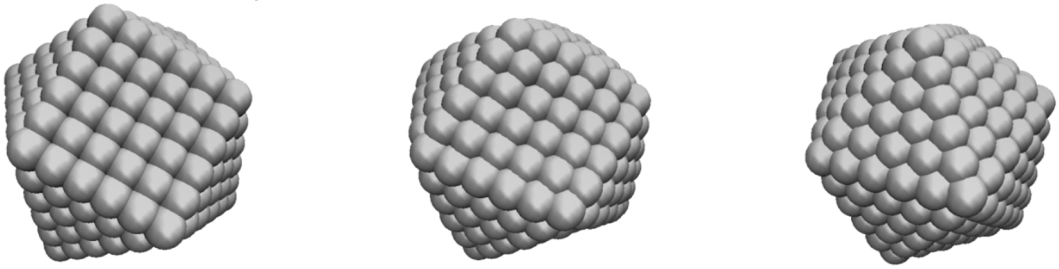


Рис. 3. Температурные зависимости вкладов в степень кристалличности различных локальных кристаллических структур в нагреваемых ГЦК-нанокластеров. а – *Ag*, б – *Au*, в – *Cu*, г – *Ni*, д – *Pd*, е – *Pt*. Кривые 1 – соответствуют атомам, имеющим локальное ГЦК-окружение, кривые 2 – ГПУ- и кривые 3 – ИК-, ОЦК-окружениям, а также не распознанные структуры.

а б

Рис. 4. Локальное кристаллическое окружение атомов в КО (а) и ИК (б) наночастицах Au_{561}, определенные с помощью программы Ovito. Зелёные шарики соответствуют локальному ГЦК окружению, красные – ГПУ, белые – структурам, не распознанным программой Ovito [26].

Наглядно процесс перехода КО → ИК для наночастицы Pt_{561} представлен на рис. 5. Кубооктаэдр имеет 6 квадратных и 8 треугольных граней, а икосаэдр 20 треугольных граней. В результате теплового движения, атомы, находящиеся в вершинах одной из квадратных граней КО, могут сблизиться, а сама квадратная грань в этот момент трансформируется в ромб. Между двумя сблизившимися вершинами ромба (бывшего квадрата) начинает образовываться диагональ из атомов, разделяя ромб на два треугольника. При этом две оставшиеся вершины, которых эта деформацией разводит ещё дальше друг от друга, становятся ближе к другим вершинам квадратных граней, и процесс на других квадратных гранях повторяется. Таким образом, достаточно лишь одной квадратной грани, претерпевающей такую деформацию, чтобы запустить процесс разбиения других квадратных граней на две треугольные. В итоге каждая из 6-ти квадратных граней даёт в итоге 12 треугольных граней, которые в сумме с начальными 8-ю треугольными гранями дают 20 граней, необходимых для образования икосаэдра.



а б в

Рис. 5. Последовательные конфигурации, отвечающие переходу КО-наночастиц Pt_{561} в ИК-нанокластеры, происходящие при T = 10 К (а), T = 10,15 К (б) и T = 10,3 К (в), соответственно.

4. Заключение

Таким образом, наши МД результаты, полученные в данной работе,

свидетельствуют о том, что переход КО нанокластеров (ГЦК-наночастиц) в ИК-нанокластеры, предшествующий плавлению наночастиц, характерен для наночастиц всех выбранных нами металлов (Ag, Au, Cu, Ni, Pd и Pt). Вместе с тем, при скорости нагрева dT/dt = 0,15 К/пс данный переход не наблюдался в ГЦК-наночастицах Ag. Но увеличение скорости нагрева до 1,5 К/пс привело к тому, что переход ГЦК → ИК стал наблюдаться и для нанокластеров Ag. Однако, скорость нагрева, равная 1,5 К/пс очень высока и не может иметь место в условиях реального эксперимента или технологического процесса. Соответственно, можно сделать вывод о том, что в реальных экспериментах переход ГЦК → ИК должен наблюдаться в нанокластерах Au, Cu, Ni, Pd, Pt и не должен иметь место в нанокластерах Ag.

С учётом результатов работы [4], можно сделать вывод, что ИК-нанокластеры должны быть стабильны как при низких температурах, так и в некоторой окрестности температуры плавления. Иными словами, существует некоторое «температурное окно», отвечающее нестабильности ИК-наночастиц. Исчерпывающее объяснение существования данного «температурного окна» и особого поведения нанокластеров Ag пока отсутствуют. Следует также отметить, что при меньшем числе атомов в нанокластере переход ГЦК → ИК происходит при более низкой температуре, что согласуется с результатами работы [4].

Наиболее близкое по замыслу и интересное, на наш взгляд, исследование перехода ГЦК → ИК было проведено авторами работы [27], которые при МД моделировании также использовали метод погруженного атома, но другую программу: пакет XMD. В [27] моделировались магические нанокластеры тех же металлов, а также Al и Pb, содержащие 13, 55, 147, 309, 561 и 923 атома. Мы же более детально исследовали структурные превращения в нанокластерах, содержащих 561 атом. В отличие от работы [27], нас интересовала не только температура перехода ГЦК → ИК, но и её соотношение с температурой плавления наночастиц. Общий вывод как по результатам наших исследованиям, так и по результатам работы [27] сводится к тому, что рассматриваемый переход не является уникальным, т.е. характерным для нанокластеров только одного определенного металла. Вместе с тем, такой переход не является и универсальным явлением, т.е. он может наблюдаться для нанокластеров некоторых металлов и не наблюдаться для нанокластеров других металлов того же размера. В наших МД экспериментах переход ГЦК → ИК не наблюдался только в нанокластерах Ag_{561} тогда как в работе [27] он наблюдался только в нанокрастерах Cu_{561} и Ni_{561} и, напротив, не наблюдался в нанокластерах других металлов того же размера. Таким

образом, закономерности и механизмы рассматриваемого структурного перехода еще требуют дальнейших исследований.

Открытым остается и вопрос о том, адекватно ли обнаружение локальных ГЦК- и ГПУ-структур в центральной области ИК нанокластеров программой Ovito (см. рис. 4 б). С одной стороны, все три указанные структуры близки по геометрии первой координационной сферы, и программа Ovito распознает как локальную ИК структуру только центральные атомы ИК-ядер. С другой стороны, вполне возможно, что в реальных ИК-нанокластерах действительно присутствуют локальные ГЦК- и ГПУ-структуры, отвечающие атомам, не находящимся в центре ИК-кластера.

Работа выполнена при поддержке Министерств науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Ino, S.** Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum / S. Ino // Journal of the Physical Society of Japan. – 1966. – V. 21. – № 2. – P. 346-362. DOI: 10.1143/JPSJ.21.346.
2. **Allpress, J.G.** The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica / J.G. Allpress, J.V. Sanders // Surface Science. – 1967. – V. 7. – I. 1. – P. 1-25. DOI: 10.1016/0039-6028(67)90062-3.
3. **Marks, L.D.** Experimental studies of small particle structures / L.D. Marks // Reports on Progress in Physics. – 1994. – V. 57. – I. 6. – P. 603-649. DOI: 10.1088/0034-4885/57/6/002.
4. **Самсонов, В.М.** Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, К.К. Небывалова, В.В. Пуйтов // Журнал физической химии. – 2023. – Т. 97. – № 8. С. 1167-1177. DOI: 10.31857/S004445372308023X.
5. **Balleto, F.** Reentrant morphology transition in the growth of free silver nanoclusters / F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – I. 24. – P. 5544-5547. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5544.
6. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. с 4-го американского издания А.А. Гусева, А. В. Пахнева; под общей редакцией А.А. Гусева. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1978. – 790 с.
7. **Hall, B.D.** Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction / B.D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, J.-P. Borel // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – I. 5. – P. 3906-3917. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.3906.
8. **Reinhard, D.** Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters / D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot // Physical Review Letters. – 1997. – V. 79. – I. 8. – P. 1459-1462. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1459.
9. **Ino, S.** Stability of multiply-twinned particles / S. Ino // Journal of the Physical Society of Japan. – 1969. – V. 27. – № 4. – P. 941-953. DOI: 10.1143/JPSJ.27.941.
10. **Marks, L.D.** Surface structure and energetics of multiply twinned particles / L.D. Marks // Philosophical Magazine A. – 1984. – V. 49. – I. 1. – P. 81-93. DOI: 10.1080/01418618408233431.
11. **Valkealahti, S.** Instability of cuboctahedral copper clusters / S. Valkealahti, M. Manninen // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – I. 16. – P. 9459-9462. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.9459.
12. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, N.Yu. Sdobnyakov, M.D. Starostenkov // Letters on Materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-266-270.
13. **Foster, D.M.** Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters / D.M. Foster, R. Ferrando, R.E. Palmer // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – Art. № 1323. – 6. p. DOI: 10.1038/s41467-018-03794-9.

14. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
15. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
16. **Thompson, A.P.** LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger et al. // Computer Physics Communications. – 2022. – V. 271. – Art. № 108171. – 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
17. **Samsonov, V.M.** On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, V.V. Puytov, A.A. Romanov // Journal of Nanoparticle Research. – 2023. – V. 25. – I. 6. – Art. № 105. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
18. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // Journal of Materials Research. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
19. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Physical Review B. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7983.
20. **Polak, W.Z.** Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method / W.Z. Polak // Computational Materials Science. – 2022. – V. 201. – Art. № 110882. – 8 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110882.
21. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağin, W.L. Johnson, W.A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
22. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles / V.M. Samsonov, S.S. Kharechkin, S.L. Gafner, L.V. Redel', Yu.Ya. Gafner // Crystallography Reports. – 2009. – V. 54. – I. 3. – P. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
23. **Samsonov, V.M.** Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, O.V. Shakulo, S.A. Vasilyev // Crystallography Reports. – 2014. – V. 59. – I. 4. – P. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
24. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
25. **Пуйтов, В.В.** Разработка и апробирование алгоритмов генерации начальных конфигураций изомеров металлических нанокластеров / В.В. Пуйтов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 474-485. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.474.
26. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2009. – V. 18. – I. 1. – Art. № 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
27. **Beloshapka, V.** Dynamics of transformation of small fcc crystal into icosahedral nanoparticles / V. Beloshapka, A. Melnick, V. Soolshenko, D. Pimenov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2021. – V. 13. – № 5. Art. № 05021. – 5. p. DOI: 10.21272/jnep.13(5).05021.

References:

1. Ino S. Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1966, vol. 21, no. 2, pp. 346-362. DOI: 10.1143/JPSJ.21.346.
2. Allpress J.G., Sanders J.V. The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica, *Surface Science*, 1967, vol. 7, issue 1, pp. 1-25. DOI: 10.1016/0039-6028(67)90062-3.
3. Marks L.D. Experimental studies of small particle structures, *Reports on Progress in Physics*, 1994, vol. 57, issue 6, pp. 603-649. DOI: 10.1088/0034-4885/57/6/002.
4. Samsonov V.M., Vasilev S.A., Talyzin I.V., Nebyvalova K.K., Puitov V.V. Nanothermodynamics on the example of metallic nanoparticles, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023, vol. 97, issue 8, pp. 1751-1760. DOI: 10.1134/S003602442308023X.
5. Balleto F., Mottet C., Ferrando R. Reentrant morphology transition in the growth of free silver, *Physical Review Letters,* 2000, vol. 84, issue 24, pp. 5544-5547. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5544.
6. Kittel C. Introduction to solid state physics, 4th ed. New York, John Wiley Publishing, 1971, 766 p.

7. Hall B.D., Flüeli M., Monot. R., Borel J.-P. Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction, *Physical Review B*, 1991, vol. 43, issue 5, pp. 3906-3917. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.3906.
8. Reinhard D., Hall B. D., Berthoud P., Valkealahti S., Monot R. Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters, *Physical Review Letters*, 1997, vol. 79, issue 8, pp. 1459-1462. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1459.
9. Ino S. Stability of multiply-twinned particles, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1969, vol. 27, no. 4, pp. 941-953. DOI: 10.1143/JPSJ.27.941.
10. Marks L.D. Surface structure and energetics of multiply twinned particles, *Philosophical Magazine A*, 1984, vol. 49, issue 1, pp. 81-93. DOI: 10.1080/01418618408233431.
11. Valkealahti S., Manninen M. Instability of cuboctahedral copper clusters, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 16, pp. 9459-9462. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.9459.
12. Myasnichenko V.S., Razavi M., Outokesh M., Sdobnyakov N.Yu., Starostenkov M.D. Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature, *Letters on Materials*, 2016, vol. 6, issue 4, pp. 266-270. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-266-270.
13. Foster D.M., Ferrando R., Palmer R.E. Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters, *Nature Communications*, 2018, vol. 9, art. no. 1323, 6 p. DOI: 10.1038/s41467-018-03794-9.
14. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Zh.V. et al. Structural transitions in small nickel clusters, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2009, vol. 89, issue 7, pp. 364-369. DOI: 10.1134/s0021364009070121.
15. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
16. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, 2022, vol. 271, art. no. 108171, 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
17. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., Puytov V.V., Romanov A.A. On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study, *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, vol. 25, issue 6, art. no. 105, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
18. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method, *Journal of Materials Research*, 1989, vol. 4, issue 1, pp. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
19. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Physical Review B*, 1986, vol. 33, issue 12, pp. 7983-7991. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7983.
20. Polak W.Z. Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method, *Computational Materials Science*, 2022, vol. 201, art. no. 110882, 8 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110882.
21. Qi Y., Çağin T., Johnson W.L., Goddard III W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: the mesoscale regime, *The Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, issue 1, pp. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
22. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
23. Samsonov V.M., Bembel A.G., Shakulo O.V., Vasilyev S.A. Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters, *Crystallography Reports*, 2014, vol. 59, issue 4, pp. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
24. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
25. Puitov V.V., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., Samsonov V.M. Razrabotka i aprobirovanie algoritmov generatsii nachal'nykh konfiguratsij izomerov metallicheskikh nanoklasterov [Generation of initial configurations of metal nanocluster isomers: algorithms and their approbation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 474-485. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.474. (In Russian).
26. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization

Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 18, issue 1, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
27. Beloshapka V., Melnick A., Soolshenko V., Pimenov D. Dynamics of transformation of small fcc crystal into icosahedral nanoparticles, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2021, vol. 13, no. 5, art. no. 05021, 5 p. DOI: 10.21272/jnep.13(5).05021.

Original paper

Icosahedral metallic nanoclusters: low-temperature structures or pre-melting ones?

I.V. Karakeyan, V.V. Puitov, I.V. Talyzin, V.M. Samsonov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.468

Abstract: Melting of cuboctahedral nanoclusters of fcc metals (*Ag*, *Au*, *Cu*, *Ni*, *Pd* и *Pt*) containing 561 atoms and a transition to icosahedral isomers preceding their melting were simulated using the isothermal molecular dynamics. The heating process was simulated in the *NVT* ensemble using the well-known open LAMMPS program, the Verlet velocity algorithm and the Nosé-Hoover thermostat. The interatomic interactions in metal nanoparticles were reproduced by employing the embedded atom method. At a relatively low for MD experiments heating rate of 0,15 K/ps, the cuboctahedron → icosahedron transition was observed in the face-centered cubic nanoparticles of all the above metals, except for *Ag* nanoparticles. However, an increase in the heating rate to 1,5 K/ps led to the fact that the cuboctahedron → icosahedron transition began to be observed in *Ag* nanoclusters as well. Unlike nanoparticles of other metals, the cuboctahedron → icosahedron transition in *Pt* nanoclusters occurs at a very low temperature, close to the initial temperature preceding the heating of the particles and equal to 10 K. In contrast, in *Ni* particles the cuboctahedron → icosahedron transition was observed at a temperature close to the melting point.

Keywords: metal nanoclusters, isomers, cuboctahedron-icosahedron transition, melting, molecular dynamics

Каракеян Игорь Владимирович – студент 4 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Пуйтов Владимир Владимирович – лаборант Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Талызин Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Igor V. Karakeyan – 4th year student, Physico-technical Faculty, Tver State University
Vladimir V. Puitov – Laboratory assistant of Management of Scientific Research, Tver State University
Igor V. Talyzin – Ph. D., Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University
Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 12.08.2024; после рецензирования/revised: 16.09.2024; принята/accepted 19.09.2024.

Original paper

Studying the interaction of polyacrylonitrile oligomer chains with carbon fillers

P.V. Komarov, M.D. Malyshev, P.O. Baburkin
Tver State University, Tver, Russia
pv_komarov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.481

Abstract: The dependence of the adhesion energy of the polyacrylonitrile oligomeric chain on the surfaces of carbon nanoparticles such as carbon nanotubes and graphene is studied in the framework of full atomistic molecular mechanics simulation using the polymer consistent force field and the open part of the condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies force field. The length of the polyacrylonitrile oligomer chain, the number of layers in the graphene nanoparticle, the diameter of the carbon nanotube, and the type and density of the modifier molecules on the surface of the graphene are the main parameters of the calculations. The graphene nanoparticle is taken as a limiting case corresponding to the large-diameter carbon nanotube. N-(2-aminoethyl) carbamoyl, nitrocyclohexane, benzamide, and dinitrobiphenyl are selected as surface modifiers. It is shown that with an increase in the number of layers and diameter of carbon nanotubes, the adhesion energy of the polyacrylonitrile oligomer chain increases, which allows us to consider multiwalled carbon nanotube with large diameters as a preferred filler for polyacrylonitrile. The estimates obtained also show that when surface modifiers are used, it is possible to increase the adhesion energy of polyacrylonitrile only in the case of low surface modifier densities.

Keywords: polyacrylonitrile, carbon fibers, carbon nanotubes, graphene, computer simulation.

1. Introduction

Today, carbon fibers (CF) are widely used in the production of high-tech composite materials for aerospace, automotive, chemical equipment, and other applications where a combination of high strength, lightweight, high heat resistance, and chemical inertness is required [1, 2]. It is a unique material consisting of almost pure carbon (the content of which reaches 95-99% by weight), forming fibrillar and ribbon-shaped graphene-like structures, which are produced by multistage heat treatment of synthetic precursor fibers. According to the literature [1-11], the properties of CFs can be controlled by varying conditions of formation of precursor fibers and their composition.

The highest-strength carbon fibers are usually produced on the basis of polyacrylonitrile (PAN) [1-7]. This is explained by the fact that PAN has a high carbon content in its composition (~63 wt%) and, due to the presence of nitrile side groups, can undergo cyclization reactions at high temperatures [1, 3-6] with the formation of ladder-like and graphene-like structures. It is believed that to obtain high-modulus carbon fibers it is necessary to arrange these structures parallel to the fiber axis. Therefore, in the stage of obtaining precursors, they are drawn several times, which makes it possible to achieve a high level of ordering of polymer chains, which leads to an increase in the degree of crystallinity of the

© P.V. Komarov, M.D. Malyshev, P.O. Baburkin, 2024

fiber and, as a consequence, the modulus of elasticity. Fillers based on various nanoparticles (NPs) are also used as orienting templates for polymer chains and as initiators of crystallinity growth. To date, carbon nanotubes (CNTs) and graphene are thought to be the most suitable fillers for PAN-derived carbon fibers [4, 6-16].

The influence of carbon fillers has been studied in many experimental works dedicated to the optimization of the properties of PAN-based carbon fibers. However, such works generally focus on revealing the effect of only one type of filler, e. g. single wall [12, 13] and multiwall [9, 14, 15] carbon nanotubes or graphene [10, 11]. Very few studies have compared fibers prepared with different types of fillers [8, 16]. This can be explained by the difficulty of carrying out experimental studies in parallel with the synthesis of the fillers, the adjustment of the conditions for obtaining the precursors, and their transformation into carbon fibers. In this case, the use of computer simulation with simplified models allows us to partially fill the gap in the systematic study of the compatibility of carbon fillers with polyacrylonitrile. It should be noted that the articles presenting the results of the polyacrylonitrile simulation are devoted to the study of a narrow range of issues: the interaction of PAN with solvents [17], the behavior of a single oligomer chain in solution [18], and the interaction of PAN with small-diameter single-walled carbon nanotubes in solution [19]. We can also mention works on the carbonization of PAN [20-23]. At the same time, there are no works devoted to a comparative study of the properties of different carbon fillers.

In this work, we investigated the question of which type of carbon filler is most suitable for PAN. To get the answer, we calculated the adhesion energy of PAN (E_A) on the surface of graphene and CNTs using the molecular mechanics method [24]. Separately, the influence of different surface modifiers on the interaction of the polymer with the filler was considered.

2. Model and calculation method

All calculations were carried out within the framework of fully atomistic molecular mechanics [24]. The initial construction of the molecular systems was carried out using a Nanoobjects module from a MULTICOMP package [25], and time-consuming calculations were carried out using the LAMMPS package [26]. Since the peculiarities of parameterization of interactions of molecular systems can significantly affect the simulation results, we used two Class 2 valence force fields (VFFs) to verify the results obtained: the polymer consistent force field (PCFF) [27] and open parameters for the condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies (COMPASS) VFFs [28]. The PCFF VFF is the most widely used for the simulation of polymer materials, while the COMPASS VFF is considered to be the most accurate since its

parameterization is based on quantum-mechanical calculations from the first principles. However, only a small part of its parameters is freely available.

The following parameters were used in the calculations: the degree of polymerization of PAN (number of comonomers L), the diameter (d) of CNTs, the number of layers forming NPs of CNTs and graphene (n), and the type and density of the surface modifier of graphene NPs. These parameters were used to construct models of PAN, CNT, and graphene. Syndiotactic PAN oligomers were constructed from 6, 8, 10, 12, and 14 acrylonitrile monomers. Graphene NPs were built as stacks of n graphene sheets with dimensions of 38,34×38,34 Å^2. The distance between adjacent sheets was set to 3,3 Å (corresponding to the equilibrium configuration of the NPs), and the number of layers n varied from 1 to 7. To study the effect of surface modification of carbon fillers on PAN adhesion energy, we prepared models of graphene NPs with grafted surfaces. The following compounds were used as surface modifiers: N-(2-aminoethyl)carbamoyl, nitrocyclohexane, benzamide, and dinitrobiphenyl. Two grafting densities of 2% and 5% of the total number of carbon atoms on the NP surface were used. An example of a three-layer graphene NP with nitrocyclohexane on the surface is shown in Figure 1. The set of CNT models included NPs with a length of 38,34 Å and a diameter d from 20 to 140 Å with a fixed number of layers n equal to 3. The number of CNT layers was chosen on the basis of the results of the study of the dependence of the adhesion energy of PAN on the graphene surface as a function of the number of layers in the NPs.

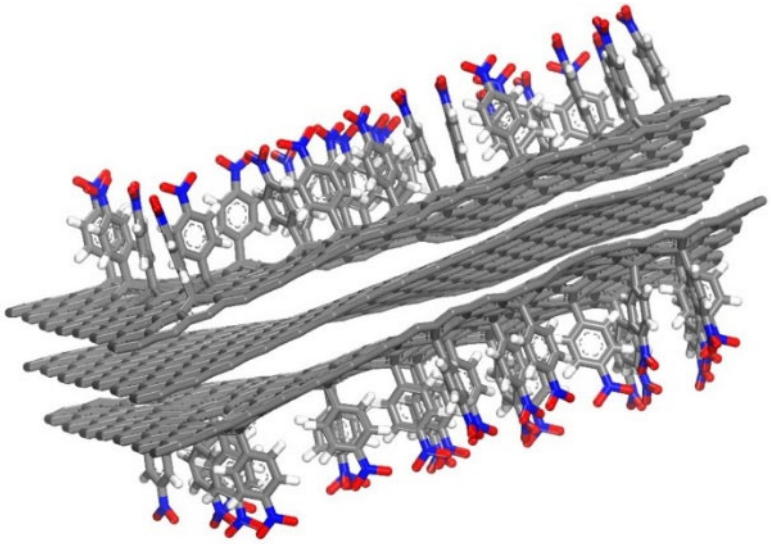
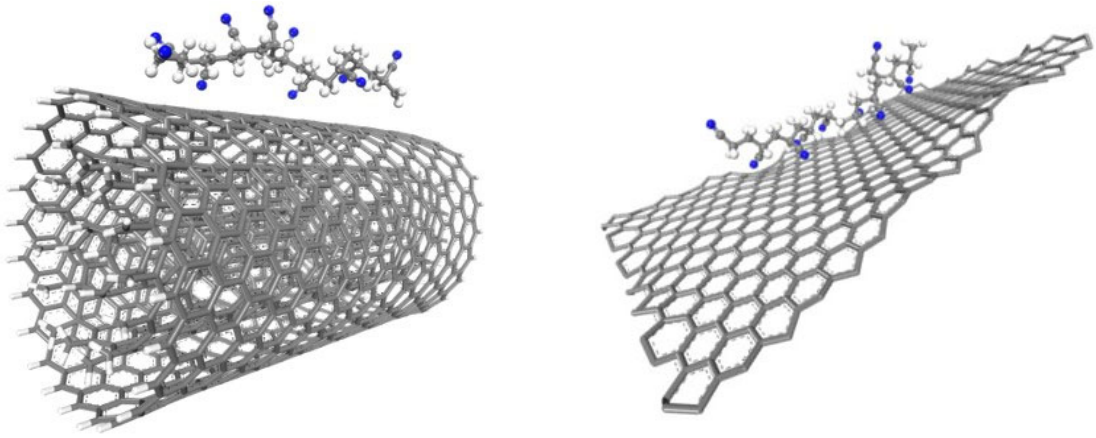


Fig. 1. An example of the three-layer nitrocyclohexane modified graphene of 38,34×38,34 Å^2 in size with the 5% grafting density.

Before calculating the adhesion energy of PAN for each set of parameters, a geometry optimization procedure was performed for the PAN chains and the selected nanoparticle using the FIRE algorithm [29] for 50,000 steps with an

energy convergence threshold of 0,001 kJ/mol. Then, for each molecular model, a short relaxation using molecular dynamics was performed with a step of 0,5 ps in the *NVE* and *NVT* ensembles (at T = 300 K) with a duration of 0,1 ns to obtain equilibrium configurations.

Since the adhesion energy (E_A) characterizes the intensity of the intermolecular interactions and can be interpreted as a change in the potential energy of the prepared system (PAN on the NP surface) and a system where all components are separated by an infinite distance, the following algorithm was used to calculate the E_A. The first step was to construct a system consisting of an oligomeric PAN chain with the number of monomers L and a selected NP. The chain was placed parallel to the NP surface so that its center of mass was close to the center of the graphene NP or half the length of the CNT (along the axis of symmetry). The average distance between the oligomer chain and NP atoms was chosen to be 2 Å (relative to the surface or a modifier on the NP surface) to avoid the overlap of neighboring atoms. In the second step, the geometry of the prepared system was optimized using the FIRE algorithm. In the third step, the system was relaxed in the *NVE* ensemble until the total energy of the system reached an equilibrium value. In the fourth step, the system was also relaxed in the *NVT* ensemble at T = 300 K for 0,5 ns, which is sufficient for the temperature and potential energy of the system to reach a well-defined mean value. The relaxation was then continued for 0,5 ns (productive computation), with the potential energy values of the entire system, filler, and oligomer chain, stored with a step of 0,01 ns for subsequent averaging. Examples of two prepared systems, PAN/CNT and PAN/graphene, are shown in Fig. 2.



a b

Fig. 2. Examples of two prepared systems: PAN oligomer chain of 10 units near the surface of (a) three-walled CNT NP (length 38,34 Å, diameter d = 20,0 Å) and (b) graphene NP (n = 1) of 38,34×38,34 Å^2 in size.

Construction of statistically independent configurations was performed using an «annealing» procedure. The temperature of the systems gradually

increased from 300 K to 400 K over 0,1 ns and then decreased back to 300 K. The maximum temperature value of 400 K was chosen to avoid system destruction. At the end of the annealing cycle, a new equilibration of the system was performed in the *NVT* ensemble at a temperature of 300 K for 0,5 ns. The relaxation of the system was then continued to calculate the average values of the potential energies.

The adhesion energy $E_A(L,i)$ of each prepared system (obtained in i-th annealing cycle) normalized to the molecular weight of PAN (specific adhesion energy) was calculated using the following equation

$$E_A(L,i) = (E_{Full}(L,i) - E_{PAN}(L) - E_{NP}) / M_{PAN}(L),$$

where L is the number of monomers in the oligomeric chain, $M_{PAN}(L)$ is its molecular weight, $E_{Full}(L,i)$ is the total energy of the system at the i-th step of the annealing cycle, $E_{PAN}(L)$ and E_{NP} are the average energies of the isolated oligomeric PAN chains and NP. The $E_A(L,i)$ values were used to calculate the average $E_A(L)$ values. For each set of parameters, 1,000 annealing cycles were performed (i.e., 1,000 independent configurations were built).

3. Calculation results

To study the effect of chain length on $E_A(L)$, oligomer chains with the number of monomers L = 6-14 and three-layer graphene NP were used. The results obtained are shown in Fig. 3. The behavior of $E_A(L)$ allows us to conclude that within the error range the adhesion energy is practically independent of the chain length, so L = 10 was chosen for all subsequent calculations.

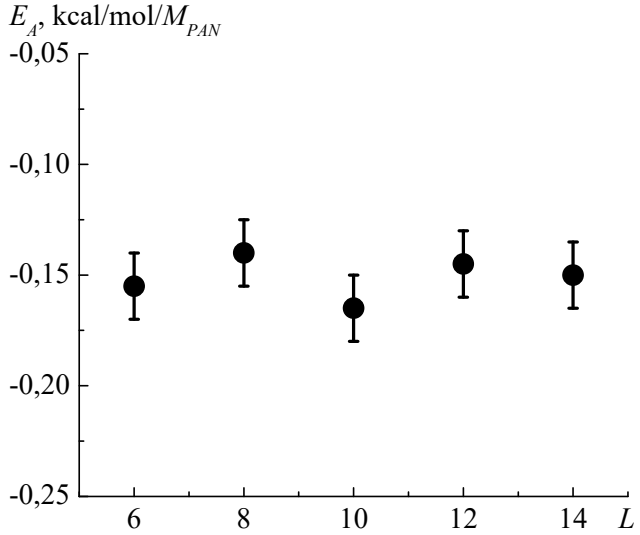


Fig. 3. The specific adhesion energy of PAN (E_A) to the surface of graphene NPs as a function of the number of units L of the oligomer chain. The NP consists of three graphene sheets of 38,34×38,34 Å^2 in size. VFF PCFF.

Next, we investigate the influence of the number of layers in graphene NPs on the specific adhesion energy $E_A(10) \equiv E_A$. In Fig. 4, E_A is plotted as a function of n. It can be seen that the adhesion energy in the modulus increases with increasing n and tends to saturate at $n > 4$. Because graphene NPs were taken as the limiting model of infinite-radius CNTs, this result indicates that multiwalled CNTs should interact more strongly with the polymer matrix compared to single-walled ones.

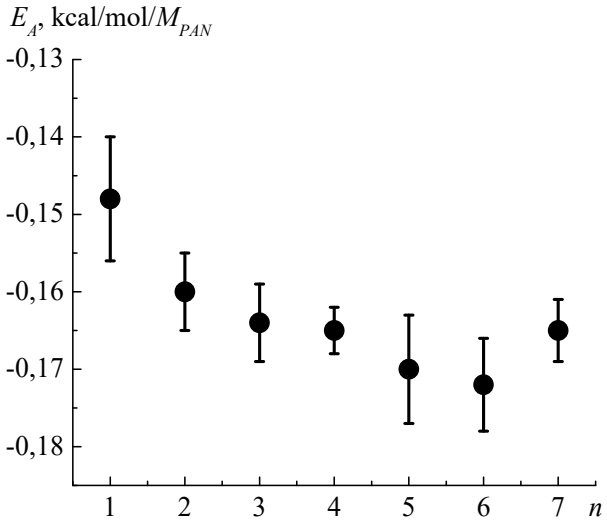


Fig. 4. The specific adhesion energy of PAN (E_A) with L = 10 on the graphene surface as a function of the number of NP layers. The NP consists of n sheets of 38,34×38,34 Å^2 in size. VFF PCFF.

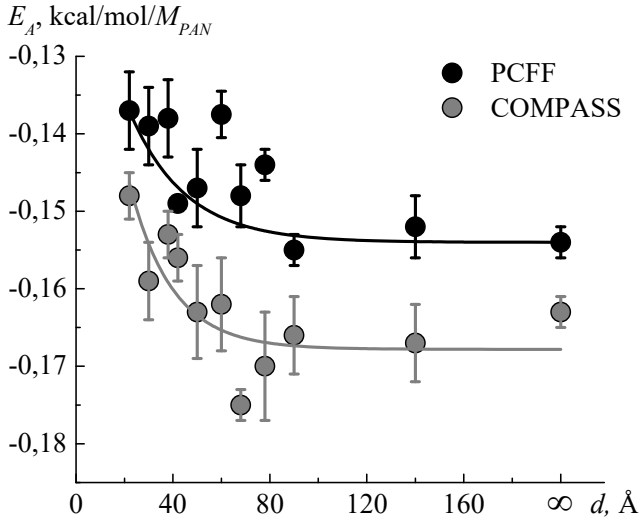


Fig. 5. The PAN adhesion energy (E_A) with L = 10 as a function of the diameter of a three-walled CNT of length 38,34 Å for VFFs COMPASS and PCFF. The rightmost points correspond to the values of the adhesion energy of PAN on the surface of three-layer graphene. This system was used as a reference system.

To study the effect of the CNT radius on the interaction between the

polymer and the filler, a set of three-layer NPs with fixed lengths and different radii was used. In this case, three-layer graphene NPs were used as reference systems, i. e. CNTs with an infinite radius. Figure 5 shows that with increasing CNT diameter, the E_A values reach saturation and tend to the results obtained for three-layer graphene. This allows us to conclude that large-diameter multiwalled CNTs should interact more strongly with PAN than small-diameter single- and double-walled CNTs. To control the influence of the choice of VFF, calculations were performed with two VFFs: PCFF and COMPASS. According to the results shown in Fig. 5, the selected VFFs give similar values of E_A, differing by 0,015 kcal/mol. Thus, to analyze the interaction of PAN with carbon fillers, it is sufficient to perform calculations with one of the selected VFFs.

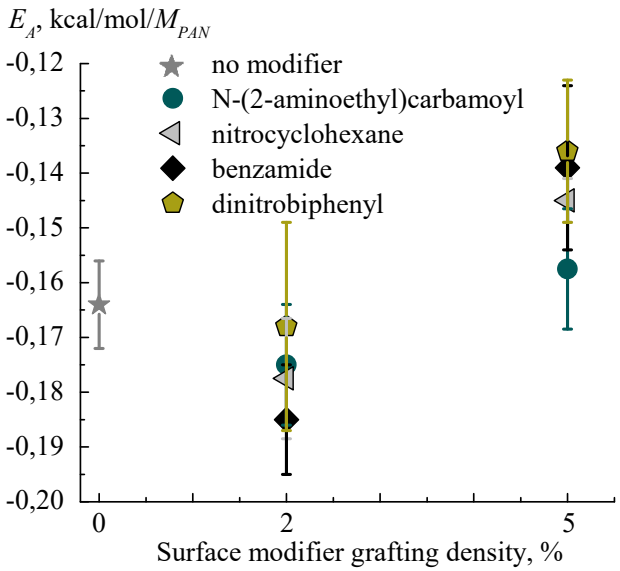
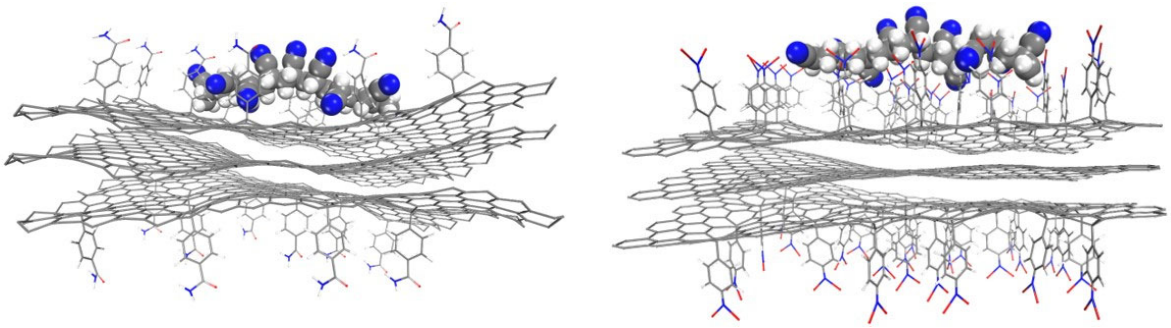


Fig. 6. Adhesion energies of PAN (E_A) to graphene NPs as a function of the type of surface modifier and its grafting density. PAN chain length L = 10. N-(2-aminoethyl)carbamoyl, nitrocyclohexane, benzamide, and dinitrobiphenyl were used as modifiers. Graphene NP of size 38,34×38,34 Å^2 with n = 3 was used. VFF PCFF. The values obtained for NPs without modifiers were used as reference values for E_A.

In the final stage of our investigation, we evaluated the effect of the presence of a surface modifier on the three-layer graphene NPs on the interaction of carbon fillers with PAN. Figure 6 shows the E_A calculated for different surface modifiers as a function of their grafting density. NP without surface modification was used as a reference system. The modifiers selected were N-(2-aminoethyl)carbamoyl, nitrocyclohexane, benzamide, and dinitrobiphenyl. The figure shows that at a grafting density of 2%, the adhesion energy is higher than that of NPs without modifiers. However, as the modifier density increases, the adhesion energy decreases compared to the reference system. According to visual analysis, this is explained by the fact that the

surface modifier can act as a steric hindrance, see Fig. 7. It can be concluded that the most energetically favorable case is a low modifier density on the surface. In this case, a fragment of the polymer chain can be in contact with both the filler surface and the modifier groups.



a b

Fig. 7. An example of graphene NPs (side view) with grafted: (a) benzamide (with a surface density of 2%), and (b) nitrocyclohexane (5%). The NPs are constructed from three graphene sheets of size 38,34×38,34 Å^2 and are shown as wire models. Figures show an oligomer chain of PAN with $L = 10$.

4. Conclusions

Thus, in this work, we evaluated the dependence of the adhesion energy of PAN on the surfaces of CNTs and graphene, depending on the length of the oligomer chain, the number of filler layers, the diameter of the CNTs, and the presence of different modifiers on the graphene surface. Graphene concerning CNTs was taken as a reference system of CNTs of infinite diameter to reveal the effect of the influence of the lengths of the oligomer chains, the number of layers in the carbon filler, and the presence of the surface modifier. The calculations were performed with the fully atomistic molecular mechanics method using two variants of VFFs. The results obtained show that PAN has a high affinity for different types of carbon fillers. At the same time, multiwalled CNTs with large diameters can be considered as a preferred filler because they interact more strongly with the polymer compared to single-walled CNTs and CNTs with smaller diameters. This is indirectly consistent with the results of studies investigating the properties of polyacrylonitrile-based carbon fibers and different types of carbon nanotubes [8]. The results obtained also show that, when using the surface modifier, it is possible to increase the adhesion energy of PAN only in the case of low graft densities of carbon fillers surface. Although our calculations show that multiwalled graphene should interact more strongly with PANs than CNTs, we prefer multiwalled carbon nanotubes because (due to their geometric properties) they are more easily ordered along the fiber axis than graphene by pressing the spinning solution through a spinneret and subsequent repeated drawing of the formed fiber. As a result, they can act as an orientation template for the ordering of PANs in the fiber and contribute to the production

of stronger carbon fibers.

The study was funded by a grant Russian Science Foundation No. 23-23-00065, https://rscf.ru/project/23-23-00065/, all calculations were carried out using the equipment of the Centre for Collective Use of Super High-Performance Computing Resources of the Lomonosov Moscow State University [30].

References:

1. Huang X. Fabrication and properties of carbon fibers, *Materials*, 2009, vol. 2, issue 4, pp. 2369-2403. DOI: 10.3390/ma2042369.
2. Minus M.L., Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers, *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 2005, vol. 57, issue 2, pp. 52-58. DOI: 10.1007/s11837-005-0217-8.
3. Park S.-J. *Carbon fibers,* 2nd ed. Singapore: Springer, 2018, 358 p.
4. Nataraj S.K., Yang K.S., Aminabhavi T.M. Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art-review, *Progress in Polymer Science*, 2012, vol. 37, issue 3, pp. 487-513. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.
5. Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P. Acrylic precursors for carbon fibers, *Polymer Reviews*, 1991, vol. 31, issue 1, pp. 1-89. DOI: 10.1080/15321799108021557.
6. Chang H., Luo J., Gulgunje P.V., Kumar S. Structural and functional fibers, *Annual Review of Materials Research*, 2017, vol. 47, pp. 331-359. DOI: 10.1146/annurev-matsci-120116-114326.
7. Newcomb B.A. Processing, structure, and properties of carbon fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 91, issue 1, pp. 262-282. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.10.018.
8. Chae H.G., Sreekumar T.V., Uchida T., Kumar S.A. A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber, *Polymer*, 2005, vol. 46, issue 24, pp. 10925-10935. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.08.092.
9. Jain R., Minus M.L., Chae H.G., Kumar S**.** Processing, structure, and properties of PAN/MWNT composite fibers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, vol. 295, issue 8, pp. 742-749. DOI: 10.1002/mame.201000083.
10. George E., Joy J., Anas S. Acrylonitrile-based polymer/graphene nanocomposites: A review, *Polymer Composites*, 2021, vol. 42, issue 10, art. no. 4961, 20 p. DOI: 10.1002/pc.26224.
11. Eom W., Lee S.H., Shin H. et al. Microstructure-controlled polyacrylonitrile/graphene fibers over 1 gigapascal strength, *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 8, pp. 13055-13064. DOI: 10.1021/acsnano.1c02155.
12. Chae H.G., Minus M.L., Rasheed A., Kumar S. Stabilization and carbonization of gel spun polyacrylonitrile/single-wall carbon nanotube composite fibers, *Polymer*, 2007, vol. 48, issue 13, pp. 3781-3789. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.04.072.
13. Andrews R., Jacques D., Rao A.M. et al. Nanotube composite carbon fibers, *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 75, issue 9, pp. 1329-1331. DOI: 10.1063/1.124683.
14. Newcomb B.A., Giannuzzi L.A., Lyons K.M. et al. High resolution transmission electron microscope study on polyacrylonitrile / carbon nanotube based carbon fibers and the effect of structure development on the thermal and electrical conductivities, *Carbon*, 2015, vol. 93, pp. 502-514. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.05.037.
15. Prilutsky S., Zussman E., Cohen Y. Carbonization of electrospun poly(acrylonitrile) nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes observed by transmission electron microscope with In Situ heating, *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, vol. 48, issue 20, pp. 2121-2128. DOI: 10.1002/polb.22092.
16. Ye H., Lam H., Titchenal N. et al. Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes–polymer nanofibers, *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 85, issue 10, pp. 1775-1777. DOI: 10.1063/1.1787892.
17. Wu Q.-Y., Wu P.G., Chen X.-N., Xu Z.-K. Interactions between polyacrylonitrile and solvents: density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, vol. 116, issue 28, pp. 8321-8330. DOI: 10.1021/jp304167f.
18. Pires J.M., de Oliveira O.V., Freitas L.C.G. et al. Molecular dynamic simulations of polyacrylonitrile in ethanol and water solvents, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, vol. 995, issue 2, pp. 75-78. DOI: 10.1016/j.comptc.2012.06.032.
19. Pramanik C., Jamil T., Gissinger J.R. et al. Polyacrylonitrile interactions with carbon nanotubes in solution: conformations and binding as a function of solvent, temperature, and concentration, *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 29, issue 50, art. no. 1905247, 12 p. DOI: 10.1002/adfm.201905247.
20. Meng J., Zhang Y., Cranford S.W., Minus M.L. Nanotube dispersion and polymer conformational confinement in a nanocomposite fiber: a joint computational experimental study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, vol. 118, issue 31, pp. 9476-9485. DOI: 10.1021/jp504726w.

21. Saha B., Furmanchuk O., Dzenis Y., Schatz G.C. Multi-step mechanism of carbonization in templated polyacrylonitrile derived fibers: ReaxFF model uncovers origins of graphite alignment, *Carbon*, 2015, vol. 94, pp. 694-704. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07.048.
22. Lee J., Choi J.I., Cho A.E. et al. Origin and control of polyacrylonitrile alignments on carbon nanotubes and graphene nanoribbons, *Advanced and Functional Materials*, 2018, vol. 28, issue 15, art. no. 1706970, 7 p. DOI: 10.1002/adfm.201706970.
23. Heo S.J., Kim K.H., Han B. et al. Defect structure evolution of polyacrylonitrile and single wall carbon nanotube nanocomposites: a molecular dynamics simulation approach, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, issue 1, art. no. 11816, 10 p. DOI: 10.1038/s41598-020-68812-7.
24. Khalatur P.G. Molecular dynamics simulations in polymer science: methods and main results, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012, vol. 1, pp. 417-460. DOI: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00016-9.
25. Akhukov M.A. Chorkov V.A., Gavrilov A.A. et al. MULTICOMP package for multilevel simulation of polymer nanocomposites, *Computational Materials Science*, 2023, vol. 216, art. no. 111832, 16 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2022.111832.
26. LAMMPS molecular dynamics simulator. Available at: www.url: https://lammps.sandia.gov. (accessed 17.08.2024).
27. Sun H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes, *Macromolecules*, 1995, vol. 28, issue 3, pp. 701-712. DOI: 10.1021/MA00107A006.
28. Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - overview with details on alkane and benzene compounds, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, issue 38, pp. 7338-7364. DOI: 10.1021/jp980939v.
29. Guenole J., Nöhring W.G., Vaid A. et al. Assessment and optimization of the fast inertial relaxation engine (FIRE) for energy minimization in atomistic simulations and its implementation in LAMMPS, *Computational Materials Science*, 2020, vol. 175, art. no. 109584, 10 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109584.
30. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A. et al**.** Supercomputer lomonosov-2: large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community, *Supercomputing Frontiers and Innovations*, 2019, vol. 6, issue 2, pp. 4-11. DOI: 10.14529/jsfi190201.

Библиографический список:

1. **Huang, X.** Fabrication and properties of carbon fibers / X. Huang // Materials. – 2009. – V. 2. – I. 4. – P. 2369-2403. DOI: 10.3390/ma2042369.
2. **Minus, M.L.** The processing, properties, and structure of carbon fibers / M.L. Minus, S. Kumar // The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society. – 2005. – V. 57. – I. 2. – P. 52-58. DOI: 10.1007/s11837-005-0217-8.
3. **Park, S.-J.** Carbon fibers / S.-J. Park. – 2nd ed. – Singapore: Springer, 2018. – 358 p.
4. **Nataraj, S.K.** Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art-review / S.K. Nataraj, K.S. Yang, T.M. Aminabhavi // Progress in Polymer Science. – 2012. – V. 37. – I. 3. – P. 487-513. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.
5. **Gupta, A.K.** Acrylic precursors for carbon fibers / A.K. Gupta, D.K. Paliwal, P. Bajaj // Polymer Reviews. – 1991. – V. 31. – I. 1. – P. 1-89. DOI: 10.1080/15321799108021557.
6. **Chang, H.** Structural and functional fibers / H. Chang, J. Luo, P.V. Gulgunje, S. Kumar // Annual Review of Materials Research. – 2017. – V. 47. – P. 331-359. DOI: 10.1146/annurev-matsci-120116-114326.
7. **Newcomb, B.A.** Processing, structure and properties of carbon fibers / B.A. Newcomb // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2016. – V. 91. – I. 1. – P. 262-282. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.10.018.
8. **Chae, H.G.** A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber / H.G. Chae, T.V. Sreekumar, T. Uchida, S.A. Kumar // Polymer. – 2005. – V. 46. – I. 24. – P. 10925-10935. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.08.092.
9. **Jain, R.** Processing, structure, and properties of PAN/MWNT composite fibers / R. Jain, M.L. Minus, H.G. Chae, S. Kumar // Macromolecular Materials and Engineering. – 2010. – V. 295. – I. 8. – P. 742-749. DOI: 10.1002/mame.201000083.
10. **George, E.** Acrylonitrile-based polymer/graphene nanocomposites: A review / E. George, J. Joy, S. Anas // Polymer Composites. – 2021. – V. 42. – I. 10. – Art. № 4961. – 20 p. DOI: 10.1002/pc.26224.
11. **Eom, W.** Microstructure-controlled polyacrylonitrile/graphene fibers over 1 gigapascal strength / W. Eom, S.H. Lee, H. Shin et al. // ACS Nano. – 2021. – V. 15. – I. 8. – P. 13055-13064. DOI: 10.1021/acsnano.1c02155.
12. **Chae, H.G.** Stabilization and carbonization of gel spun polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite fibers / H.G. Chae, M.L. Minus, A. Rasheed, S. Kumar // Polymer. – 2007. – V. 48. – I. 13. – P. 3781-

3789. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.04.072.
13. **Andrews, R.** Nanotube composite carbon fibers / R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao et al. // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 75. – I. 9. – P. 1329-1331. DOI: 10.1063/1.124683.
14. **Newcomb, B.A.** High resolution transmission electron microscope study on polyacrylonitrile / carbon nanotube based carbon fibers and the effect of structure development on the thermal and electrical conductivities / B.A. Newcomb, L.A. Giannuzzi, K.M. Lyons et al. // Carbon. – 2015. – V. 93. – P. 502-514. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.05.037.
15. **Prilutsky, S.** Carbonization of electrospun poly(acrylonitrile) nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes observed by transmission electron microscope with in situ heating / S. Prilutsky, E. Zussman, Y. Cohen // Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2010. – V. 48. – I. 20. – P. 2121-2128. DOI: 10.1002/polb.22092.
16. **Ye, H.** Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes–polymer nanofibers / H. Ye, H. Lam, N. Titchenal et al. // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – I. 10. – P. 1775-1777. DOI: 10.1063/1.1787892.
17. **Wu, Q.-Y.** Interactions between polyacrylonitrile and solvents: density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis / Q.-Y. Wu, X.-N. Chen, L.-S. Wan, Z.-K. Xu // The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – V. 116. – I. 28. – P. 8321-8330. DOI: 10.1021/jp304167f.
18. **Pires, J.M.** Molecular dynamic simulations of polyacrylonitrile in ethanol and water solvents / J.M. Pires, O.V. de Oliveira, L.C.G. Freitas et al. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2012. – V. 995. – I. 2. – P. 75-78. DOI: 10.1016/j.comptc.2012.06.032.
19. **Pramanik, C.** Polyacrylonitrile interactions with carbon nanotubes in solution: conformations and binding as a function of solvent, temperature, and concentration / C. Pramanik, T. Jamil, J.R. Gissinger et al. // Advanced Functional Materials. – 2019. – V. 29. – I. 50. – Art. № 1905247. – 12 p. DOI: 10.1002/adfm.201905247.
20. **Meng, J.** Nanotube dispersion and polymer conformational confinement in a nanocomposite fiber: a joint computational experimental study / J. Meng, Y. Zhang, S.W. Cranford, M.L. Minus // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 118. – I. 31. – P. 9476-9485. DOI: 10.1021/jp504726w.
21. **Saha, B.** Multi-step mechanism of carbonization in templated polyacrylonitrile derived fibers: ReaxFF model uncovers origins of graphite alignment / B. Saha, O. Furmanchuk, Y. Dzenis, G.C. Schatz // Carbon. – 2015. – V. 94. – P. 694-704. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07.048.
22. **Lee, J.** Origin and control of polyacrylonitrile alignments on carbon nanotubes and graphene nanoribbons / J. Lee, J.I. Choi, A.E. Cho et al. // Advanced and Functional Materials. – 2018. – V. 28. – I. 15. – Art. № 1706970. – 7 p. DOI: 10.1002/adfm.201706970.
23. **Heo, S.J.** Defect structure evolution of polyacrylonitrile and single wall carbon nanotube nanocomposites: a molecular dynamics simulation approach / S.J. Heo, K.H. Kim, B. Han, et al. // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – I. 1. – Art. № 11816. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-020-68812-7.
24. **Khalatur, P.G.** Molecular dynamics simulations in polymer science: methods and main results / P.G. Khalatur // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – V. 1. – P. 417-460. DOI: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00016-9.
25. **Akhukov, M.A.** MULTICOMP package for multilevel simulation of polymer nanocomposites / M.A. Akhukov, V.A. Chorkov, A.A. Gavrilov et al. // Computational Materials Science. – 2023. – V. 216. – Art. № 111832. – 16 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2022.111832.
26. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Access mode: www.url: https://lammps.sandia.gov. – 17.08.2024.
27. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – I. 3. – P. 701-712. DOI: 10.1021/MA00107A006.
28. **Sun, H.** COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - overview with details on alkane and benzene compounds / H. Sun // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – I. 38. – P. 7338-7364. DOI: 10.1021/jp980939v.
29. **Guenole, J.** Assessment and optimization of the fast inertial relaxation engine (FIRE) for energy minimization in atomistic simulations and its implementation in LAMMPS / J. Guenole, W.G. Nöhring, A. Vaid et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 175. – Art. № 109584. – 10 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109584.
30. **Voevodin, V.V.** Supercomputer lomonosov-2: large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community / V.V. Voevodin, A.S. Antonov, D.A. Nikitenko et al. // Supercomputing Frontiers and Innovations. – 2019. –- V. 6. – I. 2. – P. 4-11. DOI: 10.14529/jsfi190201.

УДК 544.23.02/.03 *Оригинальная статья*

Изучение взаимодействия олигомерных цепей полиакрилонитрила с углеродными наполнителями

П.В. Комаров, М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.481

Аннотация: В рамках полноатомного молекулярно-механического моделирования с использованием двух валентно-силовых полей: полимерного согласованного силового поля и открытой части оптимизированных молекулярных потенциалов конденсированной фазы для атомистического моделирования исследована зависимость энергии адгезии олигомерных цепей полиакрилонитрила к поверхности углеродных наночастиц, таких как нанотрубки и графен. В качестве основных параметров для расчетов выбраны: длина олигомерной цепи полиакрилонитрила, количество слоев в наночастице графена, диаметр углеродной нанотрубки, а также тип и плотность молекул модификатора на поверхности графена. Графен рассматривался как предельный случай – углеродной нанотрубки большого диаметра. В качестве модификаторов поверхности выбраны N-(2-аминоэтил)карбамоил, нитроциклогексан, бензамид и динитробифенил. Показано, что с увеличением числа слоев и диаметра углеродной нанотрубки энергия адгезии полиакрилонитрила возрастает, что позволяет рассматривать многослойные углеродные нанотрубки больших диаметров в качестве предпочтительного наполнителя для полиакрилонитрила. Полученные результаты также показывают, что поверхностный модификатор может увеличить энергию адгезии полиакрилонитрила в случае малых значений плотности прививки модификатора.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, графен, компьютерное моделирование.

Комаров Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., доцент, кафедры общей физики, ведущий научный сотрудник управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Малышев Максим Дмитриевич – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры физической химии, научный сотрудник управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Бабуркин Павел Олегович – к.ф.-м.н., научный сотрудник управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Pavel V. Komarov – Dr. Sc., Docent, Department of General Physics, Leading Researcher of the Department of Scientific Research, Tver State University
Maxim D. Malyshev – Ph. D., Senior Lecturer, Department of Physical Chemistry, Researcher of the Scientific Research Department, Tver State University
Pavel O. Baburkin – Ph. D., Researcher, Department of Scientific Research, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 24.07.2024; после рецензирования/revised: 22.08.2024; принята/accepted: 29.08.2024.

УДК 530.145 *Краткое сообщение*

Взаимосвязь строение-свойство для фторалканов

А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
prospectpobedy@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.493

Аннотация: Методом G4 рассчитаны энтальпии образования (ΔH_f^0) для молекул CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2F, где $3 \le n \le 5$, CH_3-$(CH_2)_n$-CHF_2, где $3 \le n \le 4$, CH_2F-$(CH_2)_3$-CH_2F, CHF_2-$(CH_2)_3$-CHF_2, CF_3-$(CH_2)_3$-CHF_2, CF_3-$(CH_2)_3$-CF_3, CHF_2-$(CH_2)_3$-CH_2F, CF_3-$(CH_2)_3$-CH_2F, фторзамещенных изобутана $C_4H_mF_k$, где $0 \le m \le 9$, k=10-m и неопентана $C_5H_mF_k$, где $0 \le m \le 11$, k = 12-m. Вместе с ранее вычисленными значениями ΔH_f^0 для молекул фторэтанов, фторбутанов и фторпропанов они образовали обучающее множество из 180 величин. Предложена схема вычисления энтальпии образования молекул M: $\Delta H_f^0(M)_{add} = \sum \Delta H_f^0(R) + a \cdot \Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,2} + b \cdot \Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,3} + c \cdot \Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,4}$, где $\Delta H_f^0(R)$ – вклады в энтальпию групп R ($R = CH_3, CH_2, CH, C, CH_2F, CHF_2, CF_3, CHF, CF_2, CF$), $\Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,2}$, $\Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,3}$, $\Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,4}$ – вклады взаимодействия двух атомов фтора, связанных с атомами углерода через одну, две и три связи C-C соответственно, а a, b, c – количество фтор-фтор взаимодействий через одну, две и три связи C-C соответственно. Найдены величины всех вкладов. Сравнением показана значительно большая эффективность предложенной схемы по сравнению с простым аддитивно-групповым подходом.

Ключевые слова: взаимосвязь «строение-свойство», термодинамические свойства, аддитивная модель, электронное строение, энтальпия образования, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, фторалканы, изобутан, неопентан.

1. Введение

Фторсодержащих органические соединения широко применяются в промышленности для получения фреонов, тефлонов, термо- и химически стойких материалов, материалов для медицины и т.д. В то же время для этих веществ недостаточно экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам, важнейшей из которых является стандартная энтальпия образования из простых веществ ΔH_f^0.

Важным инструментом прогнозирования термодинамических свойств органических веществ служат аддитивные модели, основанные на взаимосвязи «строение-свойство» (Quantitative Structure – Property Relationship – QSPR) [1-2]. В подобных методах неизвестное экстенсивный параметр соединения может быть найден как сумма известных парциальных вкладов его фрагментов (атомов, групп, связей и т.д.). Использование аддитивных схем встречает ряд трудностей при оценке свойств некоторых классов веществ, в том числе для органических соединений фтора [3-5]. В рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (The quantum theory of atoms in molecules – QTAIM) [6-14] это объясняется сильным индуктивным влиянием фтора на распределении электронной

© А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов, 2024

плотности $\rho(r)$. Химически одинаковые фрагменты, имеющие разное электронное строение, будут вносить разные вклады в термодинамические свойства молекул, то есть не будут переносимыми. Многообразие применения и недостаток данных по энтальпиям образования порождает необходимость в инструменте для быстрой и точной оценки ΔH_f^0 фторсодержащих соединений, что делает актуальным усовершенствование аддитивных схем с учетом внутримолекулярных взаимодействий.

2. Постановка задачи

Конкретизация феноменологических моделей «строение-свойство» для фторалканов [3-5] встретила ряд указанных затруднений. Во-первых, сильное индуктивное влияние фтора, распространяющееся на 4 соседние группы CH_2 [9-14] вдоль углеводородной цепи, которое ограничивает переносимость фрагментов. Во-вторых, экспериментальные значения термодинамических свойств найдены только для малой доли фторалканов. Так, в [16] имеются значения ΔH_f^0 только для 14 соответствующих соединений. Целью данной работы является поиск количественной корреляции «строение-свойство» для энтальпий образования фторалканов, учитывающей влияние атомов фтора вдоль цепи молекулы.

3. Результаты

Имеющихся в литературе экспериментальных значений ΔH_f^0 недостаточно для построения надежной корреляционной модели. Поэтому в качестве базы реперных значений было решено использовать величины энтальпий образования, рассчитанные современными квантово-механическими методами $\Delta_f H_{calc}^0$. Значения $\Delta_f H_{calc}^0$, найденные методом $G-4$ для молекул фторпропанов и фторэтанов взяты из [11], для фторбутанов - из [14]. Дополнительно в работе были рассчитаны значения энтальпий образования для фторалканов вида $CH_3-(CH_2)_n-CH_2F$, где $3 \le n \le 5$, $CH_3-(CH_2)_n-CHF_2$, $CH_3-(CH_2)_n-CF_3$ где $3 \le n \le 4$, $CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$, $CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CF_3$, $CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$, $CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$, фторзамещенных изобутана $C_4H_mF_k$, где $0 \le m \le 9$, $k=10-m$ и неопентана $C_5H_mF_k$, $0 \le m \le 11$, $k=12-m$. Для расчета энтальпии образования $\Delta_f H_{calc}^0$ молекул использовалось соотношение:

$$\Delta H_f^0(M) = H(M) - [\sum H(A) - \sum \Delta H_f^0(A)], \quad (1)$$

где $H(A)$ и $H(M)$ – соответственно энтальпии атомов A составляющих соединение M и энтальпии соединения, $\Delta H_f^0(A)$ – энтальпия образования

атомов. Значения $H(A)$ и $H(M)$ были получены методом $G-4$ [17]. Значения $\Delta H_f^0(A)$ взяты из [14]: $\Delta H_f^0(F)$= 79,34 кДж/моль, $\Delta H_f^0(H)$= 218 кДж/моль, $\Delta H_f^0(C)$= 716,67 кДж/моль. Все рассчитанные в работе величины $\Delta H_{f\,calc}^0$ приведены в Таблицах 1-3. Всего обучающее множество включило энтальпии образования 180 фторсодержащих молекул.

Таблица 1. Рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta H_{f\,calc}^0$ (кДж/моль) фторзамещенных алканов.

Молекула	$\Delta H_{f\,calc}^0$	Молекула	$\Delta H_{f\,calc}^0$
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2F$	-333,9	$CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$	-518,2
$CH_3-(CH_2)_4-CH_2F$	-355,4	$CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$	-978,4
$CH_3-(CH_2)_5-CH_2F$	-377,0	$CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$	-1228,4
$CH_3-(CH_2)_3-CHF_2$	-564,8	$CF_3-(CH_2)_3-CF_3$	-1477,1
$CH_3-(CH_2)_4-CHF_2$	-586,4	$CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$	-749,7
$CH_3-(CH_2)_3-CF_3$	-815,8	$CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$	-999,0
$CH_3-(CH_2)_4-CF_3$	-837,3		

Первым этапом было использование аддитивно-группового подхода, в котором значение ΔH_f^0 молекулы M находится как сумма вкладов групп:

$$\Delta H_f{}^0(M)_{add} = \sum \Delta H_f^0(R), \qquad (2)$$

где $\Delta H_f^0(R)$ – вклады групп $R = CH_3$, CH_2, CH, C, CH_2F, CHF_2, CF_3, CHF, CF_2, CF. Значения $\Delta H_f^0(CH_3)$, $\Delta H_f^0(CH_2)$, $\Delta H_f^0(CH)$, $\Delta H_f^0(C)$ были взяты из [18], остальные вклады были найдены методом наименьших квадратов. На примере молекулы $CHF_2-CHF-CHF-CHF_2$ энтальпия образования рассчитывается следующим образом:
$\Delta H_f{}^0(CHF_2-CHF-CHF-CHF_2)_{add} = 2\cdot\Delta H_f^0(CHF_2)+2\cdot\Delta H_f^0(CHF)$=-1308,7 кДж/моль, рассчитанное значение энтальпии для этой молекулы $\Delta H_f{}^0(CHF_2-CHF-CHF-CHF_2)_{calc}$=-1299,8 [14], следовательно невязка $\Delta = \left|\Delta H_f{}^0{}_{add} - \Delta H_f{}^0{}_{calc}\right|$= 8,9 кДж/моль. Средняя невязка для метода Δ= 17,0 кДж/моль, максимальная невязка – 53,8 кДж/моль. Такое большое расхождение подтверждает необходимость учета различий электронного строения соединений.

Для усовершенствования метода были введены вклады обусловленные установленным [9-14] взаимодействием атомов фтора: $\Delta H_f^0(F-F)_{1,2}$ – вклад взаимодействия двух атомов F, связанных с

соседними атомами углерода (через одну связь $C-C$), $\Delta H_f^0(F-F)_{1,3}$ – вклад взаимодействия двух атомов F, связанных с атомами углерода через две связи $C-C$, $\Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$ – вклад взаимодействия атомов F, связанных с атомами углерода через три связи $C-C$. Вклад $\Delta H_f^0(F-F)_{1,5}$ (вклад взаимодействия атомов F, связанных с атомами углерода через четыре связи $C-C$) не был определен из-за ограниченного обучающего множества значений, однако полученные результаты позволяют полагать, что он должен быть достаточно мал.

Таблица 2. Рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta H_{f\,calc}^0$ фторзамещенных изобутана, в кДж/моль.

Молекула	$\Delta H_{f\,calc}^0$	Молекула	$\Delta H_{f\,calc}^0$
$(CH_3)_2-(CH)-(CH_2F)$	-321,6	$(CH_3)_2-(CF)-(CH_2F)$	-533,5
$(CH_3)-(CH)-(CH_2F)_2$	-504,6	$(CH_3)-(CF)-(CH_2F)_2$	-706,9
$(CH_3)_2-(CH)-(CHF_2)$	-551,7	$(CH_3)_2-(CF)-(CHF_2)$	-751,2
$(CH_2F)_3-(CH)$	-684,1	$(CH_2F)_3-(CF)$	-877,8
$(CH_3)-(CH)-(CHF_2)(CH_2F)$	-730,5	$(CH_3)-(CF)-(CHF_2)(CH_2F)$	-926,8
$(CH_3)_2-(CH)-(CF_3)$	-801,6	$(CH_3)_2-(CF)-(CF_3)$	-999,1
$(CHF_2)-(CH)-(CH_2F)_2$	-898,4	$(CHF_2)-(CF)-(CH_2F)_2$	-1080,6
$(CH_3)-(CH)-(CH_2F)(CF_3)$	-977,9	$(CH_3)-(CF)-(CH_2F)(CF_3)$	-1165,9
$(CH_3)-(CH)-(CHF_2)_2$	-947,3	$(CH_3)-(CF)-(CHF_2)_2$	-1125,3
$(CH_3)-(CH)-(CHF_2)(CF_3)$	-1196,2	$(CH_3)-(CF)-(CHF_2)(CF_3)$	-1372,5
$(CHF_2)_2-(CH)-(CH_2F)$	-1111,0	$(CHF_2)_2-(CF)-(CH_2F)$	-1281,2
$(CH_2F)_2-(CH)-(CF_3)$	-1147,3	$(CH_2F)_2-(CF)-(CF_3)$	-1325,2
$(CHF_2)_3-(CH)$	-1324,6	$(CHF_2)_3-(CF)$	-1479,7
$(CH_3)-(CH)-(CF_3)_2$	-1435,7	$(CH_3)-(CF)-(CF_3)_2$	-1609,1
$(CH_2F)(CHF_2)-(CH)-(CF_3)$	-1359,5	$(CH_2F)(CHF_2)-(CF)-(CF_3)$	-1526,9
$(CHF_2)_2-(CH)-(CF_3)$	-1569,9	$(CHF_2)_2-(CF)-(CF_3)$	-1724,6
$(CH_2F)-(CH)-(CF_3)_2$	-1597,6	$(CH_2F)-(CF)-(CF_3)_2$	-1763,2
$(CHF_2)-(CH)-(CF_3)_2$	-1808,3	$(CHF_2)-(CF)-(CF_3)_2$	-1961,5
$(CF_3)_3-(CH)$	-2037,9	$(CF_3)_3-(CF)$	-2191,6
$(CH_3)_3-(CF)$	-356,8		

Таким образом, ΔH_f^0 представляется как:

$$\Delta H_f^0(M)_{add} = \sum \Delta H_f^0(R) + a \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,2} + b \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,3} + c \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,4}, \quad (3)$$

где a, b, c – количество взаимодействий F-F через одну, две и три связи $C-C$ соответственно.

Таблица 3. Рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta H_{f\,calc}^0$ фторзамещенных неопентана, в кДж/моль.

Молекула	$\Delta H_{f\,calc}^0$	Молекула	$\Delta H_{f\,calc}^0$
$(CH_3)_3-C-(CH_2F)$	-356,5	$(CH_3)-C-(CH_2F)(CHF_2)(CF_3)$	-1399,5
$(CH_3)_2-C-(CH_2F)_2$	-535,3	$(CH_2F)_3-C-(CF_3)$	-1353,4
$(CH_3)_3-C-(CHF_2)$	-586,2	$(CH_2F)_2-C-(CHF_2)(CF_3)$	-1562,9
$(CH_3)_3-C-(CF_3)$	-835,4	$(CH_3)(CH_2F)-C-(CF_3)_2$	-1635,0
$(CH_3)_2-C-(CH_2F)(CHF_2)$	-764,3	$(CH_2F)-C-(CHF_2)_3$	-1536,1
$(CH_3)-C-(CH_2F)_3$	-721,3	$(CH_3)-C-(CHF_2)_2(CF_3)$	-1612,8
$(CH_2F)_4-C$	-899,5	$(CH_3)-C-(CHF_2)(CF_3)_2$	-1842,9
$(CH_3)-C-(CHF_2)(CH_2F)_2$	-929,2	$(CH_2F)_2-C-(CF_3)_2$	-1790,0
$(CHF_2)_2-C-(CH_3)_2$	-975,3	$(CHF_2)_4-C$	-1745,2
$(CH_3)_2-C-(CH_2F)(CF_3)$	-1012,1	$(CH_2F)-C-(CHF_2)_2(CF_3)$	-1769,6
$(CH_3)_2-C-(CHF_2)(CF_3)$	-1232,0	$(CH_3)-C-(CF_3)_3$	-2078,6
$(CH_3)-C-(CH_2F)(CHF_2)_2$	-1160,0	$(CHF_2)_3-C-(CF_3)$	-1960,0
$(CH_3)-C-(CH_2F)_2(CF_3)$	-1176,9	$(CH_2F)-C-(CHF_2)(CF_3)_2$	-2005,2
$(CHF_2)_3-C-(CHF_2)$	-1103,3	$(CH_2F)-C-(CF_3)_3$	-2234,5
$(CH_3)-C-(CHF_2)_3$	-1373,7	$(CHF_2)_2-C-(CF_3)_2$	-2195,9
$(CHF_2)_2-C-(CHF_2)_2$	-1326,6	$(CHF_2)-C-(CF_3)_3$	-2436,9
$(CH_3)_2-C-(CF_3)_2$	-1470,4	$(CH_2F)_2-C-(CF_3)_2$	-1790,0

Таблица 4. Вклады в ΔH_f^0 фторалканов, в кДж/моль.

$\Delta H_f^0(CH_3)$	-41,04	$\Delta H_f^0(CH)$	-13,39
$\Delta H_f^0(CH_2F)$	-227,3	$\Delta H_f^0(CF)$	-228,45
$\Delta H_f^0(CHF_2)$	-455,14	$\Delta H_f^0(C)$	-1,69
$\Delta H_f^0(CF_3)$	-709,8	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,2}$	8,83
$\Delta H_f^0(CH_2)$	-21,76	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,3}$	3,57
$\Delta H_f^0(CHF)$	-227,34	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$	1,40
$\Delta H_f^0(CF_2)$	-471,15	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,5}$	?

Значения всех вкладов, найденные методом наименьших квадратов,

приведены в Таблице 4. Так например, энтальпия образования $CHF_2-CHF-CHF-CHF_2$ рассчитывается следующим образом: $\Delta H_f^0(CHF_2-CHF-CHF-CHF_2)_{add}=2\cdot\Delta H_f^0(CHF_2)+2\cdot\Delta H_f^0(CHF)+5\cdot\Delta H_f^0(F-F)_{1,2}+$ $+4\cdot\Delta H_f^0(F-F)_{1,3}+4\cdot\Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$= -1300,9 кДж/моль, то есть невязка Δ=1,1 кДж/моль. Средняя невязка модели составила 3,8 кДж/моль, что имеет тот же порядок, что и средняя погрешность экспериментальных данных ΔH_f^0 фторалканов, максимальная невязка равна 18,3 кДж/моль.

4. Выводы

В работе рассчитаны энтальпии образования для фторалканов вида $CH_3-(CH_2)_n-CH_2F$, где $3\le n\le 5$, $CH_3-(CH_2)_n-CHF_2$, где $3\le n\le 4$, $CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$, $CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CF_3$, $CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$, $CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$, фторзамещенных изобутана $C_4H_mF_k$, где $0\le m\le 9$, $k=10-m$ и неопентана $C_5H_mF_k$, $0\le m\le 11$, $k=12-m$. На основе 180 реперных значений $\Delta H_{f\,calc}^0$ предложена корреляция «строение-свойство» для ΔH_f^0 молекул фторалканов. Показана большая точность модели в сравнении с простым аддтивно-групповым подходом.

Библиографический список:

1. **Lang, L.** Quantum definition of molecular structure / L. Lang, H.M. Cezar, L. Adamowicz, T.B. Pedersenn // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – V. 146. – I. 3. – P. 1760-1764. DOI: /10.1021/jacs.3c11467.
2. **Leppanen, E.** Structure – property relationship on carbon electrochemistry / E. Leppanen, M. Akhoundian, S. Sainio, Ja. Etula, O. Pitkanen, T. Laurilla // Carbon. – 2022. – V. 200. – P. 375-389. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.076.
3. **Колесов, В.П.** Термохимия галогензамещенных этана / В.П. Колесов, Т.С. Папина // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – Вып. 5. – С. 754-776. DOI: 10.1070/RC1983v052n05ABEH002829.
4. **Орлов, Ю.Д.** Расчет энтальпий образования свободных радикалов и энергий диссоциации химических связей по методу групповых вкладов. Сообщение 3. Соединения с электроотрицательными заместителями. / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, Б.Л. Корсунский // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1984. – № 7. – С. 1550-1555.
5. **Орлов, Ю.Д.** Определение энтальпий образования органических свободных радикалов по энергиям диссоциации связей. Сообщение 2. Галогензамещенные радикалы / Ю.Д. Орлов, Р.Х. Зарипов, Ю.А. Лебедев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1998. – № 4. – С. 643-646.
6. **Бейдер, Р.** Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
7. **Mezey, P.G.** Quantum chemical shape: new density domain relations for the topology of molecular bodies, functional groups, and chemical bonding / P.G. Mezey // Canadian Journal of Chemistry. – 1994. – V. 72. – №. 3. – P. 928-935. DOI: 10.1139/v94-120.
8. **Mezey, P.G.** Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment / P.G. Mezey // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 1999. – V. 39. – I. 2. – P. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры 1,1,1–трифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2019. – Т. 62. – № 1. – С. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5517.
10. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры молекул ряда 1,1 дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 23-25.

11. **Котомкин, А.В.** Квантово-механический расчет структурных и энергетических характеристик C_2 и C_3 фторалканов / А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 456-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.456.
12. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры монофторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2016. –№ 4. – С. 88-94.
13. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры структурных изомеров k,k-дифтороктана / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 438-445. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.438.
14. **Котомкин, А.В.** Квантово-механический расчет структурных и энергетических характеристик фторзамещенных бутана / А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов Е.М. Чернова, // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2024. –№ 1. – С. 20-29. DOI: 10.26456/vtchem2024.1.3.
15. **Quiñónez, P.B.** AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain / P.B. Quiñónez, A. Vila, A.M. Graña, R.A. Mosquera // Chemical Physics. – 2003. – V. 287. – I. 1-2. – P. 227-236. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00993-X.
16. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. – Режим доступа: http://webbook.nist.gov. – 1.01.2024. DOI: 10.18434/T4D303.
17. **Curtiss, L.A.** Gaussian-4 theory / L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – V. 126. – I. 8. – P. 084108-1-084108-12. DOI: 10.1063/1.2436888.
18. **Орлов, М.Ю.** Энтальпии образования алкильных радикалов / М.Ю. Орлов, Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2014. –№ 12. – С. 2620-2624.

References:

1. Lang L., Cezar H.M., Adamowicz L., Pedersen T.B. Quantum definition of molecular structure, *Journal of the American Chemical Society,* 2024, vol 146, № 3, pp. 1760-1764. DOI: /10.1021/jacs.3c11467.
2. Leppanen E., Akhoundian M., Sainio S. et al. Structure – property relationship on carbon electrochemistry, *Carbon*, 2022, vol. 200, pp. 375-389. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.076.
3. Kolesov V.P., Papina T.S. Thermochemistry of haloethanes, *Russian Chemical Reviews*, 1983, vol. 52, issue 5, pp. 425-429. DOI: 10.1070/RC1983v052n05ABEH002829.
4. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A., Korsunskii B.L. Calculation of the enthalpies of formation of free radicals and the energies of dissociation of chemical bonds by the group contribution method. Communication 3.Compounds with electronegative substituents, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1984, vol. 33, issue. 7, pp. 1424-1428. DOI: 10.1007/BF00956518.
5. Orlov Yu.D., Zaripov R.Kh., Lebedev Yu.A. Determination of enthalpies of formation of organic free radicals from bond dissociation energies 2.Halosubstituted radicals, *Russian Chemical Bulletin*, 1998, vol. 47, issue 4, pp. 621-624. DOI: 10.1007/BF02495965.
6. Bader R.F.W. Atoms in molecules: a quantum theory, International series of monographs on chemistry,
7. Mezey P.G. Quantum chemical shape: new density domain relations for the topology of molecular bodies, functional groups, and chemical bonding, *Canadian Journal of Chemistry*, 1994, vol. 72, no. 3, pp. 928-935. DOI: 10.1139/v94-120.
8. Mezey P.G. Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1999, vol. 39, issue 2, pp. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnye parametry 1,1,1–triftoralkanov [Electronic parameters of 1,1,1–trifluoroalkanes], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [The Journal ChemChemTech]*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5517. (In Russian).
10. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnye parametry molekul ryada 1,1 diftoralkanov [Electronic parameters of molecules of the 1,1 difluoroalkanes series], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]*, 2015, vol. 18, no. 13, pp. 23-25. (In Russian).
11. Kotomkin A.V., Orlov Yu.D. Kvantovo-mekhanicheskij raschet strukturnykh i energeticheskikh kharakteristik C_2 i C_3 ftoralkanov [Quantum-mechanical calculation of the structural and energetic characteristics of the fluorinealcanes], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 456-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.456. (In Russian).
12. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnye parametry monoftoralkanov [The

electron parameters of the monofluoralkanes], *Vestnik TvGU, seriya «Khimiya» [Bulletin of Tver State University, series «Chemistry»]*, 2016, no. 4, pp. 88-94. (In Russian).
13. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnye parametry strukturnykh izomerov k,k-diftoroktana [Electron parameters of the structural isomers of k,k-difluorooctane], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 438-445. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.438. (In Russian).
14. Kotomkin A.V., Orlov Yu.D. Kvantovo-mekhanicheskij raschet strukturnykh i energeticheskikh kharakteristik ftorzameshchennykh butana [Quantum-mechanical calculation of the structural and energetic characteristics of the the fluorinated butanes], *Vestnik TvGU, seriya «Khimiya» [Bulletin of Tver State University, series «Chemistry»]*, 2023, issue 1, pp. 20-29. DOI: 10.26456/vtchem2024.1.3. (In Russian).
15. Quiñónez P.B., Vila A.,Graña A.M., Mosquera R.A. AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain, *Chemical Physics*, 2003, vol. 287, issue 1-2, pp. 227-236. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00993-X.
16. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. Available at: http://webbook.nist.gov. (accessed 1.01.2024). DOI: 10.18434/T4D303.
17. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 126, issue 8, pp. 084108-1-084108-12. DOI: 10.1063/1.2436888.
18. Orlov M.Yu., Chernova E.M., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Enthalpies of formation of alkyl radicals, *Russian Chemical Bulletin*, 2014, vol. 63, issue 12, pp. 2620-2624. DOI: 10.1007/s11172-014-0788-z.

Short Communications

Structure – property relationship for the fluorinealcanes

A.V. Kotomkin, Yu.D. Orlov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.493

Abstract: The enthalpy of formation ($\Delta_f H^0$) of molecules CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2F, where $3 \le n \le 5$, CH_3-$(CH_2)_n$-CHF_2 ($3 \le n \le 4$), CH_2F-$(CH_2)_3$-CH_2F, CHF_2-$(CH_2)_3$-CHF_2, CF_3-$(CH_2)_3$-CHF_2, CF_3-$(CH_2)_3$-CF_3, CHF_2-$(CH_2)_3$-CH_2F, CF_3-$(CH_2)_3$-CH_2F, fluorinated isobutane $C_4H_mF_k$, where $0 \le m \le 9$, $k = 10$-m, and neopentane $C_5H_mF_k$, where $0 \le m \le 11$, $k = 12$-m has been calculated by the G4 method. Within the ΔH_f^0 for molecules of fluoroethanes, fluorobutanes, and fluoropropanes this values has been formed learning sample, which totally includes 180 values. The calculation scheme for the enthalpy of formation of fluorine-containing molecules M have been proposed: $\Delta H_f^0{}_{add}(M) = \sum \Delta H_f^0(R) + a \cdot \Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,2} + b \cdot \Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,3} + c \cdot \Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,4}$, where $\Delta H_f^0(R)$ is contribution of group-R into the enthalpy of formation ($R = CH_3$, CH_2, CH, C, CH_2F, CHF_2, CF_3, CHF, CF_2, CF), $\Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,2}$, $\Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,3}$, $\Delta H_f^0(F\text{-}F)_{1,4}$ are contributions of interaction of two fluorine atoms, which bounded with the carbon atoms from one, two and three C-C bounds, respectively, a, b, c are numbers of fluorine-fluorine interactions from one, two and three C-C bounds, respectively. All the group contributions have been computed. The comparison have been shown that new scheme is more effective than the simple group-additive methods.

Keywords: structure – property relationship, thermodynamic properties, additive model, electron structure, enthalpy of formation, quantum theory of atoms in molecules, electron density, fluorine alkanes, isobutene, neopentane.

Котомкин Алексей Викторович – старший преподаватель кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Орлов Юрий Димитриевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Alexei V. Kotomkin – Senior Lecturer, General Physics Department, Tver State University
Yury D. Orlov – Dr. Sc., Full Professor, Head of the General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 538.915, 544.723.5 *Оригинальная статья*

Адсорбция Au на W(100): расчет

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин
ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
lapushkin@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.501

Аннотация: Методом функционала плотности проведен расчет адсорбции атомов золота на поверхности грани (100) вольфрама. В качестве подложки вольфрама была использовался 2*D*-слой атомов *W*. 2*D*-слой *W* моделировался суперъячейкой *W*(100) 2×2×2. Расчет проводился для трех мест адсорбции атома *Au* на поверхности *W*(100): в ямочной позиции, в мостиковой позиции между поверхностными атомами *W* и над поверхностным атомом *W*. Один атом *Au* приходился на 8 поверхностных атомов *W*. Наиболее предпочтительно адсорбция атома *Au* в мостиковой позиции. Энергия адсорбции равна 4,18 эВ. Адсорбция атомов *Au* приводит к следующей реконструкции поверхности *W*: сдвиг атомов *W* в плоскости поверхности не превышает 0,18 Å, а сдвиг верхнего слоя атомов *W* составляет величину 0,022 Å в сторону объема *W*. Валентная зона 2D-слоя *W*(100) сформирована в основном *W* 5*d* электронами, с незначительным вкладом *W* 6*s* электронов. Адсорбция золота приводит к изменению спектра валентной зоны поверхностного слоя *W*.

Ключевые слова: электронная структура, адсорбция, интерфейс, золото, вольфрам.

1. Введение

Интерес к исследованиям поверхности *Au* вызван ростом исследований в области химии *Au* [1], с исследованиями свойств и применения наночастиц *Au* [2] и применением в микроэлектронике [3]. Известно, что *Au* – это недешевый материал, поэтому выгодно использовать тонкие пленки *Au* на поверхности различных подложек. Работа инициирована более ранними исследованиями, например, исследованиями формирования интерметаллических соединений золото-щелочной металл при напылении атомов щелочных металлов на поверхность 2*D*-слоя *Au* напыленного на *W*(100) [4-5].

В [6] методом термодесорбционной спектроскопии (TDS – thermal desorption spectroscopy) исследована адсорбция атомов *Au* на поверхности *W*(100) в широком диапазоне покрытий *Au*. Было показано, что в спектре термодесорбции наблюдается два пика: высокоэнергетический, который связан с формированием домонослойного покрытия *Au* и низкоэнергетический, который связан с формированием пленки *Au*. Энергия десорбции уменьшается с ростом покрытия золота: от 5,5 эВ для одиночной адсорбции до 3,90 эВ для монослойного (ML – monolayer) покрытия (θ). Также методом TDS исследована адсорбция атомов *Au* на поверхности *W*(100) в широком диапазоне θ и получены похожие результаты [7,8]. Энергия десорбции при дозе напыления *Au* 3,5 ML составляет 4,0 эВ. В [9] показано, что монослой *Au* соответствует

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, 2024

величине $1 \cdot 10^{15}$ ат./см^2. Адсорбция Au на $W(100)$ происходит по механизму Фольмера – Вебера. В [10] показано, что при θ<1 ML слой Au растет эпитаксиально на $W(100)$. При θ=1 ML Au регистрируется структура p(1×1), что сопровождается реконструкцией поверхности $W(100)$. В [11] в рамках теории функционала плотности (DFT – density functional theory) проведен расчет электронной плотности для двух покрытий (0,25 и 1,0 ML) Au на $W(110)$. Было показано, что предпочтительна адсорбция в ямочной (hcp-hollow) позиции и энергия адсорбции (E_{ads}) равна 3,48 эВ при покрытии 0,25 ML, а при покрытии 1,0 монослоя E_{ads}=3,54 эВ. Нам неизвестны расчеты адсорбция атомов Au на поверхности $W(100)$.

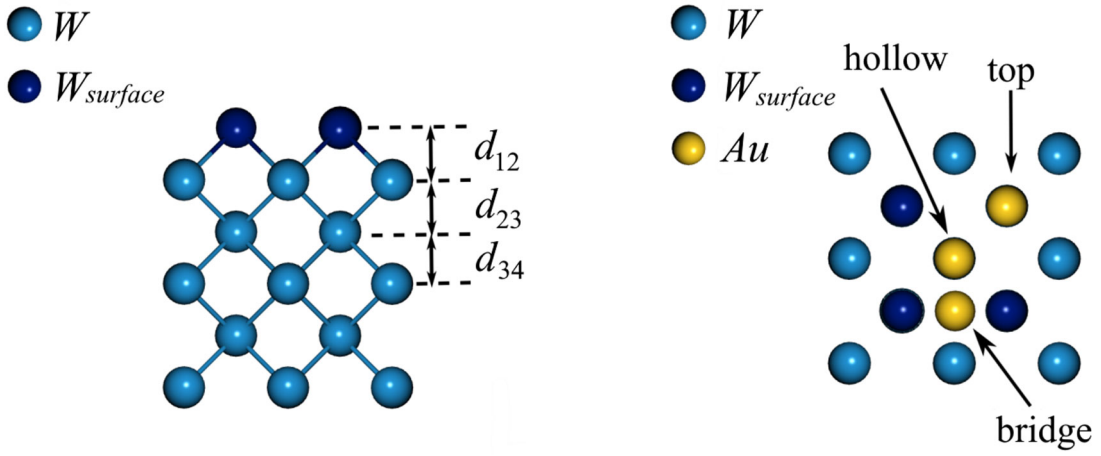
Целью данной работы было рассчитать электронную структуру адсорбированного Au на поверхности $2D$-слоя $W(100)$ и энергию связи атомов Au, что позволит определить предпочтительные места адсорбции атомов Au на поверхности W. Результаты работы позволят лучше понять процессы начальной стадии формирования $2D$-слоя золота на поверхности вольфрама.

2. Методический раздел

Наши расчеты из первых принципов выполняются в DFT, реализованной в пакете QUANTUM ESPRESSO [12] с использованием обменно-корреляционного функционала с учетом обобщенных градиентных приближений (CGA – common gradient approximations) [13] в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющий норму псевдопотенциал [15]. Суперъячейка (100) 2×2×2 была изготовлена с использованием графической программы с открытым исходным кодом BURAI-1.3 [16]. Вакуумный зазор между $2D$-слоями был 18 Å, чтобы избежать влияния паразитных электрических полей. Ограничение кинетической энергии и ограничение плотности заряда были выбраны 50 Ry и 480 Ry. Использована гамма-центрированная сетка по k-точкам 4×4×1 для всех $2D$ систем в этой статье. Сходимость составила $1 \cdot 10^{-6}$ Ry.

W имеет кубическую структуру с постоянной решетки 3,19 Å. Один атом Au приходится на 8 поверхностных атомов вольфрама. Суперъячейка состоит из трех $2D$-слоев вольфрама. Релаксации подвергались все атомы суперъячейки вольфрама. В случае адсорбции атомов Au на релаксированной поверхности W релаксации подвергались только атомы поверхностного слоя (см. рис. 1, выделены синим). Положение остальных атомов W суперъячейки было зафиксировано, что было сделано для моделирования объема вольфрама. Стадия релаксации параметров ячейки суперъячейки длится до достижения давления менее 0,5 кбар. Перенос

заряда рассчитан по методу Бадера [16].



а б

Рис. 1. 2*D*-слой W: вид сбоку (а). Положение адатомов Au на 2*D*-слое W: вид сверху (б). Синий шар – атом W, тёмно-синий шар – поверхностный атом W, желтый шар – атом Au. $W_{surface}$ – поверхностные атомы W. Поверхностный слой атомов имеет индекс – 1. d_{12}, d_{23} и d_{34} – соответственно расстояние между первым и вторым слоем, вторым и третьим слоем и третьим и четвертым слоями. Положение атомов Au на поверхности W в трех позициях: ямочной (hollow), мостиковой (bridge) и над поверхностным атомом вольфрама (top).

3. Результаты и обсуждение

Для чистой поверхности релаксированного 2*D*-слоя $W(100)$ была рассчитана релаксация поверхности относительно нерелаксированного 2*D*-слоя $W(100)$. Величину релаксации можно определить по следующей формуле:

$$\Delta_{ij} = (d_{ij} - d_{0ij}) / d_{0ij}, \quad (1)$$

где Δ_{ij} – относительное изменение расстояния между i-тым и j-тым слоями для релаксированной и нерелаксированной поверхности. d_{0ij} – расстояние между между i-тым и j-тым слоем атомов для нерелаксированной поверхности и d_{ij} – расстояние между между i-тым и j-тым слоем атомов для релаксированной поверхности. Знак «–» означает уменьшение расстояния. Получены следующие значения: Δ_{12} = –0,081, Δ_{23} = –0,039 и Δ_{34} = –0,024. В работе [17] были получены близкие значения.

Была рассчитана энергия адсорбции (E_{ads}) атомов Au на поверхности вольфрама в трех позициях: ямочной (hollow), мостиковой (bridge) и над поверхностным атомом вольфрама (top) по следующей формуле:

$$E_{ads} = -(E_{Au/W} - E_W - E_{Au}), \quad (2)$$

где $E_{Au/W}$ и E_W – полные энергии поверхности с адсорбированным Au и без

него, E_{Au} – полная энергия атома Au. В Таблице 1 приведены расчетные значения энергии адсорбции атомов Au и расстояния между плоскостью, образованной центрами поверхностных атомов W, и положением адсорбированного атома Au приведены. Наиболее предпочтительной является адсорбция в мостиковой позиции. Отметим, что в ямочной позиции энергия адсорбции Au всего на 0,1 эВ меньше.

Таблица 1. Энергия адсорбции атома золота и расстояние между уровнем поверхностных атомов вольфрама и плоскостью адсорбированных атомов.

Позиции	E_{ads}, эВ	h, Å
bridge (мостиковая позиция)	4,18	2,04
hollow (ямочная позиция)	4,08	1,35
top (позиция над поверхностным атомом вольфрама)	2,91	2,51

В результате расчета получены большие значения E_{ads} атома Au на поверхности W. Полученное значение E_{ads} на 0,7 эВ больше значения E_{ads}, полученному в расчете для случая адсорбции Au в ямочной позиции типа hcp на $W(110)$ [11]. Проведенный расчет показывает, что адсорбция атомов Au на поверхности $W(100)$ возможна в двух позициях: мостиковой и ямочной в отличии от адсорбция атомов Au на поверхности $W(110)$, где предпочтительна ямочная позиция. Такое различие может при увеличения покрытия может приводить к различным механизма роста золотой пленки на W: послойному росту $W(110)$ на и островковому на $W(100)$. Постоянная решетки W равна 3,19 Å, а постоянная решетки Au равна 4,17 Å, что может приводить при адсорбции к реконструкции поверхности. Наблюдается незначительная реконструкция поверхности W, вызванная адсорбцией атомов Au, в мостиковой позиции за счет взаимодействия электронных оболочек атомов адсорбата и адсорбента. Также для случая адсорбции атомов Au, в мостиковой позиции на релаксированной поверхности $2D$-слоя W была рассчитана релаксация поверхности относительно релаксированного $2D$-слоя $W(100)$. Получено следующие значение: $\Delta_{12} = -0{,}015$, что указывает на незначительность релаксации поверхности, вызванной адсорбцией атомов Au. Поверхностные атомы W, выделенные тёмно-синий цветом на рис. 1 б, сдвигаются вниз, и имеют сдвиг от атома Au на расстояние 0,22 Å по сравнению чистой поверхностью W, что и приводит к большому значению E_{ads}, за счет взаимодействия атома Au с двумя поверхностными атомами W.

Результаты расчета плотности состояний (DOS – density of states) чистой релаксированной поверхности $2D$-слоя W на рис. 2. На рис. 2 а - 2 в представлена полная плотность состояний $2D$-слоя W, а также

плотность состояний в поверхностном слое (см. рис. 1 а, выделены синими шарами) и приповерхностном слое. Валентная зона W сформирована W $5d$ состояниями с примесью W $6s$ состояний. В ней можно выделить 4 пика с энергий при -0,5, 2,1, 3,1 и 4,3 эВ, что совпадает с результатами, например, [18]. Для поверхностного слоя (см. рис. 2 а) имеется валентная зона также с четырьмя пиками, положение которых не сильно изменяется относительно DOS всего $2D$-слоя W, но меняется их интенсивность. Эти состояния и являются поверхностными состояниями и поверхностными резонансами [21], которые должны принимать участие в формировании адсорбционных связей. Вид DOS валентной зоны для приповерхностного слоя близка к виду валентной зоны в объеме W. Результаты расчета совпадают с более ранними расчетами [17-19]. Поверхностные атомы W имеют избыточную электронную плотность равную 0,11 е.

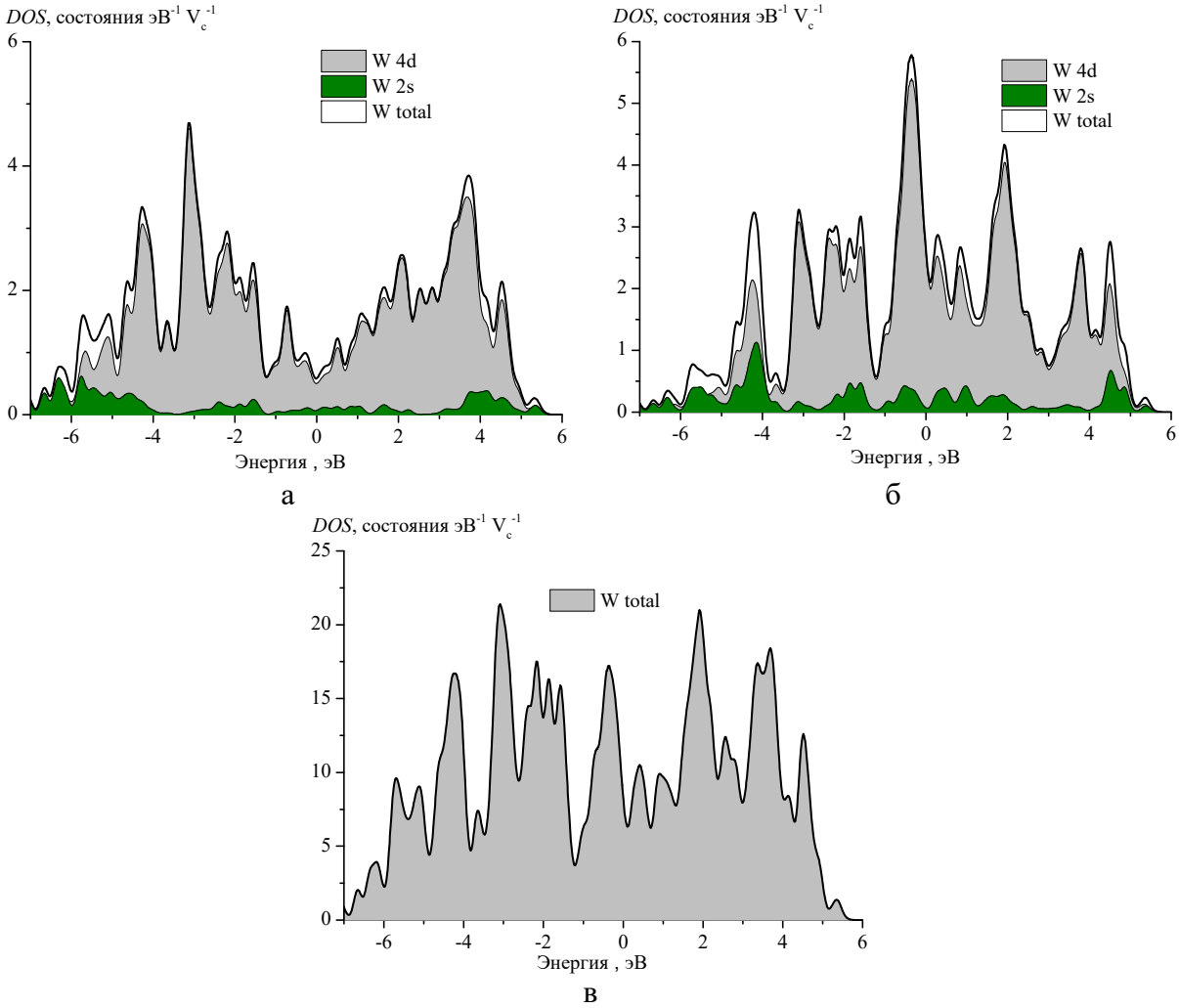


Рис. 2. Рассчитанная полная и парциальная плотность состояний $2D$-слоя W. Полная плотность состояний (в), поверхностного слоя (а) и приповерхностного слоя (б). V_c – объем элементарной ячейки. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

Адсорбция *Au* приводит к существенным изменениям спектра валентной зоны поверхностного слоя *W*: ее вид становится более близким к виду приповерхностного слоя для 2*D*-слоя *W*. Наиболее ярко это проявляется в уменьшении интенсивности пика при -3,1 эВ и рост пика при 0,5 эВ. Это связано за счет взаимодействия валентных электронов золота с валентными электронами поверхностного слоя *W*. Валентная зона золотого слоя сформирована Au 5*d* и Au 6*s* электронами. Изменение общей плотности состояний системы *Au*/*W* незначительна, как и для системы *Au*/*Pt*(111) [20], что связано существенно меньшим количеством атомов *Au* по сравнению с числом атомов в 2*D*-слое *W*.

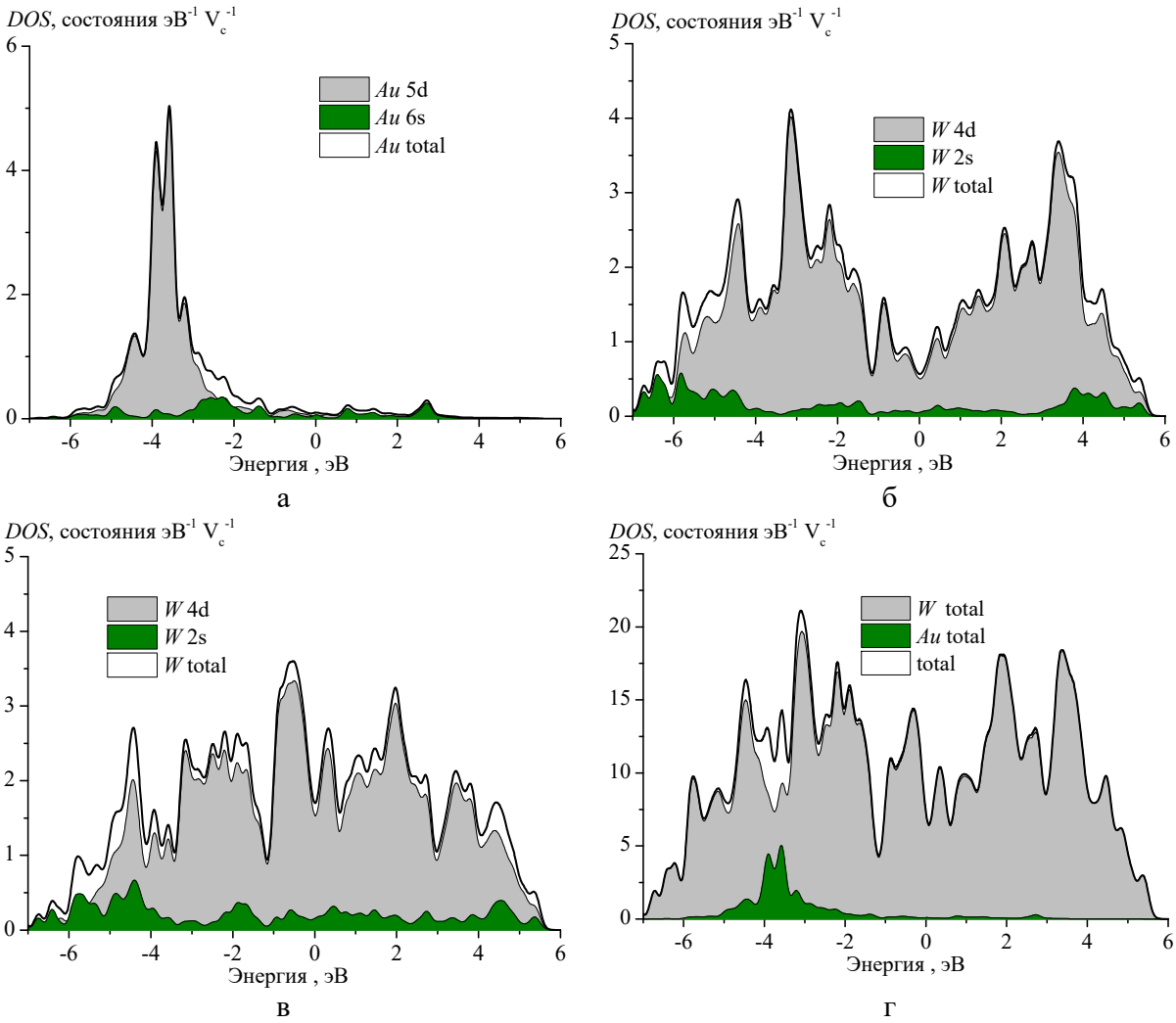


Рис. 3. Рассчитанная полная и парциальная плотность состояний 2*D*-слоя с адсорбированным слоем *Au* (а-г). Полная плотность состояний (г), слоя атомов *Au* (а) поверхностного слоя (б) и приповерхностного слоя (в). V_c – объем элементарной ячейки. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

Отметим, что вид *DOS* для слоя *Au*/W(100) качественно совпадает с

результатами [20] для системы $Au/Pt(111)$. Основной максимум при -3,8 эВ для слоя Au расположен как в системе $Au/W(100)$, так и в системе $Au/Pt(111)$. Адсорбция атомов Au приводит к перетеканию электронной плотности от поверхностных атомов W к атому Au. Заряд атома Au равен -0,54 е. Заряд атомов W в ряду, где адсорбирован атом Au уменьшается на 0,22 е, атомов W в соседнем ряду на 0,07 е.

4. Заключение

Проведен расчет адсорбции Au на поверхности $2D$-слоя $W(100)$ методом функционала плотности. Показано, что для чистой поверхности наблюдается реконструкция поверхности $2D$-слоя $W(100)$, что вызывает уменьшение расстояния между слоями по сравнению нерелаксированным $2D$-слоем $W(100)$. Найдено, что предпочтительна адсорбция Au в мостиковой и ямочной позиции, энергия адсорбция в которых незначительно отличается. Энергия адсорбции атомов Au в мостиковой позиции равна 4,18 эВ. Адсорбция атомов Au вызывает реконструкцию поверхности W. Валентная зона $2D$-слоя $W(100)$ сформирована в основном $W\,5d$ электронами, с незначительным вкладом $W\,6s$ электронов. Адсорбция Au приводит к изменению спектра валентной зоны поверхностного слоя, а также перетеканию электронной плотности от поверхностных атомов W к адатому Au.

Библиографический список:

1. **Herrera, R.P.** Main avenues in gold coordination chemistry / R.P. Herrera, M.C. Gimeno // Chemical Reviews. – 2021. – V. 121. – I. 14. – P. 8311-8363. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00930.
2. **Dahan, K.A.** Recent progress of gold nanostructures and their applications / K.A. Dahan, Y. Li, J. Xu, C. Kan // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – V. 25. – I. 28. – P. 18545-18576. DOI: 10.1039/D3CP01549A.
3. **Ghobashy, M.** Gold nanoparticles in microelectronics advancements and biomedical applications / M.M. Ghobashy, S.A. Alkhursani, H.A. Alqahtani et al. // Materials Science and Engineering: B. – 2024. – V. 301. – Art. № 117191. – 37 p. DOI: 10.1016/j.mseb.2024.117191.
4. **Кузнецов, Ю.А.** Электронно-стимулированная десорбция атомов калия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 836-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836.
5. **Dementev, P.A.** Effect of sodium atom adsorption on the electronic structure of a thin gold film / P.A. Dementev, E.V. Dementeva, M.N. Lapushkin, S.N. Timoshnev // Thin Solid Films. – 2024. – V. 794. – Art. № 140291. – 9 p. DOI: 10.1016/j.tsf.2024.140291.
6. **Bauer, E.** Thermal desorption of metals from tungsten single crystal surfaces / E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa, G. Todd // Surface Science. – 1975. – V. 53. – I. 1. – P. 87-109. DOI: 10.1016/0039-6028(75)90118-1.
7. **Агеев, В.Н.** Начальные стадии взаимодействия натрия и цезия с золотом / В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – №. 12. – С. 2217-2222.
8. **Афанасьева, Е.Ю.** Адсорбция золота на окисленном вольфраме / Е.Ю. Афанасьева // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – №. 6. – С. 17-22.
9. **Bauer, E.** The adsorption and early stages of condensation of Ag and Au on W single-crystal surfaces / E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa, G. Todd // Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 48. – I. 9. – P. 3773-3787.

DOI: 10.1063/1.324245.
10. **Wertheim, G.K.** Properties of epitaxial Au on W (100) / G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, V. Lee // Physical Review B. – 1986. – V. 34. – I. 10. – P. 6869-6873. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.6869.
11. **Zhu, Q.** Adsorption of precious and coinage metals on Rh (111), Ru (0001) and W (110) surfaces / Q. Zhu, S. Wang //Applied Surface Science. – 2017. – V. 410. – P. 282-290. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.121.
12. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – №. 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
13. **Perdew, J.P.** Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
14. **Troullier, N.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – I. 3. – P. 1993-2006. DOI: 10.1103/physrevb.43.1993.
15. **Nishihara, S.** BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO / S. Nishihara. – Режим доступа: www.url: https://nisihara.wixsite.com/burai. – 27.07.2024.
16. **Bader, R.F.W.** A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F.W. Bader // Chemical Reviews. – 1991. – V. 91. – I. 5. – P. 893-928. DOI: 10.1021/cr00005a013.
17. **Wang, H.Y.** First-principles study on stability and electronic properties of W (001), W (110) and W (111) surfaces / H.Y. Wang, N. Wang, S. Zhang et al. // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 229. – P. 55-59. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.096.
18. Wimmer, E. All-electron local-density theory of alkali-metal bonding on transition-metal surfaces: Cs on W(001) / E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hiskes, A. M. Karo // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – I. 6. – P. 3074-3091. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.3074.
19. **Yakovkin, I.N.** DFT and Monte Carlo study of the W (001) surface reconstruction / I.N. Yakovkin, I.I. Yakovkin, N.V. Petrova // The European Physical Journal B. – 2017. – V. 90. – I. 1. – P. 1-11. DOI: 10.1140/epjb/e2017-80107-7.
20. **Krupski, K.** Structure determination of Au on Pt (111) surface: LEED, STM and DFT study / K .Krupski, M. Moors, P. Jóźwik et al. // Materials. – 2015. – V. 8. – I. 6. – P. 2935-2952. DOI: 10.3390/ma8062935.

References

1. Herrera R.P., Gimeno M.C. Main avenues in gold coordination chemistry, *Chemical Reviews*, 2021, vol. 121, issue 14, pp. 8311-8363. DOI: 0.1021/acs.chemrev.0c00930.
2. Dahan K.A., Li Y., Xu J., Kan C. Recent progress of gold nanostructures and their applications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, vol. 25, issue 28, pp. 18545-1857. DOI: 10.1039/D3CP01549A.
3. Ghobashy M.M., Alkhursani S.A., Alqahtani H.A., El-damhougy T.K., Madani M. Gold nanoparticles in microelectronics advancements and biomedical applications, *Materials Science and Engineering: B*, 2024, vol. 301, art. no. 117191, 37 p. DOI: 10.1016/j.mseb.2024.117191.
4. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Elektronno-stimulirovannaya desorbtsiya atomov tseziya, adsorbirovannykh na poverkhnosti zolota [Electron-stimulated desorption of potassium atoms adsorbed on the surface of gold], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 836-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836. (In Russian).
5. Dementev P.A., Dementeva E.V., Lapushkin M.N., Timoshnev S.N. Effect of sodium atom adsorption on the electronic structure of a thin gold film, *Thin Solid Films*, 2024, vol. 794, art. no. 140291, 9 p. DOI: 10.1016/j.tsf.2024.140291.
6. Bauer E., Bonczek F., Poppa H., Todd G. Thermal desorption of metals from tungsten single crystal surfaces, *Surface Science*, 1975, vol. 53, issue 1, pp. 87-109. DOI: 10.1016/0039-6028(75)90118-1.
7. Ageev V.N., Afanas`eva E.Yu. Initial stages of the interaction of sodium and cesium with gold, *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, issue 12, pp. 2347-2353. DOI: 10.1134/S1063783406120171.
8. Afanas`eva E.Yu. Adsorption of gold on oxidized tungsten, *Technical Physics*, 2013, vol. 58, issue 6, pp. 793-798. DOI: 10.1134/S1063784213060029.
9. Bauer E., Poppa H., Todd G., Davis P.R. The adsorption and early stages of condensation of Ag and Au on W single-crystal surfaces, *Journal Applied Physics*, 1977, vol. 48, issue 9, pp. 3773-3787. DOI: 10.1063/1.324245.
10. Wertheim G.K., Buchanan D.N.E., Lee V. Properties of epitaxial Au on W(100), *Physical Review B,* 1986, vol. 34, issue 10, pp. 6869-6873. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.6869.
11. Zhu Q., Wang S. Adsorption of precious and coinage metals on Rh (111), Ru (0001) and W (110) surfaces, *Applied Surface Science,* 2017, vol. 410, pp. 282-290. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.121.
12. Giannozz, P., Baroni S., Bonini N. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for

quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, art. no. 395502, 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, issue 18, pp. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
14. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B*, 1991, vol. 43, issue 3, pp. 1993-2006. DOI: 10.1103/physrevb.43.1993.
15. Nishihara S. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. Available at: https://nisihara.wixsite.com/burai (accessed 27.07.2024).
16. Bader R.F. A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chemical Reviews*, 1991, vol. 91, issue 5, pp. 893-928. DOI: 10.1021/cr00005a013.
17. Wang H.Y. Wang N. Zhang S. et al. First-principles study on stability and electronic properties of W(001), W(110) and W(111) surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 229, pp. 55-59. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.09.
18. Wimmer E., Freeman A.J., Hiskes J.R., Karo A.M. All-electron local-density theory of alkali-metal bonding on transition-metal surfaces: Cs on W(001), *Physical Review B*, 1983, vol. 28, issue 6, pp. 3074-3091. DOI:10.1103/PhysRevB.28.3074.
19. Yakovkin I.N., Yakovkin I.I., Petrova, N.V. DFT and Monte Carlo study of the W (001) surface reconstruction, *The European Physical Journal B*, 2017, vol. 90, issue 1, pp. 1-11. DOI: 10.1140/epjb/e2017-80107-7.
20. Krupski K., Moors M., Jóźwik P. et al. Structure determination of Au on Pt (111) surface: LEED, STM and DFT study, *Materials*, 2015, vol. 8, issue 6, pp. 2935-2952. DOI: 10.3390/ma8062935.

Original paper

Au adsorption on W(100): calculation

Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin
Ioffe Institute, St.Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.501

Abstract: The adsorption of gold atoms on the surface of the (100) tungsten face was calculated using the density functional method. A 2*D* layer of *W* atoms was used as a tungsten substrate. The 2*D* layer of *W* was modeled by a *W*(100) 2×2×2 supercell. The calculation was carried out for three sites of adsorption of the *Au* atom on the *W*(100) surface: in the hollow position, in the bridge position between the surface *W* atoms and on top the surface *W* atom. There was one *Au* atom per 8 surface *W* atoms. Adsorption of the *Au* atom in the bridge position is most preferable. The adsorption energy is 4,18 eV. Adsorption of *Au* atoms leads to the following reconstruction of the *W* surface: the shift of *W* atoms in the surface plane does not exceed 0,18 Å, and the shift of the upper layer of *W* atoms is 0,022 Å towards the volume of *W*. The valence band of the 2*D W*(100) layer is formed mainly *W* 5*d* electrons, with a minor contribution from *W* 6*s* electrons. Adsorption of gold leads to a change in the spectrum of the valence band of the tungsten surface layer.
Keywords: electronic structure, adsorption, interface, gold, tungsten.

Кузнецов Юрий Александрович – научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Yurij A. Kuznetsov – Researcher, Ioffe Institute
Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 07.08.2024; после рецензирования/revised: 13.09.2024; принята/accepted: 18.09.2024.

УДК 538.911: 544.18 *Краткое сообщение*

Расчет электронного спектра поглощения нанокластера $(TiO_2)_{15}$, допированного атомом азота

Г.П. Михайлов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
450076, Россия, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Заки Валиди, 32
gpmikhailov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.510

Аннотация: На начальной стадии формирования наночастиц диоксида титана образуются кластеры $(TiO_2)_n$, которые благодаря своим уникальным электронным структурам могут иметь повышенную реакционную способность в сравнении с наночастицами больших размеров. Методами теории функционала плотности выполнен квантово-химический расчет равновесной геометрии кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ рутильной модификации. С помощью нестационарной теории функционала плотности в приближении TD DFT/B3LYP/6-31G(d) рассчитаны электронные спектры поглощения кластеров в вакууме и водной среде. Для допированного атомом азота кластера $Ti_{15}O_{29}N_1$ характерно наличие полос поглощения с длинами волн преимущественно в видимой области спектра (430-780 нм) и значительное уменьшение энергетического зазора E_{gap} между нижней вакантной и высшей занятой молекулярными орбиталями в сравнении с $(TiO_2)_{15}$. Показано влияние положения атома азота в центральном фрагменте TiO_6 кластера $Ti_{15}O_{29}N_1$ на величину E_{gap}, смещение электронного спектра поглощения и максимальную силу осциллятора f_{max} среди 30 электронных переходов. Установлено, что при учете водной среды положения полос поглощения в электронных спектрах сдвигаются в область более коротких длин волн. Для переходов с наибольшим значением силы осциллятора наличие водной среды приводит к значительному увеличению величины f_{max}.

Ключевые слова: кластер, диоксид титана, теория функционала плотности, энергетический зазор, электронный спектр поглощения.

1. Введение

Фотокатализаторы на основе наноразмерных модификаций диоксида титана TiO_2 эффективны благодаря своим полупроводниковым свойствам, доступности и простоте синтеза. Наночастицы TiO_2 вследствие значительной ширины запрещенной зоны (3,2-3,53 эВ для анатаза, 3,0-3,37 эВ для рутила и 3,45-3,56 эВ для брукита [1]) фотокаталитически активны лишь при облучении ультрафиолетовым светом, что существенно ограничивает их применение. Экспериментально показано, что наибольшая эффективность расширения спектрального диапазона фотокаталитической активности в видимую и ближнюю инфракрасную области наблюдается в случае допирования TiO_2 атомами азота, которые могут быть без значительных искажений введены в структуру TiO_2, благодаря близким значениям ионного радиуса (отличаются от кислородного на 6%), поляризуемости и электроотрицательности с атомом кислорода [2]. Зарегистрировано изобретение, которое относится к области

© Г.П. Михайлов, 2024

техники фотокаталитического разложения загрязняющих веществ для очистки воды или воздуха, а именно к продукту, включающему легированный азотом TiO_2 ($TiO_2 - N$) в виде порошка или суспензии наночастиц в органическом и/или водном растворителе, который может быть использован в качестве активного фотокатализатора при облучении УФ и видимым или солнечным светом [3]. Для развития физико-химических основ получения фотокатализаторов на основе $TiO_2 - N$ важны исследования возможных механизмов допирования атомом азота в наночастицах TiO_2 и влияния водной среды. На начальной стадии формирования наночастиц диоксида титана образуются кластеры $(TiO_2)_n$, которые можно рассматривать как фрагменты поверхности наночастицы TiO_2. Цель работы – квантово-химическое моделирование влияния допирования атомом азота на электронный спектр поглощения (ЭСП) кластера $(TiO_2)_{15}$ рутильной модификации с учетом влияния водной среды.

2. Методика расчетов

Методами теории функционала плотности (DFT – density functional theory) проводился квантово-химический расчет равновесной геометрии кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ рутильной модификации. Для построения начальной геометрии структуры кластера $(TiO_2)_{15}$ использовалась Z-матрица, рассчитанная в приближении B3LYP/LANL2DZ [4]. Соответствие структур моделируемых кластеров минимумам на поверхности потенциальной энергии подтверждено отсутствием гармонических колебаний с мнимыми частотами. Системы с открытой электронной оболочкой рассматривались в рамках неограниченного по спину формализма. Для учета влияния водной среды использовалась модель поляризуемого континуума C-PCM [5]. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09 [6]. Рассчитывалась величина энергетического зазора E_{gap} между нижней вакантной и высшей занятой молекулярными орбиталями кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$.

В рамках метода зависящей от времени теории функционала плотности (TD DFT – time-dependent density functional theory) производился расчет ЭСП. При этом учитывались первые 30 синглетных возбужденных уровней и рассматривались вертикальные электронные переходы при фиксированной геометрии моделируемых кластеров. Учет в TD DFT именно 30 переходов важен, поскольку, как показали предварительные расчёты, увеличение их числа существенно повышает точность расчета. Визуализация и редактирование моделируемых структур проводились с помощью программы ChemCraft [7].

3. Результаты и их обсуждение

Важнейшей характеристикой кластера на основе атомов или оксидов металла, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией ЭСП при изменении его размеров и структуры, является энергетический зазор E_{gap}. Энергетический зазор определяет вероятности рекомбинации электронно-дырочных пар, перехода электронов из зоны проводимости в валентную зону и значительно влияет на возможность использования фотонов с более низкой энергией. Проведен подбор DFT-функционала в сочетании с базисным набором 6-31G(d) для наиболее адекватного определения величины E_{gap} кластера $(TiO_2)_{15}$: B3LYP (3,25), PB1PBE (3,83), HSE (3,04), B3PW91 (3,32), M06 (3,87), M06-L (1,84), CAM-B3LYP (6,32), LC-BLYP (9,15) и ωB97x (8,28) (в скобках приведены значения E_{gap}, эВ). Рассчитанная величина E_{gap} близка к экспериментальной в случае использования гибридных функционалов B3LYP, HSE и B3PW91. Дальнейшие расчеты проводились с использованием B3LYP, который часто используется при расчетах кластеров TiO_2 в рамках программного пакета Gaussian 09 [1]. Одноточечные расчеты при сохранении геометрии (метод B3LYP/6-31G(d)) кластера $(TiO_2)_{15}$ с базисными наборами в ряду 6-311G(d) (3,24), 6-311+G(d,) (3,31) не приводят к значительному отклонению от расчета с базисом 6-31G(d) (3,25). Следует отметить, что величина E_{gap} с использованием псевдопотенциала LANL2DZ (3,09) для всех атомов или смешанного базисного набора 6-31G(d) (для атома O) + LANL2DZ (3,06) значительно отличается при использовании полноэлектронного базиса 6-31G(d).

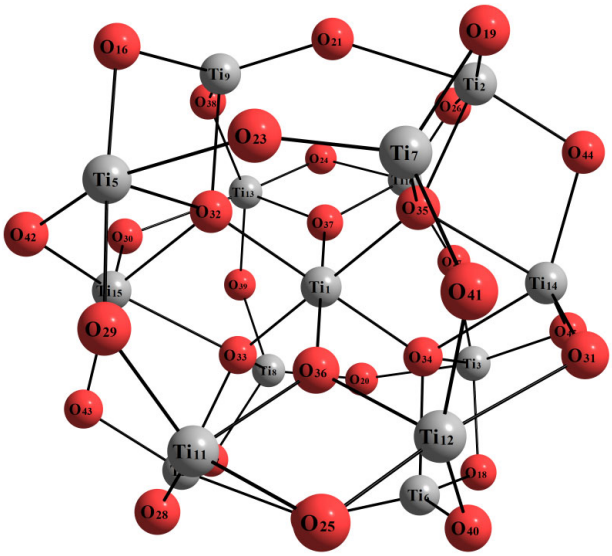


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера $(TiO_2)_{15}$ в приближении B3LYP/6-31G(d).

Кластер $(TiO_2)_{15}$ имеет квазисферическую форму симметрии C_{2h} с диаметром примерно 0,9 нм (см. рис. 1) и представляет собой наименьший кристалл рутила [4]. Основой структуры $(TiO_2)_{15}$ является слегка искаженная конфигурация октаэдра TiO_6 (симметрия D_{2h}), что характерно для диоксида титана в рутильной модификации.

При этом четыре связи (с участием атомов Ti_1 и $O_{32}-O_{35}$), а также две

связи (с участием Ti_1 и $O_{36}-O_{37}$), имеют одинаковые длины. Энергетический зазор для модельного кластера $(TiO_2)_{15}$ (см. Таблицу 1) сравним с экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны объемного TiO_2 в рутильной модификации (3,0-3,37 эВ) [1]. Моделирование кластеров $Ti_{15}O_{29}N_1$ симметрии C_s проводилось для простейшего случая – замены одного из шести атомов кислорода TiO_6 атомом азота (см. рис. 1).

Таблица 1. Энергетический зазор E_{gap}, длина волны λ и сила осциллятора f электронных переходов для кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) (жирным шрифтом выделены переходы с наибольшем значением $f_{\max}$).

Кластер	E_{gap}, эВ	λ, нм ($f \cdot 10^3$)
$(TiO_2)_{15}$ (вакуум)	3,25	**356** (4,8), 357 (1,7), 360 (1), 390 (1,9), 391 (1)
$(TiO_2)_{15}$ (вода)	3,44	344 (1,6), **348** (8,8), 356 (2,7), 357 (1,8), 377 (2,6)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (37) (вакуум)	2,01	435 (1,7), 437 (3,5), 440 (2), 458 (4,1), 466 (1,4), 491 (1,4), 503 (1,9), **505** (4,9), 526 (1), 641 (1), 786 (3,1)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (37) (вода)	2,15	422 (1,1), 424 (3,5), 428 (5,2), 442 (1,8), **446** (8,9), 475 (3,4), 479 (2,7), 486 (5,4), 492 (1,8), 509 (2,2), 576 (1,2), 721 (4,9)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (33) (вакуум)	2,75	442 (1,4), 481 (1,1), 555 (1,3), **559** (16,8)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (32) (вакуум)	2,75	441 (1,4), 480 (1,1), 554 (1,3), **558** (16,8)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (32) (вода)	2,88	380 (1,2), **553** (30)

Для одного атома примеси это соответствует концентрации 3,33% по кислороду. В Таблице 1 представлены значения E_{gap}, длины волны λ и силы осциллятора f для электронных переходов кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d). Замещение атома кислорода на азот приводит к значительному уменьшению энергетического зазора $(TiO_2)_{15}$, значение которого зависит от положения атома азота в фрагменте TiO_6. Этот вывод справедлив также для кластеров $(TiO_2)_n$ более значительных размеров. Например, расчет методом B3LYP/6-31G(d)) кластера $Ti_{28}O_{55}N_1$ показывает уменьшение E_{gap} на 0,88 эВ по сравнению с $(TiO_2)_{28}$ и значительное влияние положения атома N [8]. Учет водной среды приводит к увеличению величины E_{gap} в пределах 5-7%. Ранее экспериментально показано, что повышенная фоточувствительность N-допированного TiO_2 в видимой области связана с формированием нового энергетического состояния $N2p$ в запрещенной зоне TiO_2, которое в конечном итоге уменьшает ее ширину до 2,5 эВ [9].

Квантово-механической характеристикой вероятности электронных переходов внутри валентной зоны или из валентной в зону проводимости является сила осциллятора f, которая для дипольно-разрешенных переходов обычно изменяется в интервале от сотых до нескольких единиц,

для запрещенных – ее значения меньше 10^{-3}. Для дипольно-разрешенных переходов сила осциллятора может быть выражена через экспериментально определяемый коэффициент экстинкции ε: $f = 4{,}32\times10^{-9} \int \varepsilon(v)dv$. Для 25 из 30 моделируемых синглетных переходов $(TiO_2)_{15}$ $f < 10^{-3}$, поэтому в Таблице 1 представлены только синглет-синглетные электронные переходы для которых $f > 10^{-3}$.

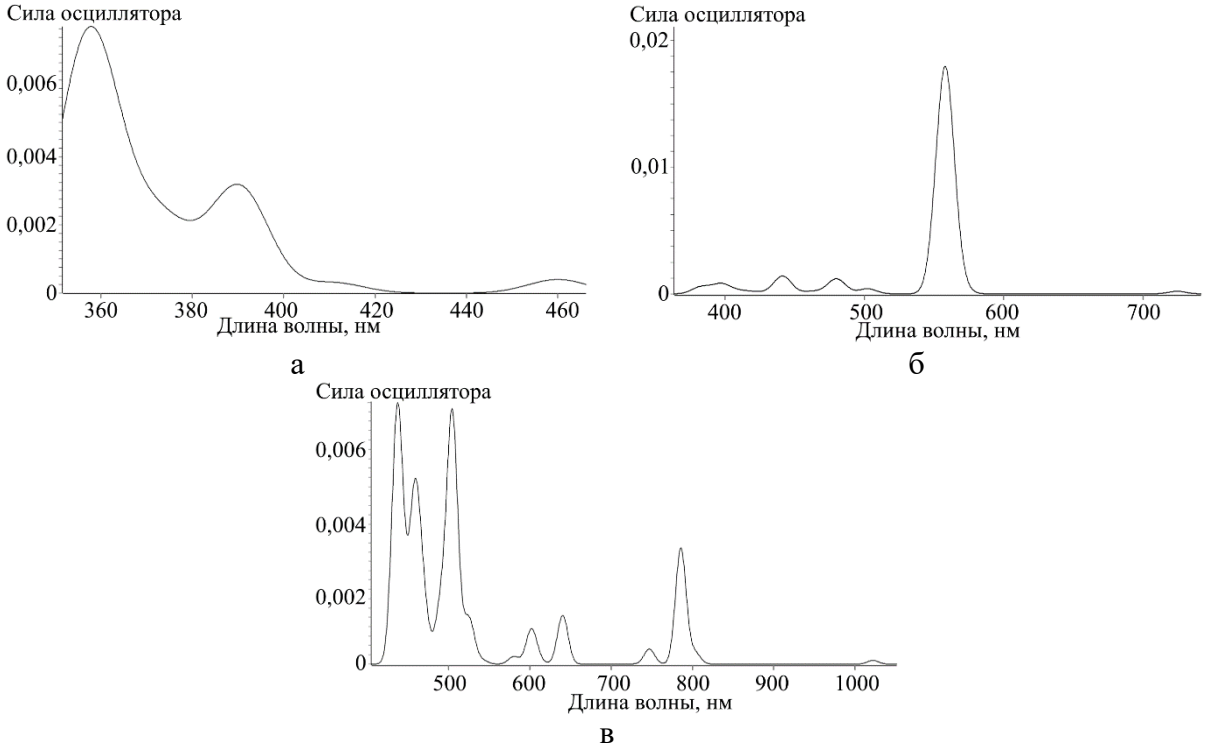


Рис. 2. Электронный спектр поглощения кластеров $(TiO_2)_{15}$ (а), $Ti_{15}O_{29}N_1$ (32) (б) и $Ti_{15}O_{29}N_1$ (37) (в) в вакууме, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d).

Для кластеров $Ti_{15}O_{29}N_1$ характерен набор полос поглощения с длинами волн преимущественно в видимой области, которая охватывает длины волн от 430 до 780 нм (см. рис. 2). При расчетах дискретный спектр уширялся посредством распределения Гаусса с параметром полуширины 15 нм. В случае допирования кислорода атомом азота происходит гибридизация $2p$-состояний атомов кислорода и азота, что приводит к образованию новых уровней выше потолка валентной зоны $(TiO_2)_{15}$. При этом значительно уменьшается энергетический зазор и происходит смещение полосы поглощения λ_{max} в область видимой части спектра, что способствует повышению вероятности поглощения фотонов с меньшей энергией. Замещение одного из атомов O_{32}, O_{33}, O_{34}, O_{35} атомом N в сравнении с заменой O_{36} или O_{37} (см. рис. 1) приводит к более длинноволновому смещению ЭСП и значительному увеличению величины f_{max} среди 30 электронных переходов. При этом варьирование

допированного атома O_{32}, O_{33}, O_{34} или O_{35}, а также, O_{36} или O_{37} практически не влияет на величину E_{gap} и электронный спектр поглощения.

4. Заключение

В данной работе выполнен квантово-химический расчет равновесной геометрии, энергетического зазора и ЭСП кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ рутильной модификации. Допирование атомом азота приводит к значительному уменьшению энергетического зазора $Ti_{15}O_{29}N_1$, значение которого зависит от положения атома N внутри кластера. Наличие водной среды проявляется в небольшом увеличении величины E_{gap}. Для допированных кластеров $Ti_{15}O_{29}N_1$ характерен набор полос поглощения с длинами волн преимущественно в видимой области. Установлено, что положения полос в ЭСП кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ с учетом водной среды сдвинуты в коротковолновую область. Полученные результаты представляют интерес для развития теоретических представлений о физико-химических свойствах N-допированных наночастиц диоксида титана и при проектировании фотоэлектрических преобразователей на основе $TiO_2 - N$, действующих под действием УФ- и видимого излучения.

Библиографический список:

1. **Zavatski, S.** Density functional theory for doped TiO_2: current research strategies and advancements / S. Zavatski, E. Neilande, H. Bandarenka et.al. // Nanotechnology. – 2024. – V. 35. – № 19. – Art. № 192001. – 28 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ad272e.

2. **Du, S.** Visible light-responsive N-doped TiO_2 photocatalysis: synthesis, characterizations, and applications / S. Du, J. Lian, F. Zhang // Transactions of Tianjin University. – 2022. – V. 28. – I. 1. – P. 33-52. DOI: 10.1007/s12209-021-00303-w.

3. **Пат. 2789160 Российская Федерация, МПК B01J 35/00 (2006.01) и др.** Легированные азотом наночастицы TiO_2 и их применение в фотокатализе / Бальди Д., Никколай Л. и др. ; заявитель и патентообладатель КОЛОРОББИА КОНСАЛТИНГ С.Р.Л. (IT). – № 2020137621; заявл. 02.05.19; опубл. 30.01.23, Бюл. № 4. – 3 с.

4. **Qu, Z.-w.** Theoretical study of stable, defect-free $(TiO_2)_n$ nanoparticles with n=10-16 / Z.-w. Qu, G.-J. Kroes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – I. 45. – P.16808-16817. DOI: 10.1021/jp073988t.

5. **Cossi, M.** Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani et al. // Journal of Computational Chemistry. – 2003. – V. 24. – I. 6. – P. 669-681. DOI: 10.1002/jcc.10189.

6. **Frisch, M.J.** Gaussian 09 (Revision D.01) / M.J. Frisch, G.M. Trucks et al. – Wallingford: Gaussian Inc., 2013.

7. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. – Режим доступа: www.chemcraftprog.com. – 1.09.2024.

8. **Kakil, S.** Theoretical and experimental investigation of the electronic and optical properties of pure and interstitial nitrogen-doped $(TiO_2)_n$ cluster / S. Kakil, H.Y. Abdullah, T.G. Abdullah // Preprint posted 17.11.2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-975265/v1.

9. **Ansari, S.A.** Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis / S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho. // New Journal of Chemistry. – 2016. – V. 40. – I. 4. – P. 3000-3009. DOI: 10.1039/c5nj03478g.

References:

1. Zavatski S., Neilande E., Bandarenka H. et al. Density functional theory for doped TiO_2: current research strategies and advancements, *Nanotechnology*, 2024, vol. 35, no. 19, art. no. 192001, 28 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ad272e.
2. Du S., Lian J., Zhang F. Visible light-responsive N-doped TiO_2 photocatalysis: synthesis, characterizations, and applications, *Transactions of Tianjin University,* 2022, vol. 28, issue 1, pp. 33-52. DOI: 10.1007/s12209-021-00303-w.
3. Baldi D., Niccolai L. et al. *Legirovannye azotom nanochastitsy TiO_2 i ikh primenenie v fotokatalize* [Nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles and their application in photocatalysis]. Patent RF, no. 2789160, 2023. (In Russian).
4. Qu Z.-w., Kroes G.-J. Theoretical study of stable, defect-free $(TiO_2)_n$ nanoparticles with n=10-16, *The Journal of Physical Chemistry C,* 2007, vol. 111, issue 45, pp.16808-16817. DOI: 10.1021/jp073988t.
5. Cossi M., Rega N., Scalmani G.. et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the CPCM solvation model, *Journal of Computational Chemistry*, 2003, vol. 24, issue 6, pp. 669-681. DOI: 10.1002/jcc.10189.
6. Frisch M.J., Trucks G.M. et al. Gaussian 09 (Revision D.01), Wallingford: Gaussian Inc., 2013.
7. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. Available at: www.chemcraftprog.com. (accessed 1.09.2024).
8. Kakil S., Abdullah H.Y., Abdullah T.G. Theoretical and experimental investigation of the electronic and optical properties of pure and interstitial nitrogen-doped $(TiO_2)_n$ cluster, *Preprint posted* 17.11.2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-975265/v1.
9. Ansari S.A., Khan M.M, Ansari M.O., Cho M.H. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis, *New Journal of Chemistry*, 2016, vol. 40, issue 4, pp. 3000-3009. DOI: 10.1039/c5nj03478g.

Short Communication

Calculation of the electronic absorption spectrum of a nanocluster $(TiO_2)_{15}$ doped with a nitrogen atom

G.P. Mikhailov

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.510

Abstract: At the initial stage of the formation of titanium dioxide nanoparticles, clusters of $(TiO_2)_n$ are formed, which, due to their unique electronic structures, may have an increased reactivity in comparison with large nanoparticles. The quantum chemical calculation of the equilibrium geometry of clusters $(TiO_2)_{15}$ and $Ti_{15}O_{29}N_1$ of the rutile modification was performed using the density functional theory methods. Using the nonstationary density functional theory in the TD DFT/B3LYP/6-31G(d) approximation, the electronic absorption spectra of clusters in vacuum and aqueous medium are calculated. The $Ti_{15}O_{29}N_1$ cluster doped with a nitrogen atom is characterized by the presence of absorption bands with wavelengths mainly in the visible region of the spectrum (430-780 nm) and a significant decrease in the E_{gap} energy gap between the lower vacant and higher occupied molecular orbitals in comparison with $(TiO_2)_{15}$. The influence of the position of the nitrogen atom in the central TiO_6 fragment of the $Ti_{15}O_{29}N_1$ cluster on the E_{gap} value, the shift of the electronic absorption spectrum and the maximum strength of the f_{max} oscillator among 30 electronic transitions is shown. It has been found that when taking into account the aquatic environment, the positions of the absorption bands in the electronic spectra shift to the region of shorter wavelengths. For transitions with the highest oscillator strength, the presence of an aqueous medium leads to a significant increase in the f_{max} value.

Keywords: cluster, titanium dioxide, density functional theory, energy gap, electronic absorption spectrum.

Михайлов Геннадий Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры материаловедения и физики металлов, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Gennady P. Mikhailov – Dr. Sc., Professor, Department of Materials Science and Physics of Metals, Ufa University of Science and Technology

Поступила в редакцию/received: 02.09.2024; после рецензирования/revised: 19.09.2024; принята/accepted 27.09.2024.

УДК 539.21 : 536.912 *Оригинальная статья*

О проблеме устойчивости/неустойчивости в тернарных наночастицах Cu-Fe-Ni типа ядро-оболочка

Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.517

Аннотация. Статья посвящена исследованию стабильности тернарных наночастиц *Cu-Fe-Ni* (состоящих из 5400 атомов) с типом структуры ядро-оболочка и ее взаимосвязи с поверхностной сегрегацией. Основное внимание уделяется моделированию их структурообразования с помощью программного обеспечения LAMMPS. Авторы проверяют гипотезу о том, что устойчивость наночастиц зависит от спонтанного выделения одного из компонентов на поверхность. Рассматриваются три конфигурации с различным распределением атомов (конфигурация $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ со случайным распределением атомов, а также конфигурации – $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ и $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$), и для каждой выполнено численное моделирование с применением метода молекулярной динамики, а также с использованием потенциалов сильной связи и метода погруженного атома. Анализ показал, что медь склонна к поверхностной сегрегации, а никель концентрируется в ядре, что значительно влияет на механические свойства наночастиц. Выявлены закономерности образования дефектов и их влияние на прочность наноструктур. В статье отмечается, что правильный выбор оболочки и ядра может как стабилизировать, так и дестабилизировать наночастицы, что открывает перспективы для практического применения этих материалов.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, LAMMPS, потенциал погруженного атома, потенциал сильной связи, метод сопоставления полиэдрических шаблонов, тернарные наночастицы, никель, медь, железо, структурообразование, калорические кривые.

1. Введение

Тернарные наносплавы $Cu - Fe - Ni$ обладают рядом важных физико-химических свойств, что делает их перспективными для промышленного применения. В частности, они используются в катализе, литье, сварке, производстве магнитных сенсоров. Например, в статье [1] рассматривается простой и быстрый метод синтеза триметаллических магнитных наночастиц (НЧ) $Cu@FeNi$ (структура ядро-оболочка $A@B$, где A – ядро, B – оболочка). Эти НЧ состоят из кристаллической медной сердцевины и аморфной оболочки из железа и никеля. Катализатор $Cu_{0.4}@Fe_{0.1}Ni_{0.5}$ демонстрирует наилучшую активность при дегидрогенировании аммиак-борана, достигая низкой энергии активации в 32,9 кДж/моль, что значительно ниже большинства известных аналогов. Также он демонстрирует высокую каталитическую активность по сравнению с моно- и биметаллическими аналогами и хорошую стабильность при переработке. Важной особенностью является простота магнитной сепарации

© Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков, 2024

катализатора для повторного использования, что делает этот метод перспективным для практического применения. Катализаторы на основе НЧ $Cu\text{-}Fe\text{-}Ni$, нанесённых на Al_2O_3, продемонстрировали высокую эффективность при низких температурах, сравнимую с платиновыми катализаторами, сохраняя устойчивость к окислительным условиям, при этом добавление Fe к $Cu-Ni$ улучшило окисление пропилена и увеличило скорость восстановления оксида азота (II) [2]. В другом исследовании были синтезированы НЧ медь-допированного никелевого феррита, которые демонстрируют высокую эффективность в окислении ацетальдегида, авторы статьи считают их альтернативой дорогим металлам в каталитических процессах [3].

Сплавы $Cu\text{-}Fe\text{-}Ni$ применяются в производстве композитных материалов, лент и соединений. В работе [4] изучены ленты из сплавов $Cu-Ni-M$ $\left(M = Fe, Cr, V\right)$, которые обладают высокой механической прочностью и термостабильностью. Исследования [5] показывают, что интерслои на основе $Fe-Ni$ позволяют улучшить прочность соединений нитрида кремния с металлами, упрощая технику их изготовления и предотвращая образование хрупких соединений. В [6] исследуется анодное поведение материалов $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ при электролизе алюминия, где формирование оксидных слоёв на поверхности сплава снижает долговечность анодов, что требует дальнейших исследований.

Исследования поверхностных свойств тернарных сплавов также играют важную роль. В статье [7] изучается поверхностное натяжение для жидких тройных сплавов $Cu\text{-}Fe\text{-}Ni$, где установлено, что оно изменяется линейно с температурой и зависит от содержания меди. В работе [8] показано, что поверхностное натяжение можно точно предсказать с использованием уравнения Батлера. Эти результаты согласуются с данными по морфологии НЧ [9], где увеличение плотности тока при электрохимическом осаждении приводило к уменьшению размера частиц и снижению шероховатости поверхности.

Переходя к аспектам моделирования, молекулярная динамика (МД), метод Монте-Карло и теория функционала плотности (DFT – density functional theory) активно используются для изучения механизмов формирования и роста НЧ в сплавах. В работе [10] исследуется влияние никеля на осаждение меди в тройных сплавах $Cu\text{-}Fe\text{-}Ni$ с помощью МД и DFT методов. Было показано, что никель способствует объединению мелких медных кластеров в более крупные, что стабилизирует систему. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными и подчеркивают важную роль никеля в снижении диффузионной активности меди, что улучшает механические свойства материалов. Метод кинетического Монте-Карло (в литературе принято сокращение kMC),

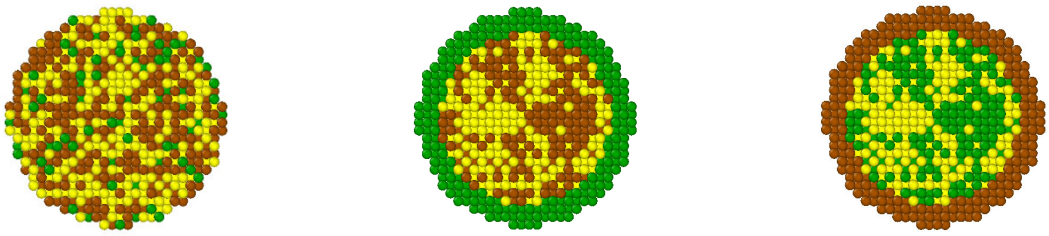
использованный в работе [11], также подтвердил, что никель улучшает стабильность медных кластеров и снижает риск образования трещин. Это особенно важно для разработки материалов с улучшенными механическими свойствами, таких как низколегированные стали. В работе [12] анализируется влияние охлаждения на образование обогащенных медью кластеров, что приводит к снижению предела текучести и увеличению хрупкости материала. Исследования показывают, что добавление никеля оказывает значительное влияние на процессы диффузии и сегрегации меди. В [13] было установлено, что при высоком содержании вакансий (более 1%) эффект никеля на диффузию меди снижается, что имеет значение для процессов старения сталей, используемых в ядерных реакторах.

Таким образом, исследования $Cu-Fe-Ni$ сплавов демонстрируют их важность для промышленности. Контроль процессов диффузии и сегрегации позволяет улучшать свойства материалов и расширять их применение. Несмотря на значительные успехи в исследовании тернарных наносплавов $Cu-Fe-Ni$, наносплавы с высоким содержанием Cu и Ni остаются малоизученным.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

В данной работе проведено исследование влияния поверхностной сегрегации на стабильность тернарных НЧ $Cu-Fe-Ni$ и проверке гипотезы [14] о том, что устойчивость одной из двух альтернативных наноструктур ядро-оболочка зависит от спонтанного выделения одного из компонентов на поверхность. В качестве объекта исследования выбрана наноструктура $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ со случайным распределением атомов, а после – две другие конфигурации: $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ и $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$. Во всех случаях рассматривается система, содержащая 5400 атомов. Данное количество было выбрано таким образом, чтобы диаметр любой НЧ был в диапазоне от 5 нм до 6 нм. Построение начальных конфигураций осуществлялось при помощи ПО Atomsk [15], которое позволяет генерировать различные кристаллические решетки и поддерживает множество форматов файлов для других научных инструментов. В качестве первоначальной структуры была выбрана ГЦК решетка. Пример начальных конфигураций представлен на рис. 1. Для реализации поставленных целей использовалось ПО LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [16]. ПО LAMMPS – это мощное программное обеспечение для моделирования материалов на атомном и молекулярном уровнях, позволяющее проводить расчеты методом МД, моделируя движение атомов и молекул в системе, для изучения поведения частиц в широком спектре систем, включая твердые тела, жидкости и

гранулированные материалы. ПО LAMMPS [16] поддерживает большое количество моделей взаимодействий между частицами, что делает его гибким для использования в различных областях материаловедения, биофизики и нанотехнологий. ПО LAMMPS [16] используется для моделирования процессов деформации, теплопередачи, химических реакций и других явлений.



а б в

Рис. 1. Пример начальных конфигураций системы $Cu-Fe-Ni$. Здесь и далее: коричневые – атомы меди, желтые – атомы железа, зеленые – атомы никеля: а – $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$, б – $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$, в – $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$.

Системы стремятся к состоянию минимальной энергии, так как это состояние соответствует стабильной конфигурации. Для оптимизации наших систем использовался метод сопряженных градиентов. Например, в МД минимизация энергии помогает устранить неблагоприятные перекрытия атомов и улучшить начальные структуры для последующих симуляций, что критически важно для корректного моделирования физических и химических свойств материалов. Было выбрано две модели межатомного взаимодействия: потенциал сильной связи (second-moment approximation of the tight-binding scheme) и модель погруженного атома (embedded atom model).

Для краткости назовем данные потенциалы по фамилии их создателей: Cleri потенциал [17] и Bonny потенциал [18] соответственно. Параметры для смешанных взаимодействий в потенциале Cleri [17] рассчитывались по правилу Лоренца-Бертло: энергетические параметры определялись как среднее геометрическое значений компонентов, а пространственные параметры – как среднее арифметическое. В расчетах использовалось значение радиуса обрезки равное 7,55 Å, что соответствует пятой координационной сфере. Начальные скорости задавались максвелловским распределением при 300 К. Шаг моделирования по времени был равен dt=1 фс, применялся термостат Нозе-Гувера [19], жесткость термостатирования равна $100 \cdot dt$. Размеры расчетной коробки (20 нм×20 нм×20 нм) были много больше размеров НЧ, непериодические граничные условия. Для решения дифференциальных уравнений движения Ньютона, чтобы предсказать положение частицы на основе её предыдущих и текущих положений, применялся алгоритм Верле [20]. Нагрев осуществлялся до температуры 1500 К, охлаждение до 300 К, скорости

нагрева/охлаждения были равны 0,1 К/пс. Время релаксации в каждой из точек 300 К, 1500 К и 300 К было равно 1 нс.

После охлаждения и релаксации визуализация конечных конфигураций производилась в специализированном ПО Ovito (Open Visualization Tool) [21, 22]. Полученные НЧ анализировались на наличие поверхностной сегрегации, сложных структур типа: ядро-оболочка (core-shell structure), луковичная (onion-like structure), Янус-структура (Janus structure) и т.п. Присутствие кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) и аморфных ядер определялось с помощью метода сопоставления полиэдральных шаблонов (PTM – polyhedral template matching) [23], который идентифицирует локальные кристаллические структуры. Данный метод сравнивает локальную окрестность атома с геометрическими шаблонами идеальных структур. Если шаблон совпадает, вычисляется среднеквадратичное отклонение (RMSD – root mean square deviation), показывающее степень расхождения с идеальной структурой. Пороговое значение RMSD в данном случае установлено на 0,155. Для качественного описания сегрегации могут быть найдены локальные распределения плотностей отдельных элементов и всех атомов в целом. Данная задача была реализована в нашем ПО Metropolis [24].

3.1. Закономерности поверхностной и структурной сегрегации

Результаты последовательного нагрева и охлаждения начальной системы $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ (см. рис 1 а) с использованием силового поля Cleri [17] указывают на наличие поверхностной сегрегации меди после плавления НЧ, при этом атомы железа занимают приповерхностные области, а атомы никеля концентрируются в центре НЧ (см. рис. 2 б), структуру можно идентифицировать как $CuFeNi@CuFe@Cu$. Один из типичных дефектов структуры – это образование пятизеренного дефектного ГЦК нанокристалла (penta twinned structure), у которого в границах зерен присутствуют атомы с локальной ГПУ структурой (см. рис. 2 в). Такие дефекты повышают плотность упаковки атомов и могут значительно увеличивать механическую прочность НЧ. Силовое поле Bonny [18] аналогично предсказывает монослой меди на поверхности после плавления первоначальной конфигурации со случайным распределением атомов. Отличие заключается во внутреннем строении полученного расплава: образуется так называемая псевдо-Янус структура (см. рис. 2 д) с четким разделением кристаллических фаз, а именно ГЦК и ГПУ структуры относятся к области с повышенным содержанием меди, а ОЦК – к области с повышенным содержанием железа (см. рис. 2 е). Атомы никеля распределены по всему объему НЧ за исключением поверхности. Название псевдо-Янус обусловлено бóльшим объёмом железа и меньшим объёмом

меди, что подтверждается рис. 5 б: кривая концентрации Fe лежит выше концентрации Cu, хотя кривые располагаются рядом в интервале 10-20 Å.

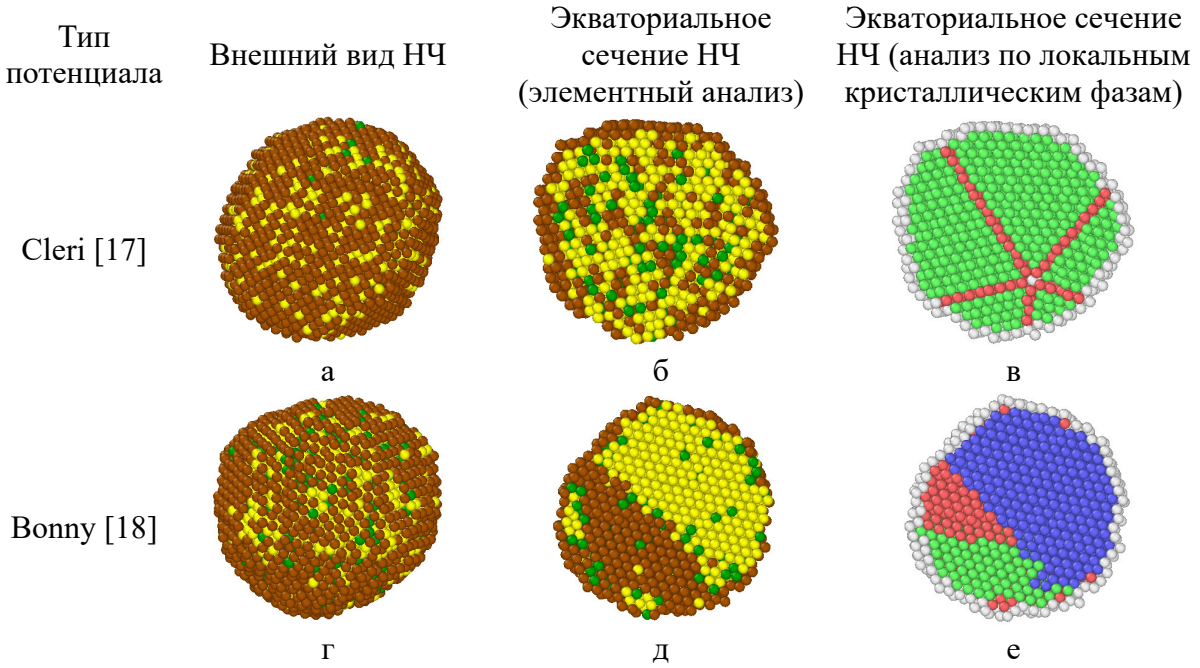


Рис. 2. Пример конечных конфигураций тернарных систем $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$. Здесь и далее: зелёные – атомы ГЦК структуры, красные – атомы ГПУ структуры, синие – атомы ОЦК структуры, желтые – ИК ядра, серые – атомы нераспознанных структур.

Оценив, какой элемент склонен к поверхностной сегрегации, можно теперь выбрать оболочку таким образом, что НЧ может быть как стабильной, так и нестабильной. В первом случае выберем никелевую оболочку $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ (см. рис. 1 б) и воспользуемся методикой, описанной выше. Потенциал Cleri [17] показывает аналогичный порядок расположения элементов, как для $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ – структура $CuFeNi@CuFe@Cu$ (см. рис. 3 б), причем ядро преимущественно состоит из никеля. Кристаллическая структура – penta twinned structure, ось симметрии которой располагается ближе к геометрическому центру НЧ, а не к периферии (см. рис. 3 в). В [25] использовали метод горения в растворе (SCS – Solution combustion synthesis) с топливом, состоящим из гексаметилентетрамина и лимонной кислоты. В качестве источников металлических ионов использовались нитрат железа (III) и нитрат никеля (II). Рентгеновская дифрактометрия показала, что в полученном материале присутствуют две фазы: интерметаллид $FeNi_3$ (46%) с кубической кристаллической структурой (пространственная группа *Pm-3m*) и оксид железа Fe_3O_4 (54%) с кубической структурой (пространственная группа *Fd-3m*). Добавление меди и её поверхностная сегрегация могли бы сократить процент содержания нежелательного оксида железа.

Абсолютно другую картину дает потенциал Bonny [18]: медь по-

прежнему покрывает НЧ одним монослоем, однако приповерхностный слой состоит из никеля, ядро состоит из сегрегированных кластеров железа и отдельных вкраплений меди в матрице из никеля (см. рис. 3 д). Данный наносплав является аморфным (см. рис. 3 е) (металлическое стекло). Такая структура была рассмотрена в работе [1], только в этом случае *FeNi* был оболочкой, а не ядром в НЧ.

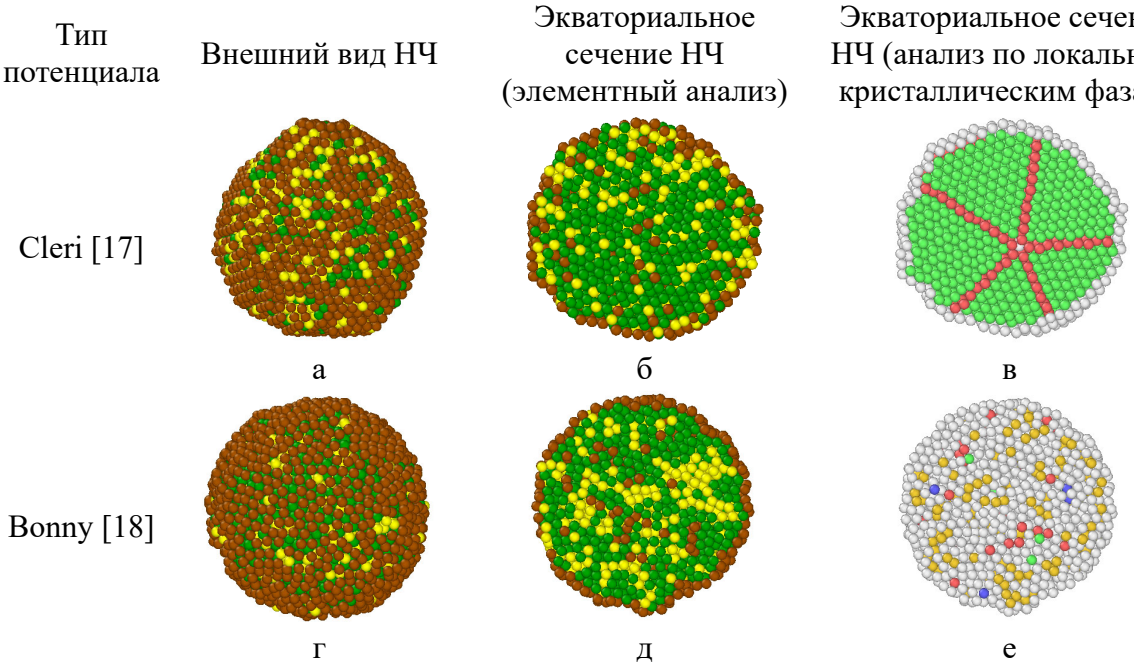


Рис. 3. Пример конечных конфигураций тернарных систем $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$.

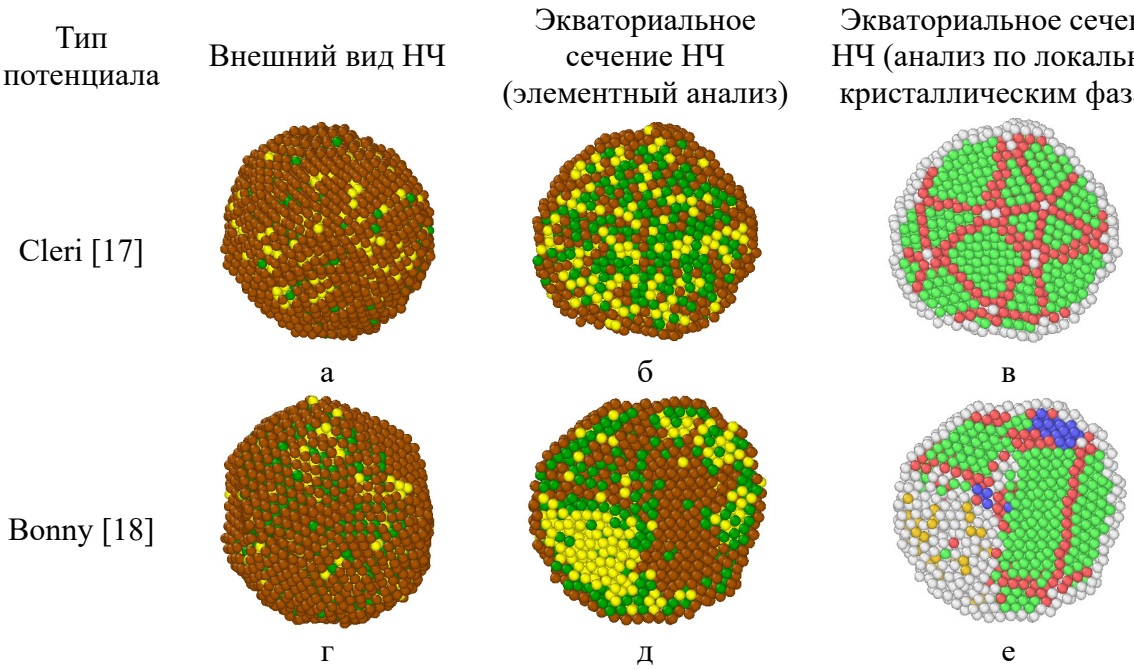


Рис. 4. Пример конечных конфигураций тернарных систем $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$.

Далее выбираем начальную конфигурацию, оболочка которой состоит из меди $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$ (см. рис. 1 в). Потенциал Cleri [17]

предсказывает ту же структуру, как и во всех остальных случаях: $CuFeNi@CuFe@Cu$. Данную структуру можно видеть на рис. 5 д, взгляд с правого края налево: сначала виден пик концентрации сегрегированной на поверхность меди, затем резкий рост концентрации железа, далее центральная часть НЧ, обогащенная никелем. Кристаллическая структура соответствует структурному дефекту Icosahedra [26, 27]. Потенциал Bonny [18] предсказывает такую же структуру, как в статье [1]: кристаллическая медная сердцевина и аморфная $FeNi$ периферия, с сегрегированной на поверхность медью в качестве исключения (см. рис. 4 д, е и рис. 5 е).

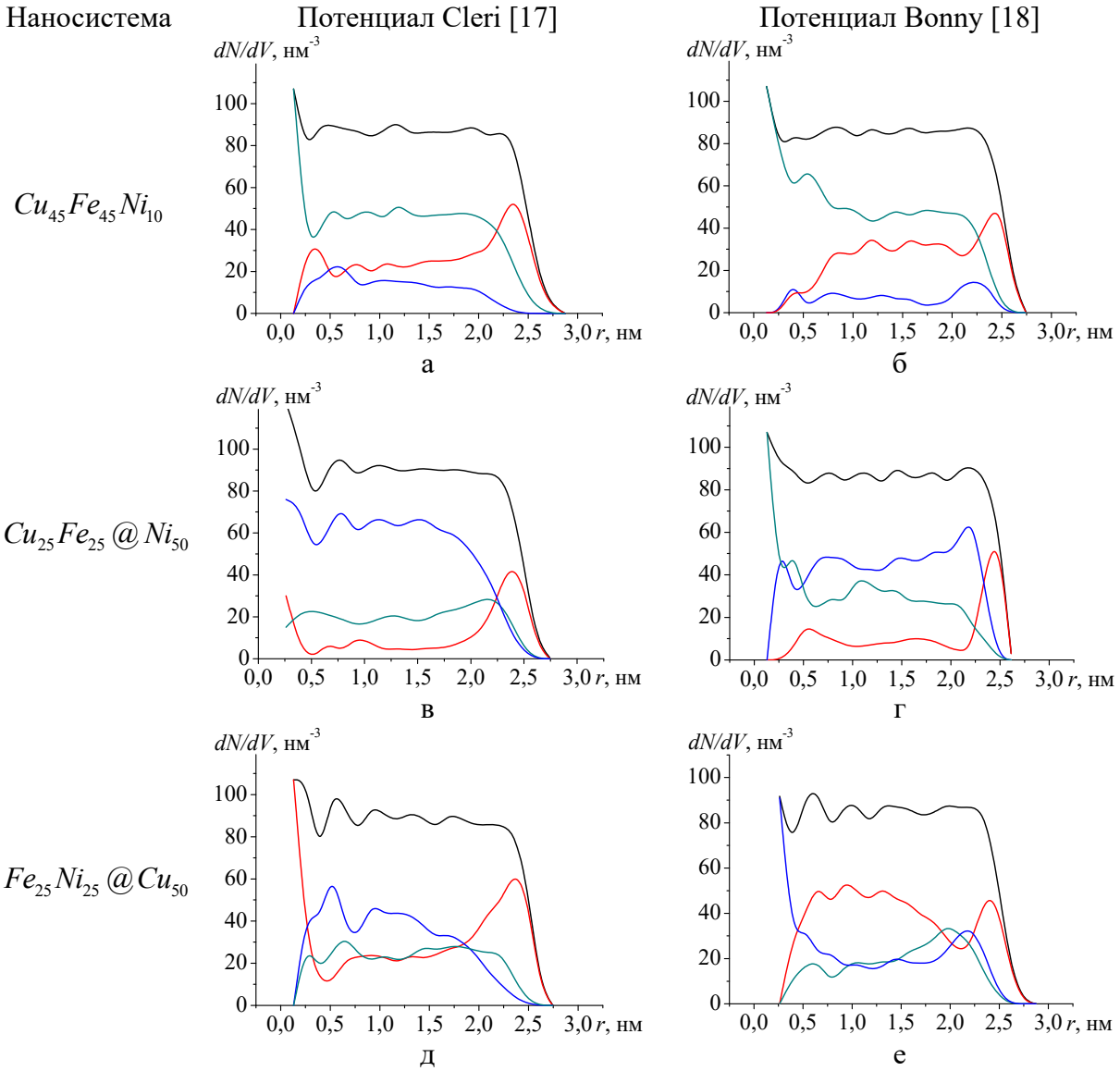


Рис. 5. Примеры зависимости концентрации атомов в сферических слоях dN/dV от расстояния до центра НЧ. Красная линия – концентрация меди, зелёная – концентрация железа, синяя – концентрация никеля, черная линия – общая концентрация.

Визуальные данные, представленные на рис. 2-4, подтверждаются при изучении локальных распределений плотностей компонентов в тернарной НЧ и всех атомов в НЧ (см. рис. 5). Такие зависимости

позволяют получить более детальную информацию об интегральной структуре тернарных НЧ. Для расчета находится минимальное расстояние атома от центра масс НЧ и максимальное расстояние, затем этот интервал делится на заданное число отрезков (в нашем случае это 20 отрезков). Далее рассчитывается локальная плотность $dN / dV(r)$ (где r — радиальная координата, соответствующая разбиению сфероподобной частицы на сферические слои с центром в её центре масс). Поведение зависимостей локальных распределений плотностей вблизи центра НЧ могут являться артефактами алгоритма расчета, поэтому не требует обсуждения.

3.2. Закономерности фазовых переходов

Для определения температур плавления и кристаллизации тернарные НЧ $Cu-Fe-Ni$ нагревались до температуры, превышающей температуру плавления, а затем охлаждали ниже температуры кристаллизации. На графике потенциальной части удельной внутренней энергии может наблюдаться гистерезис в том случае, если начальная и конечная конфигурация имеют некоторую схожесть друг с другом (см. рис. 6 а, д, е). Напротив, если начальные и конечные конфигурации сильно отличаются по распределению атомов, можно наблюдать довольно сильный разрыв между началом нагрева u_s и концом охлаждения u_f (для краткости назовем $\Delta u = u_f - u_s$). Отметим, что вид гистерезиса (характер поведения зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии в процессе фазовых переходов и в температурной области вблизи них) различен для исследуемых систем даже при использовании одного вида силового поля. Различия при использовании потенциалов Cleri [17] и Bonny [18] особенно заметны при анализе калорических зависимостей, отвечающих охлаждению и соответственно кристаллизации НЧ. В этой связи вопрос идентификации фазового перехода только на основании данных по этим зависимостям может быть весьма затруднителен.

Например, на рис. 6 б разница составляет Δu =-0,1 эВ/атом, в то время как рис. 6 а – Δu =-0,03 эВ/атом. Такая разница объясняется тем, что на рис. 2 б ядро НЧ имеет смешанный состав, такой же, как и первоначальная конфигурация, а на рис. 2 д видна четкая сегрегация меди и железа. Форма начальной конфигурации может существенно влиять на вид калорической кривой. Так, если оболочка НЧ состоит из элемента, который спонтанно не выделяется на поверхность (в нашем случае это никель), то при плавлении происходит прорыв оболочки и заполнение поверхности атомами меди, что приводит к падению потенциальной энергии при нагревании до тех пор, пока поверхность НЧ полностью не заполнится выделившимся элементом (см. рис. 6 в, г). Тернарный наносплав $Cu-Fe-Ni$, состоящий из медной оболочки имеет другой вид калорических кривых. При нагреве в области

температур 1200 К можно видеть (см. рис. 6 д, е) изменение угла наклона кривых, отвечающих нагреванию, что может указывать на плавление оболочки и на кристаллическое ядро. Потенциальная энергия начальных конфигураций на рис. 6 д, е меньше, чем у конечных Δu =0,025 эВ/атом, что является признаком устойчивости начальной конфигурации.

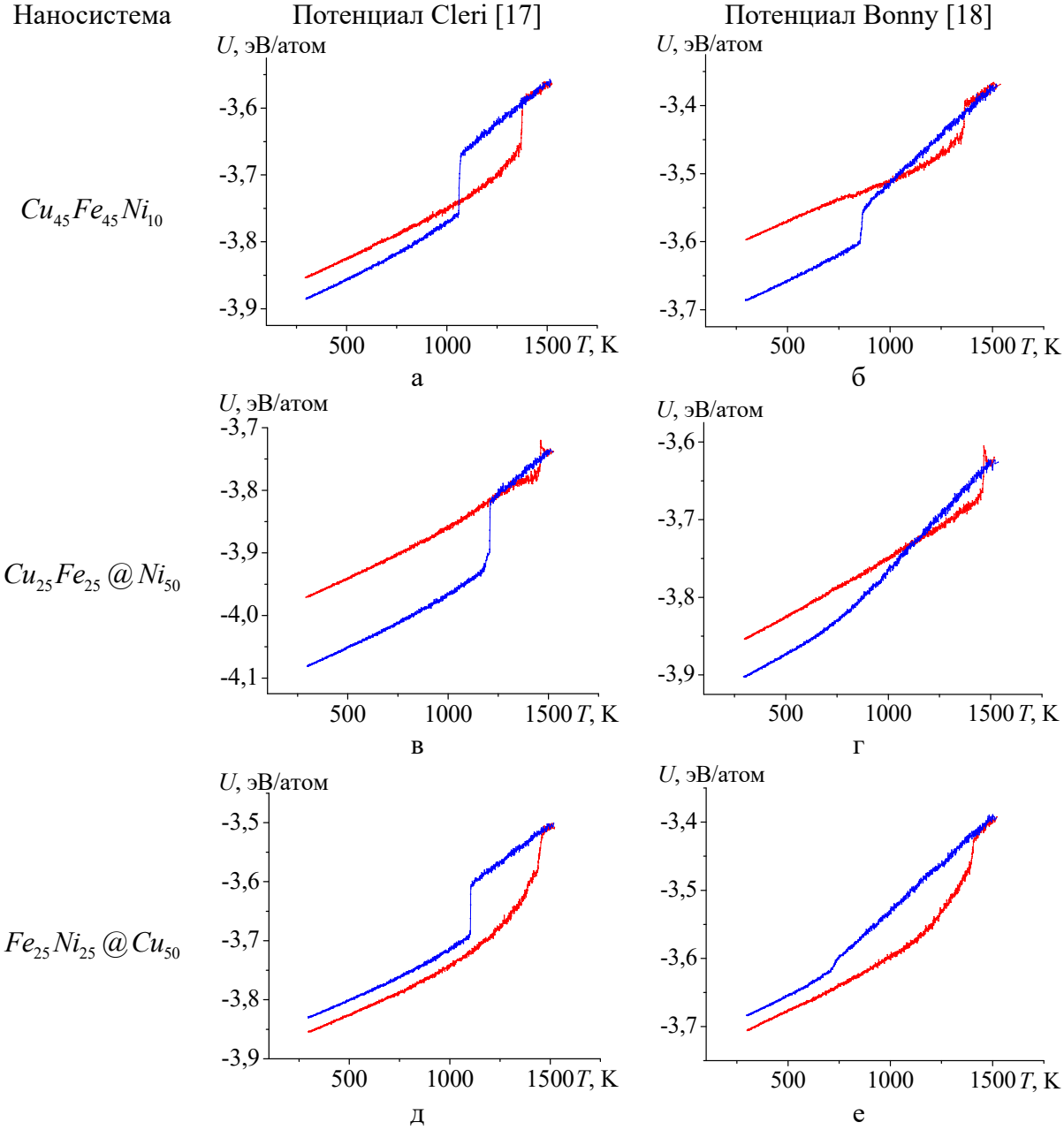


Рис. 6. Пример калорических кривых потенциальной части удельной внутренней энергии на атом в зависимости от температуры. Красная линия соответствует нагреву, синяя – охлаждению.

4. Заключение

В результате проведенного исследования были выявлены закономерности структурообразования и поверхностной сегрегации в

тернарных НЧ $Cu - Fe - Ni$ типа ядро-оболочка. Моделирование показало, что при плавлении НЧ происходит сегрегация меди на поверхность, тогда как атомы никеля и железа преимущественно остаются в центре и приповерхностных областях соответственно. Было установлено, что такая конфигурация приводит к образованию устойчивых кристаллических структур с дефектами, что улучшает механические свойства материалов, в частности прочность. При использовании потенциала Cleri [17] наблюдается формирование структуры типа «penta twinned structure», где атомы железа образуют приповерхностные кластеры. Потенциал Bonny [18] предсказал наличие псевдо-Янус структуры (pseudo-Janus structure [28]) с четким разделением кристаллических фаз меди и железа.

Результаты также продемонстрировали, что выбор материала для оболочки и ядра существенно влияет на стабильность НЧ. Например, оболочка из меди способствует повышению стабильности системы, в то время как никелевая оболочка может приводить к разрыву оболочки при нагреве и сегрегации меди на поверхность. Анализ калорических кривых подтвердил различия в поведении НЧ при нагреве и охлаждении в зависимости от начальной конфигурации.

В целом, проведенное исследование демонстрирует важность контроля процессов поверхностной сегрегации и выбора материалов для создания стабильных многокомпонентных НЧ с улучшенными механическими свойствами. В частности, особый интерес представляют тернарные НЧ, в которых один из элементов выступает в качестве допанта [29-31], или многокомпонентные НЧ, для сортов атомов которых могут быть характерны различные типы сегрегационного поведения [32, 33]: проявление тенденции к поверхностной сегрегации, формирование ядра и/или периферийных областей НЧ, индифферентное отношение к процессу сегрегации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00039, https://rscf.ru/en/project/24-23-00039/).

Библиографический список:

1. **Wang, H.-L.** One-step synthesis of Cu@FeNi core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane / H.-L. Wang, J.-M. Yan, Z.-L. Wang, Q. Jiang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – I. 13. – P. 10229-10235. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.007.

2. **Asakura, H.** Fe-modified CuNi alloy catalyst as a nonprecious metal catalyst for three-way catalysis / H. Asakura, M. Kirihara, K. Fujita et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59. – I. 45 – P. 19907-19917. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03389.

3. **Khalaf, M.M.** A facile chemical synthesis of $Cu_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ nanoparticles as a nonprecious ferrite material for electrocatalytic oxidation of acetaldehyde / M.M. Khalaf, H.M. Abd el-Lateef, A.O. Alnajjar, I.M.A. Mohamed // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – Art. № 2761 – 14 p. DOI: 10.1038/s41598-020-59655-3.

4. **Khlebnikova, Yu. V.** Creation of a sharp cube texture in ribbon substrates of Cu–40% Ni–M (M = Fe, Cr, V) ternary alloys for high-temperature second generation superconductors / Yu.V. Khlebnikova, D.P. Rodionov,

I.V. Gervas'eva et al. // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – V. 117. – I. 11 – P. 1129-1137. DOI: 10.1134/S0031918X16110077.
5. **Fang, F.** Bonding of silicon nitride ceramics using Fe–Ni/Cu/Ni/Cu/Fe–Ni interlayers / F. Fang, C. Zheng, H.Q. Lou, R. Sui // Materials Letters. – 2001. – V. 47. – I. 3. – P. 178-181. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00232-9.
6. **Goupil, G.** Anodic behavior of mechanically alloyed Cu–Ni–Fe and Cu–Ni–Fe–O electrodes for aluminum electrolysis in low-temperature KF-AlF3 electrolyte / G. Goupil, S. Helle, B. Davis et al. // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 112. – P. 176-182. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.157.
7. **Arslan, H.** Determination of surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe and sub-binary alloys / H. Arslan, A. Dogan // Philosophical Magazine. – 2019. – V. 99. – I. 10 – P. 1206-1224. DOI: 10.1080/14786435.2019.1576937.
8. **Brillo, J.** Density and surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe alloys / J. Brillo, I. Egry, T. Matsushita // International Journal of Thermophysics. – 2006. – V. 27. – I. 6. – P. 1778-1791. DOI: 10.1007/s10765-006-0121-7.
9. **Sarac, U.** Differences observed in the surface morphology and microstructure of Ni-Fe-Cu ternary thin films electrochemically deposited at low and high applied current densities / U. Sarac, M. Kaya, M. C. Baykul // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 766. – Art. № 012025. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/766/1/012025.
10. **Zhu, L.-S.** Influence of Ni on Cu precipitation in Fe-Cu-Ni ternary alloy by an atomic study / L.-S. Zhu, S.-J. Zhao // Chinese Physics B. – 2014. – V. 23. – № 6 – Art. № 063601. – 6 p. DOI: 10.1088/1674-1056/23/6/063601.
11. **Wang, Y.** Precipitation kinetics in binary Fe–Cu and ternary Fe–Cu–Ni alloys via kMC method / Y. Wang, J. Yin, X. Liu et al. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – V. 27. – I. 4. – P. 460-466. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.06.005.
12. **You, L.-J.** Influence of Cu precipitation on tensile properties of Fe–Cu–Ni ternary alloy at different temperatures by molecular dynamics simulation / L.-J. You, L.-J. Hu, Y.-P. Xie, S.-J. Zhao // Computational Materials Science. – 2016. – V. 118. – P. 236-244. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.018.
13. **Liu, K.** Effect of Ni and vacancy concentration on initial formation of Cu precipitate in Fe–Cu–Ni ternary alloys by molecular dynamics simulation / K. Liu, L.-J. Hu, Q.-F. Zhang et al. // Chinese Physics B. – 2017. – V. 26. – № 8. – Art. № 083601. – 7 p. DOI: 10.1088/1674-1056/26/8/083601.
14. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev et al. // Computational Materials Science. – 2021. – V. 199. – Art. №110710. – 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
15. Atomsk. – Режим доступа: www.url: https://atomsk.univ-lille.fr. – 01.09.2024.
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url: http://lammps.sandia.gov. – 02.09.2024.
17. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
18. **Bonny. G.** Ternary Fe-Cu-Ni many-body potential to model reactor pressure vessel steels: First validation by simulated thermal annealing. / G. Bonny, R.C. Pasianot, N. Castin, L. Malerba // Philosophical Magazine. –2009. – V. 89. – I. 34-36. – P. 3531-3546. DOI: 10.1080/14786430903299824.
19. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
20. **Nosé, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nosé // Molecular Physics. – 1984. – V. 52. – I. 2. – P. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
21. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. OVITO Open Visualization Tool. – Режим доступа: www.url: http://www.ovito.org. – 25.08.2024.
23. **Larsen, P.M.** Robust structural identification via polyhedral template matching / P.M. Larsen, S. Schmidt, J. Schiøtz // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – Art. № 055007. 18 p. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
24. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis** / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
25. **Khort, A.** Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials / A. Khort, S. Roslyakov, P. Loginov // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2021. – V. 26. – Art. № 100727. – 5 p. DOI:

10.1016/j.nanoso.2021.100727.
26. **Celino, M.** Role of defective icosahedra in undercooled copper / M. Celino, V. Rosato, A. Di Cicco // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – I. 17. – P. 174210-1-174210-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.174210.
27. **Самсонов, В.М.** Поверхностное плавление в наночастицах и наносистемах. 2. Научные и нанотехнологические аспекты роли поверхностного плавления в наночастицах и наносистемах / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 571-588. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571.
28. **Hu, B.** Pseudo-Janus Zn/Al-based nanocomposites for Cr(VI) sorption/remediation and evolved photocatalytic functionality / B. Hu, W. Liu, W. Gao et al. // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 277. – P. 150-158. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.104.
29. **Непша, Н.И.** Сценарии структурообразования в тернарных наночастицах на основе Pd-Pt при наличии допанта Ni / Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, Е.С. Митинев, А.А. Тактаров, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 507-519. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.507.
30. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
31. **Sdobnyakov, N.Yu.** Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
32. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.
33. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.

References:

1. Wang H.-L., Yan J.-M., Wang Z.-L., Jiang Q. One-step synthesis of Cu@FeNi core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, issue 13, pp. 10229-10235. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.007.
2. Asakura H., Kirihara M., Fujita K. et al. Fe-modified CuNi alloy catalyst as a nonprecious metal catalyst for three-way catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, issue 45, pp. 19907-19917. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03389.
3. Khalaf M.M., Abd el-Lateef H.M., Alnajjar A.O., Mohamed I.M.A. A facile chemical synthesis of $Cu_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ nanoparticles as a nonprecious ferrite material for electrocatalytic oxidation of acetaldehyde, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, art. no. 2761, 14 p. DOI: 10.1038/s41598-020-59655-3.
4. Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Suaridze T. R., Egorova L. Yu. Creation of a sharp cube texture in ribbon substrates of Cu–40% Ni–M (M = Fe, Cr, V) ternary alloys for high-temperature second generation superconductors, *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, issue 11, pp. 1129-1137. DOI: 10.1134/S0031918X16110077.
5. Fang F., Zheng C., Lou H.Q., Sui R. Bonding of silicon nitride ceramics using Fe–Ni/Cu/Ni/Cu/Fe–Ni interlayers, *Materials Letters*, 2001, vol. 47, issue 3, pp. 178-181. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00232-9.
6. Goupil G., Helle S., Davis B. et al. Anodic behavior of mechanically alloyed Cu–Ni–Fe and Cu–Ni–Fe–O electrodes for aluminum electrolysis in low-temperature KF-AlF3 electrolyte, *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 112, pp. 176-182. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.157.
7. Arslan H., Dogan A. Determination of surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe and sub-binary alloys, *Philosophical Magazine*, 2019, vol. 99, issue 10, pp. 1206-1224. DOI: 10.1080/14786435.2019.1576937.
8. Brillo J., Egry I., Matsushita T. Density and surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe alloys, *International Journal of Thermophysics*, 2006, vol. 27, issue 6, pp. 1778-1791. DOI: 10.1007/s10765-006-0121-7.
9. Sarac U., Kaya M., Baykul M. C. Differences observed in the surface morphology and microstructure of Ni-Fe-Cu ternary thin films electrochemically deposited at low and high applied current densities, *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 766, art. no 012025, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/766/1/012025.
10. Zhu L.-S., Zhao S.-J. Influence of Ni on Cu precipitation in Fe-Cu-Ni ternary alloy by an atomic study,

Chinese Physics B, 2014, vol. 23, no. 6, art. no. 063601, 6 p. DOI: 10.1088/1674-1056/23/6/063601.
11. Wang Y., Yin J., Liu X. et al. Precipitation kinetics in binary Fe–Cu and ternary Fe–Cu–Ni alloys via kMC method, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, vol. 27, issue 4, pp. 460-466. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.06.005.
12. You L.-J., Hu L.-J., Xie Y.-P., Zhao S.-J. Influence of Cu precipitation on tensile properties of Fe–Cu–Ni ternary alloy at different temperatures by molecular dynamics simulation, *Computational Materials Science*, 2016, vol. 118, pp. 236-244. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.018.
13. Liu K., Hu L.-J., Zhang Q.-F. et al. Effect of Ni and vacancy concentration on initial formation of Cu precipitate in Fe–Cu–Ni ternary alloys by molecular dynamics simulation, *Chinese Physics B*, 2017, vol. 26, no. 8, art. no. 083601, 7 p. DOI: 10.1088/1674-1056/26/8/083601.
14. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Computational Materials Science*, 2021, vol. 199, art. no. 110710, 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
15. Atomsk. Available at: www.url: https://atomsk.univ-lille.fr (accessed 01.09.2024).
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: www.url: http://lammps.sandia.gov. (accessed 02.09.2024).
17. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
18. Bonny G., Pasianot R.C., Castin N., Malerba L. Ternary Fe-Cu-Ni many-body potential to model reactor pressure vessel steels: First validation by simulated thermal annealing, *Philosophical Magazine*, 2009, vol. 89, issue 34-36, pp. 3531-3546. DOI: 10.1080/14786430903299824.
19. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967, vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
20. Nosé S.A. Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 1984, vol. 52, issue 2, pp. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
21. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. OVITO *Open Visualization Tool*. Available at: www.url: http://www.ovito.org. (accessed 25.08.2024).
23. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. Robust structural identification via polyhedral template matching, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 24, no. 5, art. 055007, 18 pp. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
24. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. Metropolis. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
25. Khort A., Roslyakov S., Loginov P. Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2021, vol. 26, art. no. 100727, 5 p. DOI: 10.1016/j.nanoso.2021.100727.
26. Celino M., Rosato V., Di Cicco A. Role of defective icosahedra in undercooled copper, Physical Review B, 2007, vol. 75, issue 17, pp. 174210-1-174210-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.174210.
27. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Talyzin I.V., Puitov V.V. Surface melting in nanoparticles and nanosystems. 2. Scientific and nanotechnological aspects of the role of surface melting in nanoparticles and nanosystems, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 571-588. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571. (In Russian).
28. Hu B., Liu W., Gao W. et al. Pseudo-Janus Zn/Al-based nanocomposites for Cr(VI) sorption/remediation and evolved photocatalytic functionality, *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 277, pp. 150-158. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.104.
29. Nepsha N.I., Sokolov D.N., Mitinev E.S., Taktarov A.A., Sdobnyakov N.Yu. Stsenarii strukturoobrazovaniya v ternarnykh nanochastitsakh na osnove Pd-Pt pri nalichii dopanta Ni [Scenarios of structure formation in ternary nanoparticles based on Pd-Pt in the presence of Ni dopant], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 507-519. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.507. (In Russian).
30. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
31. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnichenko V.S. et al. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2052, art. no. 012038, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
32. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v

chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (In Russian).
33. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskikh nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589. (In Russian).

Original paper

On the problem of stability/instability in core-shell ternary Cu-Fe-Ni nanoparticles

N.I. Nepsha, D.N. Sokolov, A.Yu. Kolosov, K.G. Savina, R.E. Grigoryev, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.517

Abstract: The article is devoted to the study of stability of ternary *Cu-Fe-Ni* nanoparticles (consisting of 5400 atoms) with a core-shell structure and its relationship with the surface segregation. The main focus is on modeling their structural formation using the LAMMPS software. The authors test the hypothesis that stability of nanoparticles depends on the spontaneous segregation of one of the components to the surface. Three configurations with different atomic distributions (configuration $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ with random distribution of atoms, as well as configurations – $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ and $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$) are considered, and numerical modeling is performed for each of them using molecular dynamics methods and applying the tight-binding and embedded atom method potentials. The analysis showed that copper tends to segregate to the surface, while nickel concentrates in the core, significantly affecting mechanical properties of the nanoparticles. Patterns of the defect formation and their impact on the strength of nanostructures were identified. The article emphasizes that the correct choice of shell and core can both stabilize and destabilize the nanoparticles, providing prospects for the practical application of these materials.

Keywords: molecular dynamics method, LAMMPS, embedded atom model, tight-binding potential, polyhedral template matching method, ternary nanoparticles, nickel, copper, iron, structural formation, caloric curves.

Непша Никита Игоревич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Григорьев Роман Евгеньевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Nikita I. Nepsha – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Andrei Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Kseniya G. Savina – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Roman E. Grigoryev – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 25.08.2024; после рецензирования/revised: 04.10.2024; принята/accepted 06.10.2024.

УДК 536.42 : 536.912 *Оригинальная статья*

Структурные превращения в бинарных наночастицах Ti-V: размерный эффект и эффект изменения состава

К.Г. Савина, А.Д. Веселов, Р.Е. Григорьев, С.А. Вересов, П.М. Ершов, Д.Р. Зорин, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.532

Аннотация: Рассмотрены процессы структурообразования в бинарных наночастицах *Ti-V*, а также факторы, влияющие на процесс кристаллизации. В качестве объектов исследования выступали бинарные наночастицы *Ti-V*, содержащие *N*=200, 400, 800, 1520, 3000 и 5000 атомов, различного состава. Компьютерный эксперимент проводился методом молекулярной динамики. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, процесс кристаллизации бинарных наночастиц *Ti-V* существенно зависит как от их размера, так и от соотношения компонентов. С увеличением размера наночастиц наблюдается рост температуры кристаллизации, при этом соотношение компонентов оказывает значительное влияние на формирование кристаллических фаз. Минимальные температуры кристаллизации зафиксированы при соотношениях титана и ванадия 25-75% и 50-50%. Более крупные наночастицы также демонстрируют выраженную структурную сегрегацию, при которой доминируют ГЦК и ГПУ фазы в зависимости от соотношения титана и ванадия. Наблюдаемая тенденция к образованию многослойной луковичной (onion-like) структуры указывает на существование более сложного процесса структурообразования, чем поверхностная сегрегация.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, бинарные наночастицы, титан, ванадий, плавление, кристаллизация.

1. Введение

Исследование структурных превращений в наночастицах является одной из центральных задач современной науки о материалах, поскольку наноматериалы обладают уникальными свойствами, которые существенно отличаются от свойств их объемных аналогов. Одним из ключевых факторов, определяющих эти свойства, выступает размерный эффект, оказывающий значительное влияние на термодинамическое и кинетическое поведение наночастиц [1]. В частности, в бинарных системах, размерный эффект может приводить к формированию новых фаз и структур, которые не наблюдаются в соответствующих объемных материалах [2]. Наноразмерные эффекты приводят к изменению температуры фазовых переходов, изменению координационного числа атомов, и т.д. [3, 4].

Наносплавы на основе титана и ванадия представляют значительный научный интерес благодаря их высокой чувствительности к параметрам компьютерного моделирования в сравнении с изученными нами ранее бинарными системами [5, 6]. Эти материалы демонстрируют широкий

© К.Г. Савина, А.Д. Веселов, Р.Е. Григорьев, С.А. Вересов, П.М. Ершов, Д.Р. Зорин, Н.Ю. Сдобняков, 2024

спектр структурных и фазовых переходов, которые зависят от таких факторов, как размер наночастиц и состав сплава. Особую важность приобретает детальное изучение поведения $Ti-V$ наночастиц при варьировании условий моделирования, так как это позволяет глубже понять механизмы их структурной организации, динамики фазовых переходов и адаптации к внешним воздействиям. Варьирование размеров частиц и их состава не только раскрывает новые аспекты их поведения на наноуровне, но и открывает возможности для целенаправленной оптимизации их физических и химических свойств. Ранее нами методом молекулярной динамики были исследованы закономерности структурообразования в бинарных [7-9] и тернарных [10, 11] наночастицах на основе титана. Исследование современного состояния изучения физико-химических свойств металлических наночастиц показывает, что бинарный комплекс $Ti-V$ обычно встречается в составе тернарных наночастиц или даже многокомпонентных систем [12-18]. В качестве самостоятельного объекта изучения наночастицы $Ti-V$ остаются малоизученными, несмотря на их значительный практический потенциал, например, в качестве материала для поглощения водорода [19, 20].

В данной работе предпринята попытка установить, описать и сравнить специфические закономерности структурообразования в бинарных наночастицах $Ti-V$, определить основные факторы, влияющие на процесс кристаллизации при изменении состава и размера наночастиц. В отличие от [4], в данной работе был использован модернизированный алгоритм МД, апробированный ранее в [21]. Использование МД с мягким стохастическим термостатом Нозе-Гувера [22, 23], который включает добавление случайного шума, что существенно улучшило эргодичность системы. Это позволило уточнить результаты моделирования, в частности, точно определить значения температур кристаллизации и выявить закономерности кристаллизации в данной системе. Такой подход обеспечивает более реалистичное и надежное представление фазовых переходов и структурных свойств.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны бинарные наночастицы $Ti-V$, содержащие 200, 400, 800, 1520, 3000 и 5000 атомов. Для исследования использовались наночастицы различного состава, причем соотношения компонентов варьировались следующим образом (в процентах): 0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0. Компьютерное моделирование проводилось методом молекулярной динамики (МД) с использованием авторского программного обеспечения MDsym [21].

В ходе эксперимента исследуемые бинарные наночастицы (см. рис. 1) подвергались нагреванию до температуры, превышающей

температуру плавления более тугоплавкого компонента системы на 50 K. После этого образцы охлаждались до 0,1 K. Время шага в МД-эксперименте составляло 1 фс, скорость нагрева и охлаждения – 0,6 K/пс. Для описания межатомного взаимодействия применялся многочастичный потенциал сильной связи [24]. Перекрестные параметры были рассчитаны по модифицированному правилу Лоренца-Бертло [25]. Параметры потенциала приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры потенциала сильной связи.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0, Å
V-V	0,2572	2,3126	6,8543	2,1886	2,6223
Ti-V	0,1977	2,0466	7,7372	2,2893	2,7643
Ti-Ti	0,1519	1,8112	8,62	2,39	2,9062

Для анализа структуры наночастиц и выявления кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК и т.д.) использовался программный комплекс OVITO [26], который осуществлял идентификацию фаз методом сопоставления полиэдрических шаблонов. Этот метод основан на поочередном наложении локальной окрестности атома на каждую из идеальных геометрических структур, что позволяло точно определять тип кристаллической фазы.

3. Результаты и обсуждение

Определение закономерностей структурообразования и термодинамических характеристик наночастиц, таких как температура кристаллизации, является ключевым аспектом в изучении наноматериалов. Эти параметры оказывают прямое влияние на физические свойства и потенциальное применение наночастиц в различных областях науки и техники. Температура кристаллизации, в частности, играет важную роль в стабильности наноструктур и их способности переходить в кристаллическое состояние.

Таблица 2. Температура кристаллизации бинарных наночастиц $Ti-V$ различного размера и состава.

N	Состав $Ti-V$, %				
	0-100	25-75	50-50	75-25	100-0
200	640 K	590 K	592 K	657 K	820 K
400	654 K	655 K	640 K	700 K	820 K
800	674 K	650 K	635 K	725 K	855 K
1520	690 K	670 K	670 K	730 K	870 K
3000	720 K	685 K	680 K	745K	880 K
5000	740 K	710 K	670 K	755K	880K

Понимание взаимосвязи между размером наночастиц, их составом и температурой кристаллизации позволяет управлять процессами кристаллизации, что критически важно для разработки новых материалов с заданными свойствами. Полученные данные для температур кристаллизации рассматриваемых наночастиц приведены в Таблице 2. Пример типичных калорических зависимостей представлен также на рис. 1 для трех размеров наночастиц с соотношением компонент 25-75%. Для малых размеров идентификация фазового перехода и определение температуры кристаллизации по калорической кривой может быть весьма затруднительным. В этом случае значение температуры дополнительно уточнялось (см. рис. 1 а) с помощью программного комплекса OVITO [26].

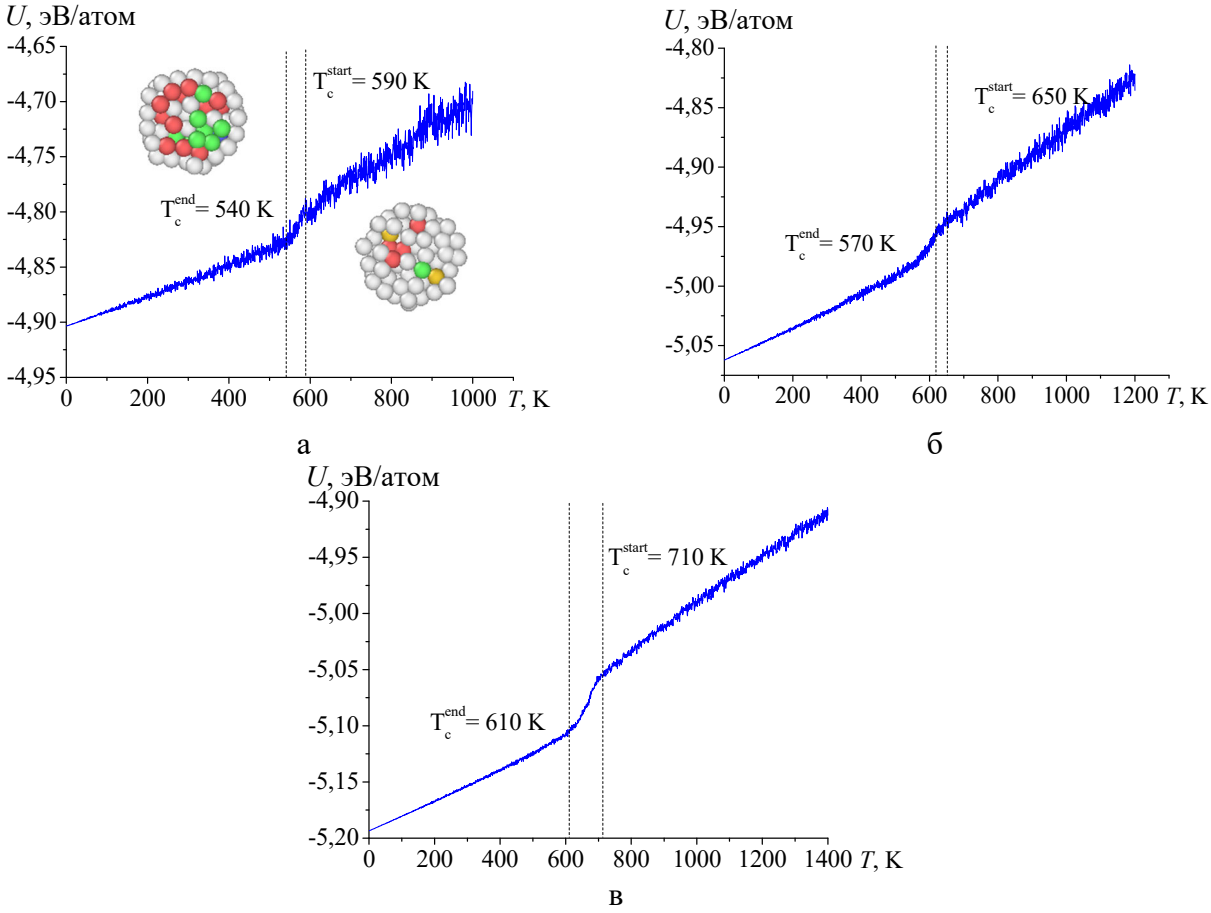


Рис. 1. Зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наносистемы $Ti-V$ с соотношением компонентов 25-75% различного размера: а – 200 атомов, б – 800 атомов, в – 5000 атомов.

Температура кристаллизации варьируется в зависимости от размера наночастиц и их состава. С увеличением числа атомов наблюдается рост температуры кристаллизации для всех соотношений $Ti-V$. Соотношение компонентов титана и ванадия также оказывает значительное влияние на температуру кристаллизации. Минимальные значения температуры кристаллизации зафиксированы при соотношении компонентов 25-75% и

50-50% $Ti-V$. По мере увеличения доли титана в наночастицах, температура кристаллизации возрастает. Например, для наночастиц, содержащих 5000 атомов, температура кристаллизации увеличивается от 670 K при составе 50-50% до 880 K при составе 100-0% Ti.

На рис. 2 показаны конечные конфигурации наночастиц, полученные после кристаллизации. Наблюдается поверхностная сегрегация атомов титана. В качестве примера на рис. 2 также представлены сечения бинарных наночастиц. По мере увеличения размера наночастиц фиксируются небольшие области, состоящие из атомов ванадия, окруженные атомами титана. Можно предположить, что в дальнейшем может сформироваться более сложная структура, чем ядро-оболочка, как, например, многослойная «onion-like» структура.

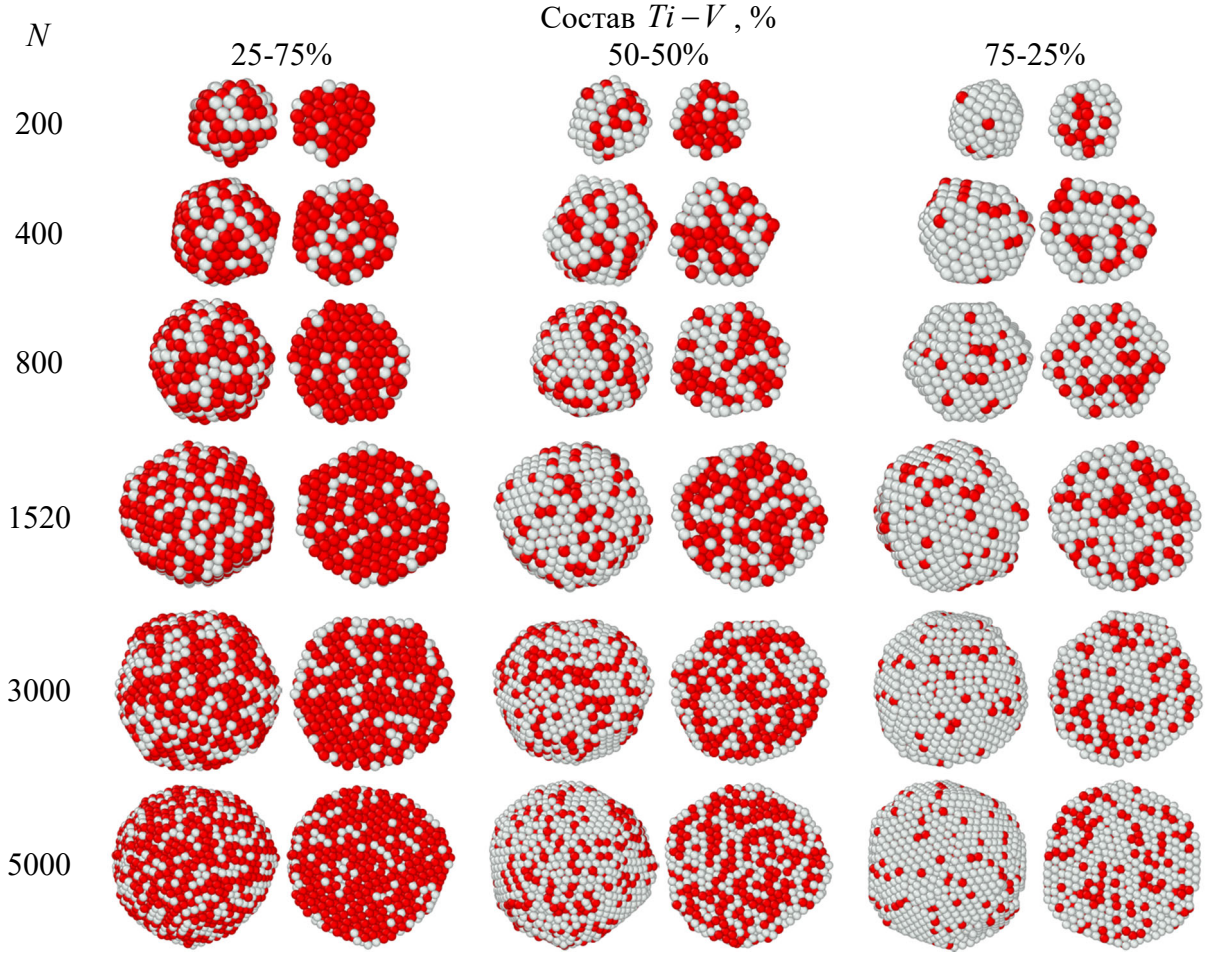


Рис. 2. Конечные конфигурации бинарных наночастиц $Ti-V$ различного состава, содержащие N =200, 400, 800, 1520, 3000 и 5000 атомов (левый столбец – объемные конфигурации, правый столбец – сечение плоскостью). Светло-серые атомы – титан, красные – ванадий.

С целью более детального рассмотрения процессов кристаллизации наночастицы исследовались на наличие кристаллических фаз (см. рис. 3) с использованием метода сопоставления полиэдрических шаблонов. Малые наночастицы (N = 200, 400) для всех составов имеют большее количество

неупорядоченных атомов. Форма малых наночастиц ближе к сферической, но с заметными отклонениями, вызванными небольшим числом атомов. В этой области наночастицы не имеют четко выраженных граней или плоскостей, что характерно для наночастиц с меньшими размерами. Это связано с высокой долей поверхностных атомов, которые еще не организовались в кристаллические структуры.

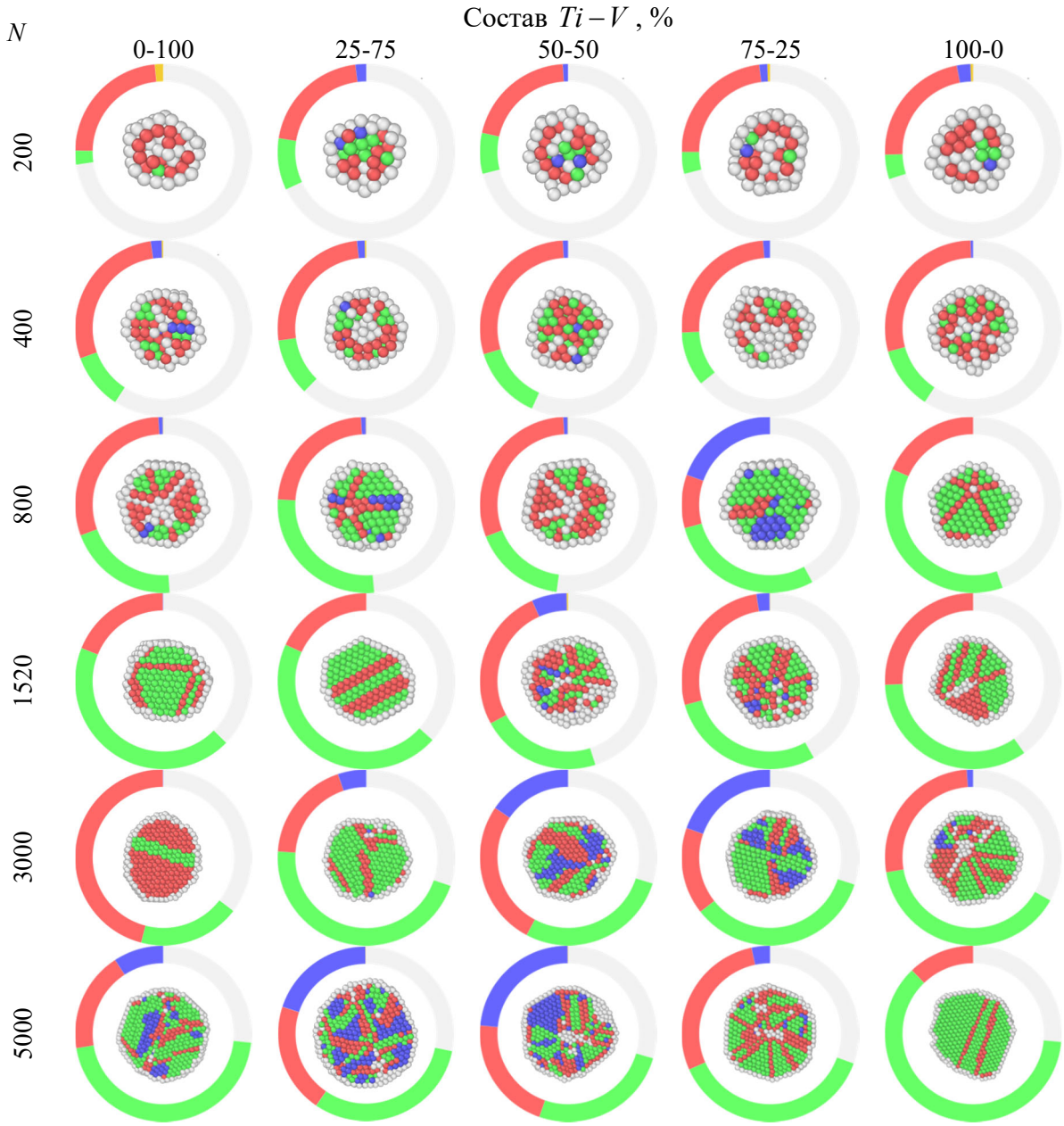


Рис. 3. Конечные конфигурации бинарных наночастиц $Ti-V$ различного состава, содержащие N =200, 400, 800, 1520, 3000 и 5000 атомов в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Состав и размер оказывают довольно сильное влияние на структуру частиц. Так при высоком содержании ванадия наблюдается

доминирование ГЦК фазы, тогда как при высоком содержании титана доминирует ГПУ структура. В системах с равным содержанием металлов или близким к 50-50% проявляется комбинация фаз, включая ОЦК структуру, что связано с попыткой системы достичь термодинамически устойчивого состояния. ОЦК структура, как видно из рис. 3, формируется для всех размеров с составом 75-25% и для всех составов с размером 5000 атомов (кроме чистого титана, образующего в основном ГЦК фазу). Фазовая сегрегация усиливается с увеличением размера частиц, так как атомы начинают организовываться в различные области кристаллических структур, что минимизирует общую энергию системы.

4. Заключение

В заключение, проведенное исследование показало, что процесс кристаллизации бинарных наночастиц $Ti-V$ существенно зависит как от их размера, так и от соотношения компонентов. С увеличением размера наночастиц наблюдается рост температуры кристаллизации, при этом соотношение компонентов оказывает значительное влияние на формирование кристаллических фаз. Минимальные температуры кристаллизации зафиксированы при соотношениях титана и ванадия 25-75% и 50-50%, что свидетельствует о влиянии межатомного взаимодействия на процесс структурообразования.

Анализ конечных конфигураций показал, что малые наночастицы (200-400 атомов) содержат больше неупорядоченных атомов, тогда как более крупные (5000 атомов) демонстрируют выраженную фазовую сегрегацию, при которой доминируют ГЦК и ГПУ фазы в зависимости от соотношения титана и ванадия. Наблюдаемая тенденция к образованию многослойной структуры «onion-like» указывает на вероятность более сложных процессов структурообразования в будущем.

Таким образом, система бинарных наночастиц $Ti-V$ демонстрирует высокую чувствительность к параметрам компьютерного эксперимента, таким как начальная конфигурация наночастиц, их размер и состав. Ранее нами уже рассматривалось влияние скорости нагревания и охлаждения на процесс структурообразования [11, 27], однако полученные результаты указывают на необходимость дальнейшего более детального изучения для оптимизации условий кристаллизации и получения стабильных структур.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и

кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
2. **Murray, J.L.** The Ti−V (titanium-vanadium) system / J.L. Murray // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1981. – V. 2. – I. 1.– P. 48–55. DOI: 10.1007/BF02873703.
3. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 12. – С. 65-69. DOI: 10.1134/S0207352818120168.
4. **Мясниченко, В.С.** Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
6. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Монография / С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2023. – 143 с.
7. **Мясниченко, В.С.** Зависимость температуры стеклования биметаллических кластеров на основе титана от скорости охлаждения / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Д.Н. Соколов и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17. – № 3. – С. 355-362. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.03.012.
8. **Myasnichenko, V.S.** Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov et al. // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.
9. **Савина, К.Г.** Проблема получения кристаллических фаз в процессе охлаждения бинарных наночастиц Au-Co и Ti-V / К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, П.М. Ершов, С.А. Вересов, Д.Р. Зорин, В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 543-553. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.543.
10. **Мясниченко, В.С.** Размерный эффект и структурные превращения в тернарных наночастицах Ti_x-Al_{96-x}-V / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, С.А. Вересов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. — С. 495-506. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.495.
11. **Sdobnyakov, N.Yu.** Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
12. **Chen, T.** Promoting the low temperature activity of Ti–V–O catalysts by premixed flame synthesis / T. Chen, H. Lin, B. Guan et. al. // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 296. – P. 45-55. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.115.
13. **Wan, C.** Synchrotron EXAFS and XRD studies of Ti–V–Cr hydrogen absorbing alloy / C. Wan, X. Ju, Y. Qi et. al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – I. 7. – P. 2915-2920. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.034.
14. **Liu, T.** Enhanced hydrogen storage properties of Mg–Ti–V nanocomposite at moderate temperatures / T. Liu, C. Chen, H. Wang et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – I. 39. – P. 22419-22425. DOI: 10.1021/jp5061073.
15. **Yang, X.** A novel and high-strength Ti–Al–V–Fe alloy prepared by spark plasma sintering / X. Yang, Z. Zhang, B. Wang et al. // Powder Metallurgy. – 2021. – V. 64. – I. 5. – P. 387-395. DOI: 10.1080/00325899.2021.1915609.
16. **Li, Y.** Thermal stability and in vitro bioactivity of Ti–Al–V–O nanostructures fabricated on Ti6Al4V alloy / Y. Li, D. Ding, C. Ning et. al. // Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – I. 6. – Art. № 065708. – 6 p. DOI: 10.1088/0957-4484/20/6/065708.
17. **Salek, G.** Polyol synthesis of Ti-V_2O_5 nanoparticles and their use as electrochromic films / G. Salek, B. Bellanger, I. Mjejri et al. // Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 55. – I. 19. – P. 9838–9847. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01662.
18. **Abdul, J.M.** Microstructure and hydrogen storage characteristics of rhodium substituted Ti-V-Cr alloys / J.M. Abdul, S.K. Kolawole, G.A. Salawu // JOM. – 2021. – V. 73. – I. 12. – P. 4112-4118. DOI: 10.1007/s11837-021-04952-z.

19. **Suwarno, S.** Selective hydrogen absorption from gaseous mixtures by BCC Ti-V alloys / S. Suwarno, Y. Gosselin, J.K. Solberg et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – I. 5. – P. 4127-4138. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.100.
20. **Züttel, A.** Fuels – hydrogen storage | Hydrides / A. Züttel // In book: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – P. 440-458. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00325-7.
21. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
22. **Leimkuhler, B.** A Gentle stochastic thermostat for molecular dynamics / B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil // The Journal of Statistical Physics. – 2009. – V. 135. – P. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
23. **Samoletov, A.A.** Thermostats for «slow» configurational modes / A.A. Samoletov, C.P. Dettmann, M.A.J. Chaplain // The Journal of Statistical Physics. – 2007. – V. 128. – P. 1321-1336. DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
24. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
25. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
26. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
27. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

References:

1. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N. et al. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 100-105. DOI: 10.1134/S0036029513020110.
2. Murray J.L. The Ti−V (titanium-vanadium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1981, vol. 2, issue 1, pp. 48-55. DOI: 10.1007/BF02873703.
3. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. A Comparative analysis of the size dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods, Journal of Surface Investigation. *X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2018, vol. 12, no. 6, pp. 1206-1209. DOI: 10.1134/S1027451018050671.
4. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Savina K.G. et al. Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v bimetallicheskikh nanochastitsakh s raznoj temperaturoj kristallizatsii [Regularities of structure formation in bimetallic nanoparticles with different crystallization temperatures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568. (In Russian).
5. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskikh nanosistemakh: monografiya* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
6. Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu. *Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh GTSK metallov pri termicheskom vozdejstvii: atomisticheskoe modelirovanie: monografiya* [Patterns of structure formation in binary nanoparticles of fcc metals under thermal influence: atomistic modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2023, 143 p. (In Russian).
7. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Sokolov D.N. et al. Zavisimost' temperatury steklovaniya bimetallicheskikh klasterov na osnove titana ot skorosti okhlazhdeniya [Dependence of glass transition temperature titanium-based bimetallic clusters on the cooling rate], *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya [Basic Problems of Material Science],* 2020, vol. 17, no. 3, pp. 355-362. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.03.012. (In Russian).
8. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters, *Journal of Nano Research*, 2020, vol. 61, pp. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.

9. Savina K.G., Grigoryev R.E., Veselov A.D. et. al. Problema polucheniya kristallicheskikh faz v processe okhlazhdeniya binarnykh nanochastic Au-Co i Ti-V [The problem of obtaining crystaline phases during cooling binary nanoparticles Au-Co and Ti-V], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 543-553. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.543. (In Russian).
10. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Veresov S.A. et. al. Razmernyi effekt i strukturnye prevrashcheniya v ternarnykh nanochastitsakh Ti_x-Al_{96-x}-V [Size effect and structural transformations in ternary nanoparticles Ti_x-Al_{96-x}-V_4], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 495-506. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.495. (In Russian).
11. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnichenko V.S. et al. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2052, art. no. 012038, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
12. Chen T., Lin H., Guan B. et al. Promoting the low temperature activity of Ti–V–O catalysts by premixed flame synthesis, *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 296, pp. 45-55. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.115.
13. Wan C., Ju X., Qi Y. et al. Synchrotron EXAFS and XRD studies of Ti–V–Cr hydrogen absorbing alloy, International *Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, issue 7, pp. 2915-2920. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.034.
14. Liu T., Chen C., Wang H. et al. Enhanced hydrogen storage properties of mg–ti–v nanocomposite at moderate temperatures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, issue 39, pp. 22419-22425. DOI: 10.1021/jp5061073.
15. Yang X., Zhang Z., Wang B. et al. A novel and high-strength Ti–Al–V–Fe alloy prepared by spark plasma sintering, *Powder Metallurgy*, 2021, vol. 64, issue 5, pp. 387-395. DOI: 10.1080/00325899.2021.1915609.
16. Li Y., Ding D., Ning C. et al. Thermal stability and in vitro bioactivity of Ti–Al–V–O nanostructures fabricated on Ti6Al4V alloy, *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, issue 6, art no. 065708, 6 p. DOI: 10.1088/0957-4484/20/6/065708.
17. Salek G., Bellanger B., Mjejri I. et al. polyol synthesis of Ti-V_2O_5 nanoparticles and their use as electrochromic films, *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 55, issue 19, pp. 9838-9847. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01662.
18. Abdul J.M., Kolawole S.K., Salawu G.A. Microstructure and hydrogen storage characteristics of rhodium substituted Ti-V-Cr alloys, *JOM*, 2021, vol. 73, issue 12, pp. 4112-4118. DOI: 10.1007/s11837-021-04952-z.
19. Suwarno S., Gosselin Y., Solberg J.K. et al. Selective hydrogen absorption from gaseous mixtures by BCC Ti-V alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, issue 5, pp. 4127-4138. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.100.
20. Züttel A. Fuels – hydrogen storage | Hydrides, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Amsterdam, Elsevier, 2009, pp. 440-458. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00325-7.
21. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskikh nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589. (In Russian).
22. Leimkuhler B., Noorizadeh E., Theil F. A Gentle stochastic thermostat for molecular dynamics, *The Journal of Statistical Physics*, 2009, vol. 135, pp. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
23. Samoletov A.A, Dettmann C.P, Chaplain M.A.J. Thermostats for «slow» configurational modes, *The Journal of Statistical Physics*, 2007, vol. 128, pp. 1321-1336. DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
24. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
25. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys.* Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
26. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
27. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

Original paper

Structural transformations in binary Ti-V nanoparticles: size effect and effect of composition change

K.G. Savina, A.D. Veselov, R.E. Grigoryev, S.A. Veresov, P.M. Ershov, D.R. Zorin, N.Yu. Sdobnyakov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.532

Abstract: The processes of the structure formation in *Ti-V* binary nanoparticles and the factors influencing the crystallization process are discussed. The objects of study were *Ti-V* binary nanoparticles containing N=200, 400, 800, 1520, 3000, and 5000 atoms with various compositions. The computer experiment was conducted using the molecular dynamics method. Interatomic interactions were described using the tight-binding potential. Based on a series of computer experiments, it was determined that the crystallization process of *Ti-V* binary nanoparticles is significantly dependent on both their size and component ratio. As the size of the nanoparticles increases, the crystallization temperature rises, and the component ratio has a substantial influence on the formation of crystalline phases. The lowest crystallization temperatures were observed at titanium-to-vanadium ratios of 25-75% and 50-50%. Larger nanoparticles also exhibit pronounced phase segregation, with FCC and HCP phases dominating depending on the titanium-to-vanadium ratio. The observed tendency to form a multilayered onion-like structure indicates a more complex structure formation process than surface segregation.

Keywords: molecular dynamics method, tight binding potential, binary *nanoparticles, titanium, vanadium, melting, crystallization.*

Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Веселов Алексей Дмитриевич – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Григорьев Роман Евгеньевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Вересов Сергей Александрович – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Ершов Павел Михайлович – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Зорин Данила Романович – студент 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Kseniya G. Savina – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Alexei D. Veselov – Researcher, General Physics Department, Tver State University
Roman E. Grigoryev – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Sergei A. Veresov – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Pavel M. Ershov – Researcher, General Physics Department, Tver State University
Danila R. Zorin – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 21.08.2024; после рецензирования/revised: 16.09.2024; принята/accepted 17.09.2024.

УДК 536.421.1 + 536.911 *Оригинальная статья*

О стабильности и релаксации структуры металлических наноклеток

Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, О.В. Полев, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.543

Аннотация: Рассмотрена проблема термической стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток, состоящих из атомов золота и серебра с одинаковой нуклеарностью в 3000 атомов. Начальные конфигурации наноклеток были получены в ПО ClusterEvolution путём вырезания из икосаэдра большего размера. Моделирование процесса нагрева для исследования термической стабильности/нестабильности было проведено в ПО Metropolis, использовался метод Монте-Карло и схема Метрополиса. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. Исследовано влияние состава, характерных размеров (внутреннего и внешнего радиусов), а также формы внутренней поверхности в начальной конфигурации на термическую стабильность наноклеток. Определена температура полного коллапса внутренней полости наноклеток. Представлены и проанализированы результаты расчётов температурной зависимости средней локальной плотности и профили локальной плотности при различных температурах, соответствующие различным начальным конфигурациям, а также температурная эволюция долей кристаллических структур в них.

Ключевые слова: атомистическое моделирование, метод Монте-Карло, потенциал сильной связи, металлические наноклетки, термическое воздействие, стабильность/нестабильность, локальная плотность, кристаллические фазы.

1. Введение

Прогресс в развитии нанотехнологий расширяет и круг возможных объектов исследования, имеющих уникальные физико-химические свойства. В последние годы одним из таких «новых» объектов исследования являются металлические наноклетки [1-4]. В частности, наноклетки, состоящие из атомов (одного или нескольких) благородных металлов, являются перспективными объектами исследований, в том числе за счёт возможного их применения в катализе, медицине и других областях нанотехнологий. Основная особенность металлических наноклеток заключается в наличии некоторого остова и полостей как в центральной части наноклетки, так и на гранях её поверхности. Одним из основных факторов, препятствующих широкому практическому распространению таких объектов является необходимость обеспечения их стабильности по отношению к деградации структуры во всём исследуемом диапазоне температур. С прогностической точки зрения компьютерное моделирование структуры и структурных превращений в металлических наноклетках может успешно дополнить лабораторный эксперимент. При этом необходимо решить две подготовительные задачи. Первая задача состоит в адекватном подборе параметров расчётной схемы для

© Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, О.В. Полев, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, 2024

прогнозирования свойств и определения характеристик наноклеток [5]. Вторая задача заключается в задании диапазона (размерного, температурного и т.д.) для металлических наноклеток для исследования их стабильности и релаксации структуры. Следуя [5], с учетом достаточной апробации метода Монте-Карло [6] для изучения структуры и структурных превращений в моно- и бинарных металлических наночастицах [7-11], в данной работе акцент будет смещен на более глубокое изучение условий, при которых металлические наноклетки являются структурно стабильными, а также физических механизмов, доминирующих в процессе их релаксации. Очевидно, что свойства и практическое применение наноклеток (объектов, имеющих в структуре искусственные поры различной конфигурации) будут зависеть от температурного диапазона стабильности их структуры, последовательности её частичной (залечивание внутренних полостей или полостей на поверхности) или полной деградации. Наличие подтверждённого диапазона структурной стабильности наноклеток открывает перспективы их использования как рабочих элементов лекарственных средств [12, 13] или катализе [14].

В отличие от [5] в данной работе объекты исследования представляют собой не пористые наночастицы с отверстиями на всех гранях, а имеют замкнутую поверхность. В литературе для таких частиц также встречается термин hollow core – shell [15, 16]. С точки зрения термической стабильности нас будет интересовать процесс коллапса [16] внутренней полости наноклеток, а также процесс релаксации их структуры. Это связано с тем, что одним из важных критериев термической стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток является толщина их стенок [17, 18].

2. Методика построения начальных конфигураций и параметры компьютерного эксперимента

В данной работе объектами исследования были выбраны моно- и бинарные сферические наноклетки, состоящие из атомов золота и серебра и обладающие одинаковой нуклеарностью, равной 3000 атомов. Все начальные конфигурации наноклеток были получены в ПО ClusterEvolution [19] путём вырезания из базового икосаэдра в 10179 атомов. При этом использовалось два набора начальных конфигураций: набор 1 соответствует конфигурациям после процедуры релаксации в ПО ClusterEvolution [19] (цифровой индекс введен для удобства различать наноклетки по их параметрам); набор 2, который не подвергался релаксации (структуры, отмеченные индексом s2, соответствуют более низкой минимальной координации атомов на внутренней поверхности по сравнению с типом структур s1). Использование сразу двух наборов

начальных конфигураций позволяет тщательно исследовать закономерности проявления стабильности/нестабильности наноклеток.

Геометрические характеристики, описывающие начальные конфигурации, приведены в Таблице 1. Используемые в Таблице 1 обозначения: R_{in}, R_{out} – внутренний и внешний радиусы наноклетки, R_g – радиус гирации наноклетки с учётом атомных масс, S, V_{in} – общая площадь поверхности (включает площади поверхности по внешнему и внутреннему радиусам) и объем полости соответственно.

Таблица 1. Геометрические параметры моно- и бинарных наноклеток.

Набор	Наноклетка	R_{in}, Å	R_{out}, Å	R_g, Å	S, нм^2	V_{in}, нм^3
1	Au_1	9,41	23,40	18,66	84,58	3,51
	Au_2	12,00	24,02	19,61	98,65	7,56
	Au_3	15,10	25,00	20,85	112,45	14,29
	Au_4	17,20	25,88	22,28	136,12	22,23
	Ag_1	9,50	23,49	18,75	85,80	3,54
	Ag_2	12,05	24,12	19,70	99,61	7,61
	Ag_3	15,18	25,11	20,93	113,67	14,42
	Ag_4	17,30	25,99	22,38	137,72	22,69
	$Au\text{-}Ag_1$	9,49	23,49	19,00	87,35	3,53
	$Au\text{-}Ag_2$	12,03	24,10	19,58	98,29	7,58
	$Au\text{-}Ag_3$	14,82	24,86	20,75	111,60	13,66
	$Au\text{-}Ag_4$	17,32	25,85	22,27	135,60	22,32
2	Au_{1s1}	6,97	23,06	17,97	76,05	1,43
	Au_{2s2}	8,40	23,12	18,32	80,75	2,68
	Au_{3s2}	10,95	23,35	18,90	88,98	5,42
	Au_{4s1}	19,50	26,75	23,38	142,10	33,00
	Ag_{1s1}	7,11	23,19	18,05	77,09	1,49
	Ag_{2s2}	8,90	23,23	18,36	81,99	2,96
	Ag_{3s2}	11,00	23,55	18,98	90,10	5,58
	Ag_{4s1}	19,90	27,28	23,94	147,14	33,39
	$Au\text{-}Ag_{1s1}$	7,17	23,20	18,03	76,95	1,45
	$Au\text{-}Ag_{2s2}$	8,95	23,27	18,33	81,65	3,00
	$Au\text{-}Ag_{3s2}$	10,87	23,61	18,99	89,92	5,42
	$Au\text{-}Ag_{4s1}$	19,98	27,34	23,94	146,70	33,56

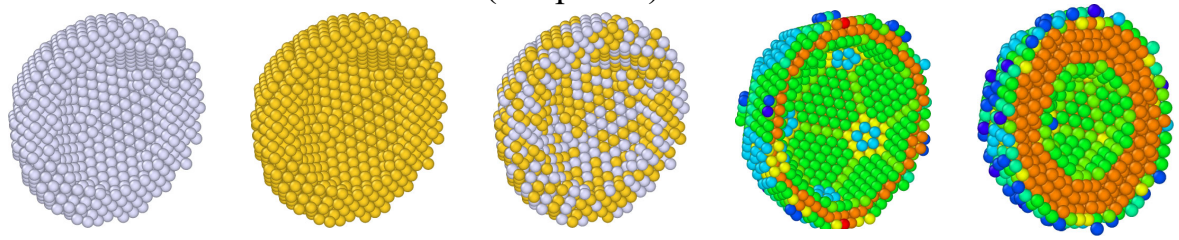
Таблица 2. Параметры потенциала сильной связи.

Тип связи	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
Au	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
Ag	0,1028	1,178	10,928	3,139	2,8890
$Au-Ag$	0,1456	1,452	10,579	3,588	2,8864

Для проведения компьютерного моделирования процесса нагрева использовалось ПО Metropolis [20], в котором реализован атомистический метод Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса [21]. Взаимодействие между атомами описывалось потенциалом сильной связи [22], параметры которого приведены в Таблице 2. Перекрёстные параметры были найдены с использованием правила Лоренца-Бертло, апробированного в [23, 24].

Исследование термической стабильности наноклеток можно проводить на основе анализа поведения калорических зависимостей удельной потенциальной энергии. Для получения таких калорических зависимостей производился нагрев наноклеток от температуры 300 K до 1200 K с шагом 10 K (общее число шагов – 10^8, число шагов для релаксации – $9\cdot10^7$).

Для анализа структуры и верификации структурных изменений, в том числе коллапса структуры как полного залечивания полости, используется ПО Ovito [25]. В частности, именно ПО Ovito позволяет идентифицировать различия в структуре внутренней поверхности, описанных выше типов s1 и s2 (см. рис. 1).



а б в г д

Рис. 1. Примеры начальных конфигураций (а, б, в – конфигурации соответствует набору 1 наноклеток с максимальным внешним радиусом, здесь серые атомы – серебро, желтые – золота; г, д – конфигурации, полученные использованием инструмента coordination analysis [25], цвет обозначает координационное число; конфигурациям на вкладках г – $Au-Ag_{4s1}$ и д – $Au-Ag_{4s2}$ отвечает среднее координационное число 9,85 и 10,82 соответственно).

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены калорические зависимости удельной потенциальной энергии для моно- и бинарных наноклеток. Интерес представляет температурный интервал до температуры плавления (очевидно, что данная температура за счёт размерного эффекта [26] ниже

макроскопической). Любые резкие изменения удельной потенциальной энергии до температуры плавления, отвечающей выбранному размеру, можно интерпретировать, прежде всего, как изменение структуры наноклетки, в том числе и как коллапс наноклетки. В качестве примера на рис. 3 приведена эволюция структуры наноклеток, а в Таблице 3 представлены значения температур, отвечающие коллапсу наноклетки (т.е. полному залечиванию её внутренней полости). Именно эта температура определяет температурный интервал стабильности наноклетки и отвечает технологической границе её использования. Выше данной температуры, наноклетка превращается в наночастицу, термоиндуцированные превращения в которой происходят с учётом размерного эффекта термодинамических характеристик [24, 26].

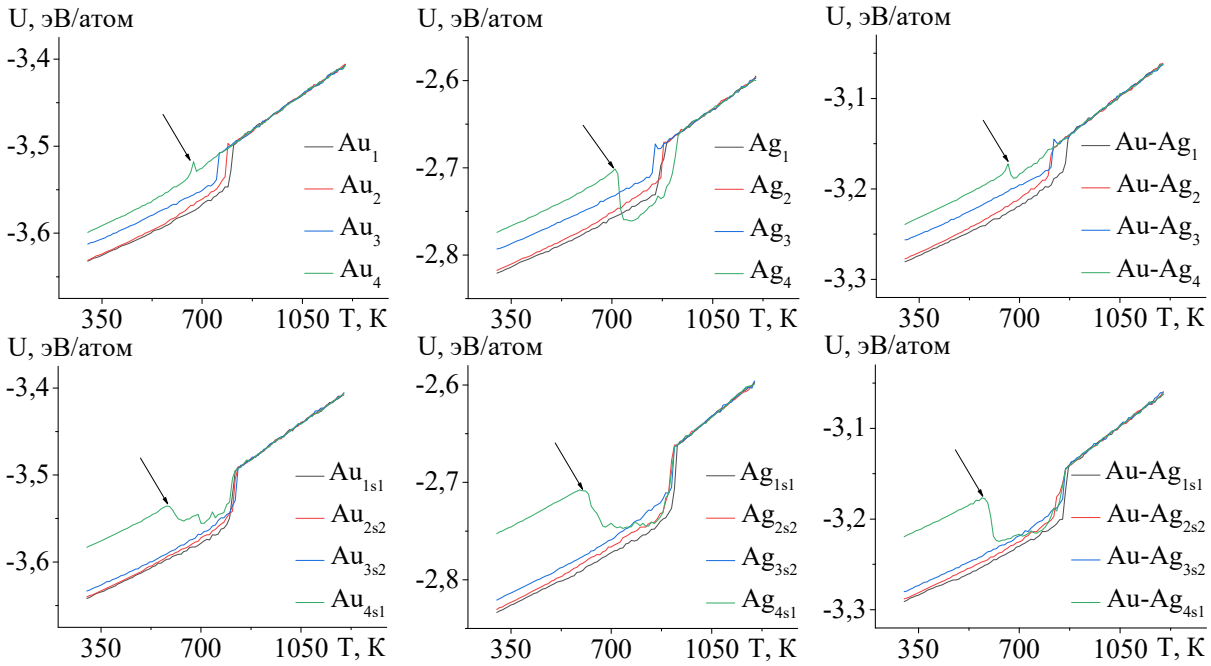


Рис. 2. Калорические зависимости удельной потенциальной энергии (стрелкой указаны примеры характерных резких изменений в поведении зависимостей).

Анализ значений T_c показывает, что для набора 1 данная температура для наноклеток серебра выше, чем для наноклеток золота при соответствующих размерах полости. При этом для бинарных наноклеток толщиной до 9 Å значения T_c смещаются ближе к величине температуры, соответствующей наноклеткам золота, а с увеличением их толщины – к величине соответствующей наноклеткам серебра. В то же время, если для наноклеток золота с уменьшением толщины наноклетки температура коллапса уменьшается, то для наноклеток серебра и бинарных наноклеток зависимость носит немонотонный характер. Если для наибольшей толщины, т.е. конфигураций Ag_1 и $Au-Ag_1$ температуры коллапса

совпадают, то в случае наименьшей толщины достаточно близкими становятся температуры коллапса для конфигураций Au_4 и $Au-Ag_4$.

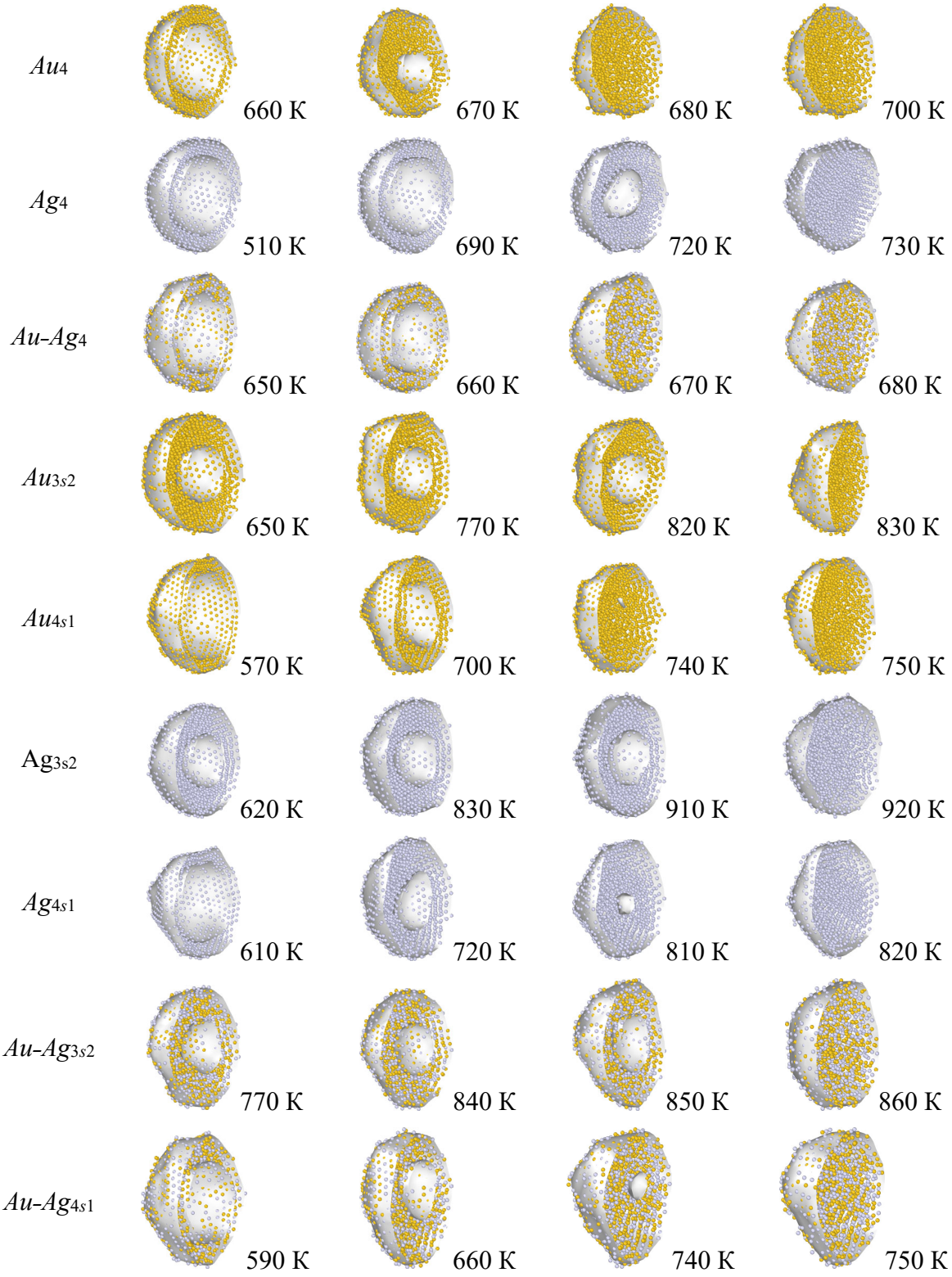


Рис. 3. Эволюция структуры наноклеток при термическом воздействии (положение наноклетки в сечении выбрано с учётом лучшей визуализации полости, а также применён модификатор surface mesh [25], размер атомов уменьшен до 50%).

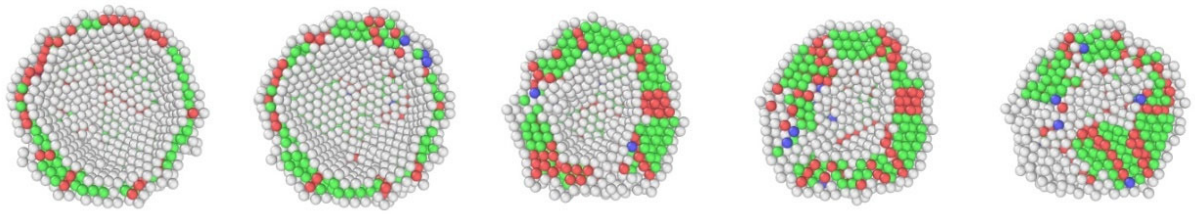
Таблица 3. Температура коллапса внутренней полости наноклеток T_c.

Наноклетка	$h = R_{out} - R_{in}$, Å	T_c, К	Наноклетка	$h = R_{out} - R_{in}$, Å	T_c, К
Au_1	13,99	810	Au_{1s1}	16,09	590
Au_2	12,02	790	Au_{2s2}	14,72	820
Au_3	9,90	770	Au_{3s2}	12,40	830
Au_4	8,68	680	Au_{4s1}	6,95	740
Ag_1	13,99	870	Ag_{1s1}	16,08	520
Ag_2	12,07	890	Ag_{2s2}	14,33	820
Ag_3	9,93	860	Ag_{3s2}	12,55	920
Ag_4	8,69	730	Ag_{4s1}	7,38	810
$Au - Ag_1$	14,00	870	$Au - Ag_{1s1}$	16,03	480
$Au - Ag_2$	12,07	820	$Au - Ag_{2s2}$	14,32	830
$Au - Ag_3$	10,04	830	$Au - Ag_{3s2}$	12,74	860
$Au - Ag_4$	8,53	670	$Au - Ag_{4s1}$	7,36	750

Для набора 2 ситуация несколько меняется. Например $T_c(Au_{1s1}) > T_c(Ag_{1s1})$, хотя с уменьшением толщины наноклетки неравенство меняет знак. Но при этом обе зависимости носят немонотонный характер по отношению к толщине наноклетки. Структура $Au - Ag_{1s1}$ является самой термически нестабильной, коллапс происходит уже при 480 К, что существенно ниже температуры для конфигураций Au_{1s1} и Ag_{1s1}. Примечательно, что для набора 2 конфигурациям типа Au_{3s2}, Ag_{3s2}, $Au - Ag_{3s2}$ соответствует наибольшее значение T_c, а самой термически стабильной является конфигурация Ag_{3s2}. Отметим, что в целом диапазон термической стабильности для исследованных типов структур (в данном случае величина T_c характеризует полный переход от наноклетки к наночастице) является достаточно широким для их технологического использования (напомним, что начальные конфигурации нагревались от температуры в 300 К).

Кроме того, представляет интерес изучение самого процесса залечивания полости в наноклетке. Этот процесс может иметь ступенчатый характер, т.е. характеризоваться резкими изменениями формы полости, её

объёма, а также локальной структуры, образуемой атомами стенки наноклетки. В качестве примера на рис. 4 показана структурная трансформация в процессе залечивания поры в наноклетке Au_{4s1}. Видно, что по мере деградации полости кристаллическая структура наночастицы восстанавливается. Доминируют в данном случае ГЦК и ГПУ структуры.



590 К 600 К 700 К 739 К 740 К

Рис. 4. Структурная эволюция наноклетки Au_{4s1} при термическом воздействии. Зеленые атомы образуют ГЦК структуру, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые атома являются нераспознанными ПО [25].

С целью анализа соотношения кристаллических структур в наноклетках Au_4 и Au_{4s1} до коллапса и в дальнейшем в полученной наночастице до температуры плавления построены соответствующие диаграммы (см. рис. 5). Для наноклетки Au_4 температура коллапса фактически совпадает с температурой плавления (резкий спад доли кристаллических структур на рис. 5 а). В диапазоне 700-800 К в наночастице присутствуют не более 3% кристаллических фаз. При этом для наноклетки Au_{4s1} видно, что в том же температурном диапазоне 700-800 К активно происходит процесс структурообразования. При этом после коллапса наноклетки Au_{4s1} (740 К) доля кристаллических структур даже несколько возрастает. При температуре 800-810 К происходит плавление наночастицы, полученной в результате коллапса наноклетки Au_{4s1}.

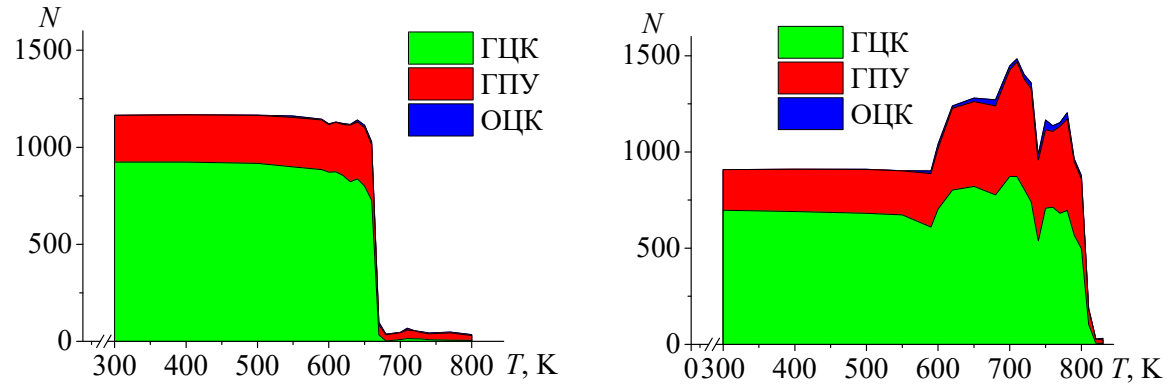


Рис. 5. Диаграмма изменения числа распознанных атомов N, образующих кристаллические структуры в наноклетках а – Au_4, б – Au_{4s1}.

Очевидно, что изучение средней величины и профиля локальной плотности может дать дополнительную информацию о структурных превращениях в наноклетках. Приведенная локальная плотность наноклетки в зависимости от расстояния до центра инерции может быть определена с помощью соотношения

$$\rho^* = \rho a^3 = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot a^3,$$

где $\Delta N(r)$ – количество атомов в объёме $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$, r – радиальная координата, т.е. расстояние от геометрического центра частицы, совпадающего с её центром масс, a – эффективный атомный диаметр.

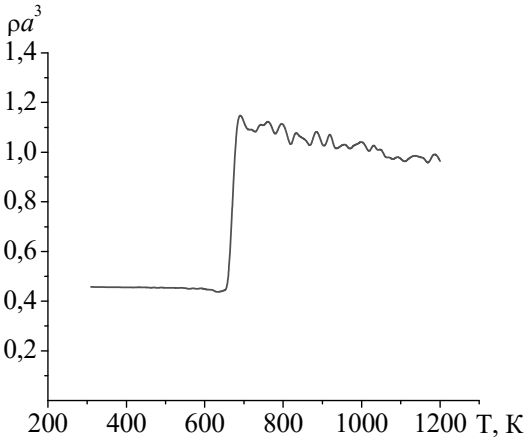


Рис. 5. Температурная зависимость средней локальной плотности наноклетки Au_4, расчёт по всему объему включая пору НК.

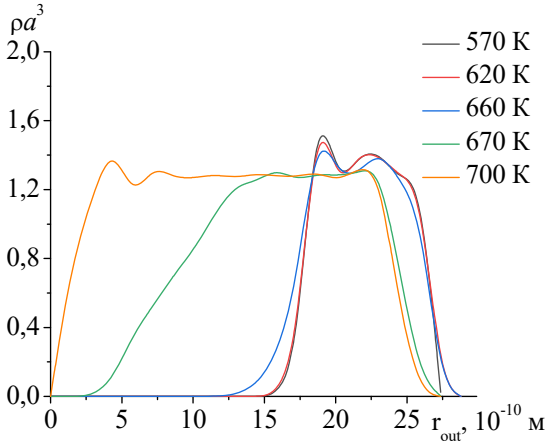


Рис. 6. Изменение профиля локальной плотности при различных температурах для наноклетки Au_4.

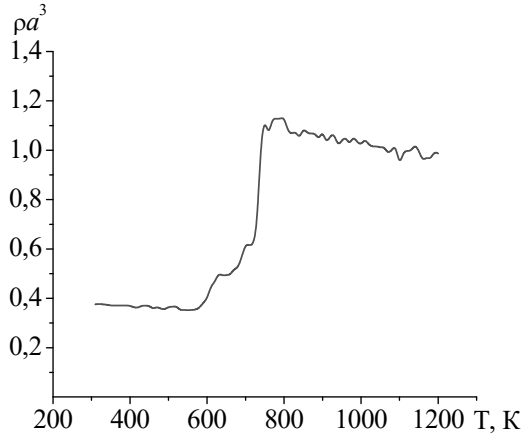


Рис. 7. То же для Au_{4s1}.

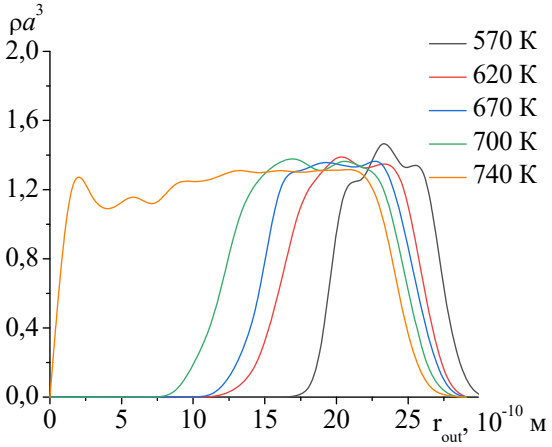


Рис. 8. То же для Au_{4s1}.

На рис. 5, 7 представлены расчеты средней локальной плотности на примере наноклетки золота. График позволяет идентифицировать фазовый переход, отвечающий плавлению, а также установить температурный

диапазон, в котором можно считать, что наноклетка структурно стабильна. Для более глубокого изучения эволюции структуры наноклетки, в том числе в близком к температуре плавления диапазоне, имеет смысл изучение распределения локальной плотности (см. рис. 6, 8) по расстоянию от центра масс наноклетки. Сравнение зависимостей, представленных на рис. 5-8, позволяет оценить степень влияния форм начальных конфигураций (одинаковой нуклеарности и близкой толщины) на эволюцию структуры НК в процессе термоиндуцированного воздействия.

Видно, что температурные зависимости средней локальной плотности и профили локальной плотности при различных температурах, соответствующие начальным конфигурациям Au_4 и Au_{4s1}, имеют некоторые отличия. В частности, начальные значения приведённой плотности для конфигураций Au_4 ($\rho a^3 > 0{,}4$) и Au_{4s1} ($\rho a^3 < 0{,}4$) несколько отличаются, но при этом при температуре T=1200 К как и следовало ожидать стремятся к значению $\rho a^3 \sim 1$. Что касается профилей локальной плотности при различных температурах, то они отличаются количеством локальных экстремумов, в случае твёрдой фазы соответствующих атомным слоям. Ширина профиля наглядно показывает толщину наноклетки, а расположение левой границы профиля – наличие в ней поры при данной температуре.

Таким образом, форма и размер внутренней поверхности, а также толщина наноклетки (количество полных атомных слоёв) могут быть факторами, управляющими по отношению к температурному диапазону структурной стабильности полой наноклетки. При этом форма (заполненность атомных слоёв) внешней поверхности на термическую стабильность наноклетки влияет в меньшей степени.

4. Заключение

Полученные результаты позволяют прогнозировать соотношения между размером моно- и бинарных наноклеток и температурным интервалом их структурной стабильности. Механизм релаксации связан с последовательностью деградации внутренней структуры (залечивание внутренней полости, миграция объемных пор) и внешней поверхности (разрушение пор на гранях). В дальнейшем интерес представляет сравнение механизмов деградации наноклеток и таких структур, как полое ядро-оболочка (hollow core–shell) [15] и выяснение степени влияния полостей в гранях на температурный диапазон структурной стабильности металлических наноклеток.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Skrabalak, S.E.** Gold nanocages: synthesis, properties, and applications / S.E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun et al. // Accounts of Chemical Research. – 2008. – V. 41. – I. 12. – P. 1587-1595. DOI: 10.1021/ar800018v.
2. **Skrabalak, S.E.** Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages / S.E. Skrabalak, L. Au, X. Li, Y. Xia // Nature Protocols. – 2007. – V. 2. – I. 9. – P. 2182-2190. DOI: 10.1038/nprot.2007.326.
3. **Zhang, Y.** Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation / Y. Zhang, F. Xu, Y. Sun et al. // Chemistry – A European Journal. – 2010. – V. 16. – I. 30. – P. 9248-9256. DOI: 10.1002/chem.200903552.
4. **Lu, X.** Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on $Fe(NO_3)_3$ or NH_4OH / X. Lu, L. Au, J. McLellan et al. // Nano Letters. – 2007. – V. 7. – I. 6. – P. 1764-1769. DOI: 10.1021/nl070838l.
5. **Соколов, Д.Н.** О структурной стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток / Д.Н. Соколов, О.В. Полев, В.С. Мясниченко, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 602-613. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.602.
6. **Соколов, Д.Н.** Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624.
7. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov // In: Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
8. **Myasnichenko, V.** Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications, 20-24 August 2018. Borovets, Bulgaria. – 2019. – V. 11189. – P. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
9. **Myasnichenko, V.** Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // In: Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence; ed. by S. Fidanova. – Cham: Springer, 2020. – V. 838. – P. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
10. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
11. **Mikhov, R.** Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / R. Mikhov, V. Myasnichenko, S. Fidanova, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
12. **Skrabalak, S.E.** Gold nanocages for cancer detection and treatment / S.E. Skrabalak, L. Au, X. Lu et al. // Nanomedicine. – 2007. – V. 2. – I. 5. – P. 657-668. DOI: 10.2217/17435889.2.5.657
13. **Chen, J.** Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells / J. Chen, D. Wang, J. Xi et al. // Nano Letters. – 2007. – V. 7. – I. 5. – P. 1318-1322. DOI: 10.1021/nl070345g.
14. **Zeng, J.** A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles / J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia // Nano Letters. – 2010. – V. 10. – I. 1. – P. 30-35. DOI: 10.1021/nl903062e.
15. **El-Toni, A.M.** Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures / A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis et al. // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – I. 5. – P. 2510-2531. DOI: 10.1039/C5NR07004J.
16. **Huang, R.** Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations / R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng, Y.-H. Wen // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – Art. № 7051. – 7 p. DOI: 10.1038/srep07051.
17. **Vara, M.** Understanding the stability of Pt-based nanocages under thermal stress using in situ electron microscopy / M. Vara, X. Wang, J. Howe et al. // ChemNanoMat. – 2018. – V. 4. – I. 1. – P. 112-117. DOI: 10.1002/cnma.201700298.

18. **Shao, S.** Understanding the impact of wall thickness on thermal stability of silver–gold nanocages / S. Shao, X. Zhu, V. Ten et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – V. 126. – I. 16. – P. 7337-7345. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01433.
19. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация**. Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.
20. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация.** Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
21. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // Journal of the American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
22. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
23. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
24. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
25. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
26. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.

References:

1. Skrabalak S.E., Chen J., Sun Y. et al. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications, *Accounts of Chemical Research*, 2008, vol. 41, issue 12, pp. 1587-1595. DOI: 10.1021/ar800018v.
2. Skrabalak S.E., Au L., Li L., Xia Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages, *Nature Protocols*, 2007, vol. 2, issue 9, pp. 2182-2190. DOI: 10.1038/nprot.2007.326.
3. Zhang Y., Xu F., Sun Y. et al. Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation, *Chemistry – A European Journal*, 2010, vol. 16, issue 30, pp. 9248-9256. DOI: 10.1002/chem.200903552.
4. Lu X., Au X., McLellan J. et al. Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on $Fe(NO_3)_3$ or NH_4OH, *Nano Letters*, 2007, vol. 7, issue 6, pp. 1764-1769. DOI: 10.1021/nl070838l.
5. Sokolov D.N., Polev O.V., Myasnichenko V.S., Savina K.G., Sdobnyakov N.Yu. O strukturnoj stabil'nosti mono- i binarnykh metallicheskikh nanokletok [On the structural stability of mono- and binary metallic nanocages,], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 602-613. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.602. (In Russian).
6. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Savina K.G., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. Novye vozmozhnosti vysokoproizvoditel'nykh raschetov nanosistem s ispol'zovaniem programmnogo obespecheniya Metropolis [New opportunities for high-performance simulations of nanosystem using Metropolis software], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624. (In Russian).
7. Myasnichenko V., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S., Sdobnyakov N. Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics*. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence, ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev, 2019, vol. 793, pp. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
8. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Monte Carlo approach for modeling

and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures, *Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications*, 20-24 August 2018, Borovets, Bulgaria, 2019, vol. 11189, pp. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
9. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation, *Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence*, ed. by S. Fidanova. Cham, Springer, 2020, vol. 838, pp. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
10. Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R., Kirilov L., Sdobnyakov N. Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling, *Advances in High Performance Computing. HPC 2019. Studies in Computational Intelligence*, ed. by I. Dimov, S. Fidanova. Cham, Springer, 2021, vol. 902, pp. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
11. Mikhov R., Myasnichenko V., Fidanova S., Kirilov L., Sdobnyakov N. Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018, Studies in Computational Intelligence*, ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. Cham, Springer, 2021, vol. 961, pp. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
12. Skrabalak S.E., Au L., Lu X. et al. Gold nanocages for cancer detection and treatment, *Nanomedicine*, 2007, vol. 2, issue 5, pp. 657-668. DOI: 10.2217/17435889.2.5.657
13. Chen J., Wang D., Xi J. et al. Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells, *Nano Letters*, 2007, vol. 7, issue 5, pp. 1318-1322. DOI: 10.1021/nl070345g.
14. Zeng J., Zhang Q., Chen J., Xia Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles, *Nano Letters*, 2010, vol. 10, issue 1, pp. 30-35. DOI: 10.1021/nl903062e.
15. El-Toni A.M., Habila M.A., Labis J.P. et al. Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, issue 5, pp. 2510-2531. DOI: 10.1039/C5NR07004J.
16. Huang R., Shao G.-F., Zeng X.-M., Wen Y.-H. Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations, *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, art. no. 7051, 7 p. DOI: 10.1038/srep07051.
17. Vara M., Wang X., Howe J. et al. Understanding the stability of Pt-based nanocages under thermal stress using in situ electron microscopy, *ChemNanoMat*, 2018, vol. 4, issue 1, pp. 112-117. DOI: 10.1002/cnma.201700298.
18. Shao S., Zhu X., Ten V. et al. Understanding the impact of wall thickness on thermal stability of silver–gold nanocages, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, vol. 126, issue 16, pp. 7337-7345. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01433.
19. Myasnichenko V.S. *Molekulyarnodinamicheskoe modelirovanie i bioinspirirovannaya optimizatsiya binarnykh i trojnykh metallicheskikh nanostruktur (KlasterEvolyushn)* [Molecular dynamic modeling and bioinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures (ClusterEvolution)]. Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).
20. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
21. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method, *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol. 44, issue 247, pp. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
22. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
23. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
24. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskikh nanosistemakh:* monografiya [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
25. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
26. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In

Russian).

Original paper

On the stability and structure relaxation of metallic nanocages

D.N. Sokolov, V.S. Myasnichenko, O.V. Polev, K.G. Savina, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.543

Abstract: The problem of the thermal stability of mono- and binary metallic nanocages consisting of gold and silver atoms with the same nuclearity of 3000 atoms is considered. The initial configurations of nanocages were obtained in the ClusterEvolution software by cutting them out of a larger icosahedron. The heating process for studying the thermal stability/instability was simulated in the Metropolis software using the Monte Carlo method and the Metropolis scheme. The interatomic interaction was described by the tight-binding potential. The influence of the composition, characteristic dimensions (inner and outer radii), and the shape of the inner surface in the initial configuration on the thermal stability of nanocages was studied. The temperature of complete collapse of the internal cavity of nanocages was determined. The results of calculations of the temperature dependence of the average local density and the local density profiles at different temperatures corresponding to different initial configurations, as well as the temperature evolution of the fractions of crystalline structures in them, are presented and analyzed.

Keywords: atomistic simulation, Monte Carlo method, tight-binding potential, metal nanocages, thermal effects, stability/instability, local density, crystalline phases.

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Полев Олег Валерьевич – студент 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – д.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Vladimir S. Myasnichenko – Researcher, General Physics Department, Tver State University
Oleg V. Polev – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University
Kseniya G. Savina – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 07.08.2024; после рецензирования/revised: 11.09.2024; принята/accepted: 18.09.2024.

УДК 538.911 *Краткое сообщение*

Анализ термической устойчивости внутреннего строения наночастиц Ag-Cu

А.А. Череповская, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»
655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, просп. Ленина, 90
arina.cherepovskaya@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.557

Аннотация: Бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью тонкой настройки имеющихся в них физико-химических свойств посредством изменения состава, размера, формы и структуры наночастиц. Методом молекулярной динамики были изучены процессы формирования внутреннего строения наночастиц *Ag-Cu* диаметром от 2,0 до 8,0 нм при их кристаллизации с тремя различными темпами отвода тепловой энергии. Были найдены особенности данного процесса в зависимости от целевого химического состава наночастиц, их размера и интенсивности отвода термической энергии. Реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц определялись при помощи визуализаторов OVITO и xmakemol. Было показано, что в результате кристаллизации из расплава бинарных наночастиц *Ag-Cu* происходит захват достаточно устойчивых при комнатной температуре (300 К) метастабильных состояний, а также была проведена оценка устойчивости таких состояний после отжига при температуре 600 К.

Ключевые слова: бинарные сплавы, медь, серебро, наночастицы, структура, кристаллизация, метастабильные состояния, компьютерное моделирование, сильная связь.

Анализ различного строения бинарных наночастиц и определение, как наиболее устойчивых, структур с минимально возможным значением потенциальной энергии показывают [1], что в $Ag-Cu$ наночастицах (НЧ) с большим содержанием серебра наиболее вероятной структурой является ядро-оболочечная со смещенным центром. В этом образце ядро Cu асимметрично размещается в наночастице, покрытой с одной стороны очень тонким слоем Ag, что часто называется морфологией квази-Януса. То есть данные компьютерного моделирования предсказывают для $Ag-Cu$ НЧ ядро-оболочечную морфологию с медным ядром как наиболее стабильную при различных целевых составах.

Однако наночастицы бинарного сплава $Ag-Cu$ часто наблюдались и в явном метастабильном состоянии [2,3], отличающемся совершенно иным внутренним строением по отношению к структурам с минимальным значением энергии. Характерной особенностью такого состояния является то, что метастабильные $Ag-Cu$ НЧ могли наблюдаться длительное время в широком интервале температур.

Понимание и контроль условий метастабильности в наноразмерных системах имеет решающее значение для разработки технологических применений таких материалов. Фактически, наночастицы очень часто

© А.А. Череповская, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова, 2024

производятся в сильно неравновесных условиях, что особенно характерно для физических методик синтеза. Это приводит к образованию кинетически захваченных метастабильных структур в качестве конечного результата процесса синтеза [4]. Однако можно предположить, что с течением времени они будут переходить к термодинамическому равновесию, и поэтому свойства, в том числе и структурные, могут измениться. То есть определение технологических условий получения метастабильных конфигураций наночастиц и нахождения границ их устойчивости имеет большое практическое значение, но экспериментальные исследования данной проблематики практически отсутствуют.

Поэтому целью данной работы стало исследование методами компьютерного моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц сплава $Ag-Cu$ при их кристаллизации в зависимости от целевого химического состава, размера и интенсивности отвода термической энергии, а также определение термической устойчивости полученного внешнего и внутреннего строений НЧ.

Часто экспериментальное определение внутренней структуры наночастиц связано со значительными трудностями, так как, например, при размерах частиц меньше 5,0 нм дифракция на рентгеновских лучах перестает выдавать физически адекватные результаты. Использование электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии также редко позволяет решить данную проблему. Поэтому при исследовании нанокластеров часто применяют компьютерное моделирование [5-6].

На наш взгляд наиболее адекватной методикой исследования может стать молекулярно-динамический подход, в основе которого лежит расчет классических траекторий движения объекта в фазовом пространстве координат и импульсов его атомов. Этот метод позволяет достаточно точно определить структурные и термодинамические свойства НЧ, а также проследить динамику атомов наночастиц при изменении различных внешних факторов, таких как температура, давление и т.д.

Для моделирования термического воздействия на $Ag-Cu$ наночастицы методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University of Duisburg, Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием потенциала сильной связи TB-SMA на основе параметров, рассчитанных в [7]. Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в микроканоническом NVE ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс.

Модельные наночастицы были получены при вырезании из идеальной кристаллической решетки Ag, в которых часть атомов серебра была случайным образом заменена атомами меди в интересующем нас целевом процентном соотношении. На первом этапе моделируемые системы были плавно нагреты до 1200 К и выдержаны при этой температуре в течении 2,0 нс для полного исчезновения остатков кристаллического строения. Далее на основе термостата Андерсена была произведена процедура плавного охлаждения $Ag-Cu$ НЧ к комнатной температуре с тремя различными скоростями отвода тепловой энергии. После этого при помощи визуализаторов OVITO и xmakemol находился реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц.

В качестве модели синтеза бинарных наночастиц $Ag-Cu$ нами была выбрана методика вакуумно-термического испарения [8, 9], поэтому первичные НЧ были в расплавленном (аморфном) состоянии с наличием максимально возможной сферической формы. Для оценки получаемого при кристаллизации строения были выбраны бинарные наночастицы $Ag-Cu$ диаметром $2{,}0 \le D \le 8{,}0$ нм с процентным содержанием атомов меди в них в пределах 10-50 %. Далее эти первичные НЧ подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре ($T = 300$ К) с разным темпом отвода тепловой энергии, соответствующим времени охлаждения $\tau = 0{,}5$; 1,5 и 2,5 нс. Полученные на первом этапе моделирования результаты показали, что независимо от процентного содержания атомов меди в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ и их размера при двух наибольших скоростях охлаждения ($\tau = 0{,}5$ и 1,5 нс) в подавляющем большинстве случаев фиксировались НЧ с разупорядоченным (аморфным) строением. Если рассматривать более детально модельные НЧ на конечной стадии термической эволюции, то все же можно заметить ожидаемую сегрегацию по ядро-оболочечному сценарию, характерной особенностью которой, в нашем случае, является незавершенность данного процесса. Действительно, атомы Ag выдавливались из центра $Ag-Cu$ НЧ на поверхность, но явного медного ядра обнаружить не удалось. То есть при высоких скоростях охлаждения ($\tau =$ 0,5 и 1,5 нс) кристаллизация $Ag-Cu$ НЧ диаметром $2{,}0 \le D \le 8{,}0$ нм и с содержанием в них менее 50% атомов меди практически всегда приводит к захвату явных метастабильных состояний, не наблюдаемых при анализе структур на основе минимума их потенциальной энергии.

Изучим далее данные, полученные нами при времени охлаждения $\tau = 2{,}5$ нс. Здесь был обнаружен ряд интересных особенностей, но только при условии минимального легирования НЧ серебра атомами меди ($\approx 10\%$). При остальных целевых составах, с более высоким процентным

содержанием атомов меди, внешний и внутренний вид $Ag-Cu$ НЧ, был полностью аналогичен случаям более высокой скорости кристаллизации.

Полученные результаты имеют явно выраженный размерный эффект. Так для ансамбля $Ag-Cu$ НЧ диаметром D=2,0 нм около 30% наночастиц обладали икосаэдрической структурой. Остальные НЧ (≈70%) были найдены с аморфным строением. С увеличением диаметра НЧ до 4,0 нм количество наночастиц с аморфным строением уменьшилось до 40%. Из наночастиц, имевших выраженное кристаллическое строение, примерно 30% было с пятичастичной симметрией (*Ih, Dh*), оставшиеся – обладали ГЦК строением. При D=6,0 нм $Ag-Cu$ НЧ в аморфном состоянии найдено не было. То есть все моделируемые нами наночастицы данного размера и целевого состава при таких условиях кристаллизации уже успевали произвести перестройку в направлении образования либо икосаэдрической модификации (≈20%), либо в направлении ГЦК фазы (≈80%). В последнем изученном ансамбле бинарных наночастиц $Ag-Cu$ диаметром D= 8,0 нм все НЧ на конечной стадии моделирования обладали в преимущественной мере ГЦК строением, однако наблюдались достаточно большие аморфные области. Отметим, что и здесь выраженное медное ядро обнаружено не было. Возможные причины такого структурного поведения бинарных наночастиц $Ag-Cu$ были подробно рассмотрены нами на основе эвтектического подхода в работе [5].

На втором этапе компьютерного моделирования была произведена оценка устойчивости фиксируемых нами метастабильных состояний. Для этого все полученные при кристаллизации $Ag-Cu$ НЧ были подвержены процедуре термического отжига при температуре T = 600 К в течение нескольких нс с целью фиксации возможного изменения внутреннего или внешнего строения.

Рассмотрение полученных результатов начнем с наночастиц наименьшего диаметра (D= 2,0 нм). При минимальном уровне легирования медью (10%) было найдено, что НЧ с имевшимся первичным аморфным строением эволюционировали в направлении достаточно правильного икосаэдрического расположения атомов (см. рис.1), но также без формирования медного ядра, ананочастицы, имевшие до отжига икосаэдрическое построение атомов сохраняли его без каких-либо существенных изменений. Однако при увеличении процентного содержания атомов меди в бинарной наночастице (от 20% до 40%), никаких структурных переходов зафиксировано уже не было. То есть в таких наночастицах первоначальное аморфное строение даже при условии достаточно сильного нагрева в течение нескольких наносекунд осталось стабильным. Интересным исключением из найденной тенденции стал

целевой состав с 50% содержанием Cu. Здесь структурная эволюция происходила сразу по нескольким сценариям. Часть наночастиц с аморфным начальным строением так в нем и осталась, несмотря на существенное воздействие кинетических факторов. Другая часть начала эволюционировать в направлении образования икосаэдра. Если же первичная наночастица после завершения процесса кристаллизации обладала хоть каким-то зародышем кристаллической фазы, то такой переход происходил уже более уверенно. То есть можно предположить, что данный целевой состав, по всей видимости, является неким граничным случаем, начиная с которого вероятность структурного перехода к икосаэдрической фазе начинает вновь повышаться.

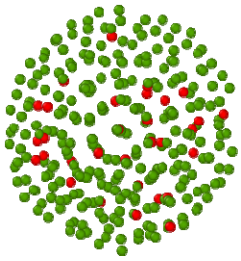


Рис. 1. Наночастица сплава $Ag_{90}Cu_{10}$ диаметром D=2,0 нм после отжига при $T = 600$ K. Строение икосаэдрическое. Зеленым цветом показаны атомы серебра, красным – атомы меди.

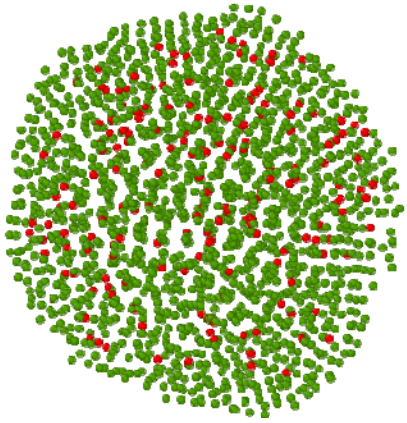


Рис. 2. Наночастица сплава $Ag_{90}Cu_{10}$ диаметром D=4,0 нм после отжига при $T = 600$ K. Строение икосаэдрическое. Цветовые обозначения соответствуют рис. 1.

Рассмотрим теперь, как повлияет на приведенные выше результаты увеличение диаметра моделируемых бинарных наночастиц до D=4,0 нм. Наночастицы с целевым содержанием меди от 20% до 50% даже в условиях длительного нагрева до достаточно высоких температур ($T = 600$ К, $t = 4$ нс) сохранили первоначальное аморфное строение без наличия даже какого-то подобия медного ядра. И только минимальный уровень легирования (10% Cu) позволил провести в НЧ некоторые изменения ее внутреннего строения. Если после завершения процесса кристаллизации наночастицы все же обладали какой-либо кристаллической модификацией внутреннего строения (*Ih* или ГЦК), то она оказывалась термически устойчивой и уже не изменялась. Если же начальная структура была аморфной, то наблюдался уже отмеченный ранее переход к достаточно правильному икосаэдрическому построению атомов (см. рис. 2). Во всех модельных случаях ядро-оболочечное строение бинарных наночастиц $Ag-Cu$ зафиксировано не было.

Рассмотрим результаты, полученные для ансамбля наночастиц

диаметром $D=$ 6,0 нм. Для анализа был выбран целевой состав с 10% добавкой меди в серебро, как обладающий наиболее интересными свойствами с точки зрения возможного атомного упорядочения. Весь ансамбль наночастиц также был отожжен при $T=$ 600 К, но уже в течении большего времени ($t=$ 6 нс). В ходе проведенного анализа данных был сделан вывод о том, что если после завершения процесса кристаллизации НЧ обладала дефектным икосаэдрическим строением, отжиг не привел к изменению порядка расположения атомов в направлении ГЦК фазы, характерной для объемных образцов. Икосаэдрическая политипная модификация сохранялась, и даже иногда наблюдалось улучшение первично дефектного икосаэдра. Однако, если перед процессом отжига начальное строение НЧ было ГЦК с наличием фрагментов разупорядочения, то возможных сценариев термически обусловленной эволюции внутреннего строения было уже несколько. Так, в ряде случаев наблюдался переход от дефектной ГЦК фазы к икосаэдрической, причем иногда даже достаточно хорошего качества. Такой переход происходил примерно в половине модельных случаев. Остальные наночастицы после прохождения процедуры отжига примерно в равном соотношении формировали либо ГЦК строение, либо декаэдрическое. Все это еще раз доказывает близость энергетических состояний для данных структурных модификаций в случае бинарных наночастиц $Ag-Cu$ с малым уровнем легирования, в нашем случае это 10% Cu. Образования ядро-оболочечного вида $Ag-Cu$ НЧ по-прежнему зафиксировано не было.

Таким образом, на основании проведенного компьютерного моделирования процесса кристаллизации $Ag-Cu$ наночастиц с несколькими различными темпами отвода термической энергии можно сделать вывод, что при процессах физического синтеза $Ag-Cu$ НЧ, например, при создании SERS подложек [8, 9] или при производстве наночастиц из высокотемпературной газовой среды [10], реальное внутреннее строение таких бинарных наночастиц кардинально отличается от строения $Ag-Cu$ НЧ полученных в условиях термодинамического равновесия, т.е. на основе анализа структур с минимально возможным значением энергии. Следовательно, в результате кристаллизации из расплава бинарных наночастиц $Ag-Cu$ вследствие интенсивно протекающих кинетических явлений происходит захват метастабильных состояний, отличающихся отсутствием ядро-оболочечного строения.

Также результаты проведенного моделирования по отжигу бинарных наночастиц $Ag-Cu$, полученных в результате имитации физических методик синтеза и их дальнейшей кристаллизации, убедительно подтверждают предположение [8], что оптимизация химического

упорядочения для $Ag-Cu$ НЧ, ожидаемая в [3, 4] в виде четко выраженной ядро-оболочечной строения, при реально возможных темпах отвода тепловой энергии, в подавляющем большинстве случаев не может привести к такому результату из-за захвата устойчивых высокоэнергетических метастабильных состояний, возникающих в процессе термического воздействия.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение №92 от 13.12.2022).

Библиографический список:

1. **Bochicchio, D.** Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001) / D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon, G. Rossi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – V. 28. –№ 5. – Art. № 064005. – 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
2. **Nelli, D.** Two-steps versus one-step solidification pathways of binary metallic nanodroplets / D. Nelli, El Yakout El Koraychy, M. Cerbelaud et. al. // ACS Nano. – 2023. – V. 17. – I. 1. – P. 587-596. DOI: 10.1021/acsnano.2c09741.
3. **Rapetti, D.** Optimizing the shape and chemical ordering of nanoalloys with specialized walkers / D. Rapetti, C. Roncaglia, R. Ferrando // Advanced Theory and Simulations. – 2023. – V. 6. – I. 9. – Art №2300268. – 13 p. DOI: 10.1002/adts.202300268.
4. **Nelli, D.** Core-shell vs. multi-shell formation in nanoalloy evolution from disordered configurations / D. Nelli, R. Ferrando // Nanoscale. – 2019. – V. 11. – I. 27. – P. 13040-13050. DOI: 10.1039/C9NR02963J.
5. **Ryzhkova, D.A.** Use of eutectic effects in the possible creation of phase-change memory cells based on Ag-Cu nanoclusters / D.A. Ryzhkova, S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner // Physics of Metals and Metallography. – 2023. – V. 124. – I. 10. – P. 1041-1048. DOI: 10.1134/S0031918X23601634.
6. **Gafner, Yu.** Dual structural transition in small nanoparticles of Cu-Au alloy / Yu. Gafner, S. Gafner, L. Redel, I. Zamulin // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – V. 20. – № 2. – Art.№ 51.– 14 p. DOI: 10.1007/s11051-018-4161-2.
7. **Rapallo, A.** Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems / A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – I. 19. – P. 194308-1-194308-13. DOI: 10.1063/1.1898223.
8. **Dubkov, S.V.** SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation / S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, A. Yu Trifonov et.al. // Optical Materials: X. – 2020. – V. 7. – Art. № 100055. – 9 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
9. **Gromov, D.G.** Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au-Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications / D.G. Gromov, S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy et. al. // Applied Surface Science. – 2019. – V. 489. – P. 701-707. DOI: 10.1016/j. apsusc.2019.05.286.
10. **Gafner, Yu. Ya.** The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase / Yu.Ya. Gafner, S. L. Gafner, D. A. Ryzkova, A. V. Nomoev // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2021. – V. 12. – P. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6

References:

1. Bochicchio D., Ferrando R., Panizon E., Rossi G. Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, no. 5, art.no. 064005, 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
2. Nelli D., El Yakout El Koraychy, Cerbelaud M. et. al. Two-steps versus one-step solidification pathways of binary metallic nanodroplets, *ACS Nano*, 2023, vol. 17, issue 1, pp. 587-596. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
3. Rapetti D., Roncaglia C., Ferrando R. Optimizing the shape and chemical ordering of nanoalloys with specialized walkers, *Advanced Theory and Simulations,* 2023, vol. 6, issue 9, art.no. 2300268, 13 p. DOI: 10.1002/adts.202300268.
4. Nelli D., Ferrando R. Core-shell vs. multi-shell formation in nanoalloy evolution from disordered configurations, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, issue 27, pp. 13040-13050. DOI: 10.1039/C9NR02963J.

5. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. Use of eutectic effects in the possible creation of phase-change memory cells based on Ag-Cu nanoclusters, *Physics of Metals and Metallography,* 2023, vol. 124, issue 10, pp. 1041-1048. DOI: 10.1134/S0031918X23601634.
6. Gafner Yu., Gafner S., Redel L., Zamulin I. Dual structural transition in small nanoparticles of Cu-Au alloy, *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, vol. 20, no. 2, art.no. 51,14 p. DOI: 10.1007/s11051-018-4161-2.
7. Rapallo A., Rossi G., Ferrando R. et al. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 122, issue 19, pp. 194308-1-194308-13. DOI: 10.1063/1.1898223.
8. Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu. et.al. SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation, *Optical Materials: X*, 2020, vol. 7, art.no. 100055, 9 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
9. Gromov D.G., Dubkov S.V., Savitskiy A.I. et. al. Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au-Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications, *Applied Surface Science*, 2019, vol. 489, pp. 701-707. DOI: 10.1016/j. apsusc.2019.05.286.
10. Gafner Yu.Ya., Gafner S.L., Ryzkova D.A., Nomoev A.V. The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6.

Short Communication

Analysis of thermal stability of the internal structure of Ag-Cu nanoparticles

A.A. Cherepovskaya, S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova
Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.557

Abstract: Binary nanoparticles of the copper-silver alloy of are of great practical interest due to the possibility of fine-tuning their physical and chemical properties by changing the composition, size, shape and structure of nanoparticles. The processes of formation of the internal structure of *Ag-Cu* nanoparticles with a diameter from 2.0 to 8.0 nm during their crystallization with three different rates of thermal energy dissipation were studied by the molecular dynamics method. The features of this process were found to be dependent on the target chemical composition of nanoparticles, their size and the intensity of the thermal energy dissipation. The actual appearance and structure of the studied nanoparticles were determined using OVITO and xmakemol visualizers. It was shown that as a result of crystallization from the melt of binary *Ag-Cu* nanoparticles, metastable states that are sufficiently stable at room temperature (300 K), and the stability of such states after annealing at a temperature of 600 K is also evaluated.

Keywords: binary alloys, copper, silver, nanoparticles, structure, crystallization, metastable states, computer modeling, strong coupling.

Череповская Арина Александровна – студент магистратуры 2 года обучения направления подготовки «Современные цифровые технологии в образовании» ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Гафнер Светлана Леонидовна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант 4 года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Arina A. Cherepovskaya – 2nd year graduate student of specialty «Modern digital technologies in education», Khakass State University
Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent, Professor of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University
Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University
Daria A. Ryzhkova – 4th year postgraduate student, Senior Lecturer, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 01.06.2024; после рецензирования/revised: 29.06.2024; принята/accepted: 05.07.2024.

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 621.793.18 *Оригинальная статья*

Прозрачные проводящие слои с высокой подвижностью свободных носителей заряда на основе оксида индия, легированного вольфрамом

А.К. Ахмедов[1], А.Ш. Асваров[2], Э.К. Мурлиев[1], З.В. Шомахов[3]
[1]Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»
367015, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94
[2]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»
119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 59
[3]ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
shozamir@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.565

Аннотация: Повышение проводимости прозрачных проводящих слоев за счет увеличения подвижности свободных носителей заряда является одной из важнейших задач прозрачной электроники, так как ее решение способствует не только снижению тепловых потерь в слоях, но и расширению спектра используемого излучения в сторону ближней инфракрасной области. В настоящее время работы в этой области идут по нескольким направлениям, одним из которых является поиск новых составов слоев, позволяющих уменьшить количество вносимой примеси одновременно с увеличением эффективности ее ионизации. В настоящей работе исследовано влияние содержания кислорода в составе рабочего газа и температуры синтеза на морфологию и микроструктуру, электрические и оптические характеристики слоев, полученных при высокочастотном магнетронном распылении керамической мишени In_2O_3 с добавлением WO_3 на уровне 1 вес.%. Установлено, что максимальная подвижность (59 см^2/В·с) и минимальное удельное сопротивление ($7{,}8\times10^{-4}$ Ом·см) достигаются в слоях, синтезированных при 300°С в атмосфере чистого аргона. Для сравнения, в идентичных условиях, были получены слои на основе твердого раствора оксидов индия и олова, широко используемого при формировании прозрачных электродов в различных оптоэлектронных приложениях. Показано, что слои на основе оксида индия, легированного вольфрамом, сохраняют приемлемую прозрачность в широком диапазоне спектра, вплоть до 2000 нм и поэтому предпочтительнее для использования в устройствах, работающих в ближнем инфракрасном диапазоне, например, в преобразователях солнечной энергии или приборах ночного видения.

Ключевые слова: прозрачный электрод, оксид индия, легирование, магнетронное распыление, прозрачность, электропроводность.

1. Введение

Тонкопленочные прозрачные электроды на основе широкозонных оксидных материалов (TCO – transparent conductive oxides), характеризующиеся высокой электрической проводимостью и высокой оптической прозрачностью в видимом диапазоне спектра являются

© А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, Э.К. Мурлиев, З.В. Шомахов, 2024

неотъемлемой частью различных оптоэлектронных устройств [1-6]. При этом для большинства приложений предпочтительнее, чтобы высокая проводимость прозрачных электродов достигалась за счет увеличения подвижности носителей заряда, а не их концентрации, так как это способствует расширению диапазона прозрачности в сторону ближнего инфракрасного (БИК) диапазона. Такой подход особенно актуален при проектировании тонкопленочных солнечных элементов [7, 8].

Известно, что в вырожденных полупроводниках, каковыми являются слои ТСО, при концентрации носителей на уровне 10^{20} см$^{-3}$ и более, основной вклад в снижение их подвижности (свыше 80%) вносят два механизма рассеяния: рассеяние на межзеренных границах (МЗГ) и рассеяние на ионизированной примеси, причем если при $n \leq 2\times10^{20}$ превалирует рассеяние на МЗГ, то при дальнейшем увеличении концентрации соотношение вкладов смещается в сторону рассеяния на ионах примеси [9]. Поэтому для получения поликристаллических слоев ТСО с высокой подвижностью в равной степени важно как снижение потенциальных барьеров на МЗГ, так и минимизация рассеяния на примеси.

Для снижения рассеяния на МЗГ необходимо принять меры к обеспечению высокой однородности осаждаемых слоев, подавлению процессов формирования самостоятельных барьерных фаз. Здесь также представляет интерес выбор, в качестве базовой системы – ионных оксидных материалов (например, CdO и In_2O_3), в которых дно зоны проводимости формируется в основном за счет прямого перекрытия внешних s-оболочек катиона [10]. Несомненным достоинством таких систем является то, что высокая степень перекрытия s-оболочек, а, следовательно, и высокая подвижность носителей заряда, характерная для совершенных кристаллических слоев, сохраняется и в разупорядоченном аморфном состоянии [10-12].

Очевидно, что для снижения рассеяния на примеси необходимо использовать материалы и технологии, обеспечивающие достижение высокой концентрации носителей заряда при минимальном ее внесении. Здесь в настоящее время ведутся поисковые работы по двум основным направлениям: разработка технологий, направленных на увеличение эффективности ионизации традиционно используемой примеси и использование в качестве примеси элементов с большей валентностью, ионы которых, при замещении катиона в узлах решетки базового оксида, могут дать в зону проводимости два и более электрона.

Определенный интерес представляет также резонансное легирование, когда состояния, соответствующие донорной примеси, в зоне проводимости не смешиваются с состояниями базового оксида, находятся

с ними в резонансе и, как следствие, минимально их возмущают. В качестве такой системы можно рассматривать оксид индия, легированный тугоплавкими переходными металлами [13]. В ряде экспериментальных работ показано, что слои ТСО на основе In_2O_3, легированного Mo, Zr, Hf, Ti, характеризуются существенно более высокой подвижностью носителей заряда (более 100 см^2/В×с) нежели традиционные слои TCO на основе оксидов индия и олова (ITO – indium-tin oxide) [14-16]. Однако, эти результаты получены при высоких температурах осаждения (более 500°С) или последующей термической обработке при высокой температуре, что ограничивает их применение в большинстве приложений, где максимальные температуры техпроцессов, как правило, ограничены на уровне 300°С.

2. Постановка задачи и объекты исследования

В настоящей работе исследовано влияние температуры синтеза и содержания кислорода в составе рабочего газа на структуру и свойства слоев в системе IWO ($In_2O_3:W$). Все рассматриваемые слои были получены методом высокочастотного магнетронного распыления на установке барабанного типа, оснащенной узлом нагрева и позиционирования подложек с индивидуальным заданием температуры каждого из четырех держателей подложек [17]. Распыляемая мишень диаметром 51 мм и толщиной 4 мм была получена методом искрового плазменного спекания порошковой смеси оксидов In и W в весовом соотношении 99/1.

Перед распылением рабочая камера откачивалась до остаточного давления 2×10^{-4} Па. Распыление проводилось в атмосфере чистого аргона и смеси $Ar-O_2$ с содержанием кислорода $\eta(O_2/Ar)$= 0,2% и 0,4%. Давление рабочего газа в процессе распыления поддерживалось на уровне 0,5 Па при расходе 20 н.см^3/мин. Мощность разряда была стабилизирована на уровне 100 Вт. В качестве подложек на каждый держатель устанавливалось по одной пластине из боросиликатного стекла размерами 25×25×1,1 мм для исследования оптических и электрических характеристик и, термически окисленного с поверхности кремния размерами 25×10×0,4 мм для измерения толщины слоев и исследования их морфологии. Осаждение слоев при каждом составе рабочего газа происходило в едином цикле одновременно на четыре подложки, находящиеся при различной температуре T_b: 50, 100, 200 и 300°С. Скорость вращения барабана с подложками составляла 10 об/мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки – 100 мм. Длительность процесса осаждения составляла 200 мин. Толщина слоев составляла около 400 нм.

3. Обсуждение результатов

Микрофотографии синтезированных слоев получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SEM Leo-1450 (Карл Цейсс, Германия). Данные по электрическим характеристикам слоев были получены путем измерения эффекта Холла в геометрии Ван дер Пау. Данные по оптическому пропусканию слоев были получены с помощью спектрофотометра UV-3600 Shimadzu (Япония).

На рис. 1. приведены РЭМ-микрофотографии сколов слоев, синтезированных в различной газовой атмосфере при T_b = 50°C и 300°C. Можно видеть, что в общем случае слои, синтезированные при T_b = 50°C, характеризуются более гладкой морфологией, по отношению к слоям, синтезированным при T_b = 300°C, причем с ростом содержания кислорода в «горячих» слоях уменьшается размер структурных элементов, что связано с уменьшением длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста. С ростом содержания кислорода наблюдается также незначительное увеличение толщины слоев, обусловленное снижением реиспарения гемиоксида индия с поверхности роста.

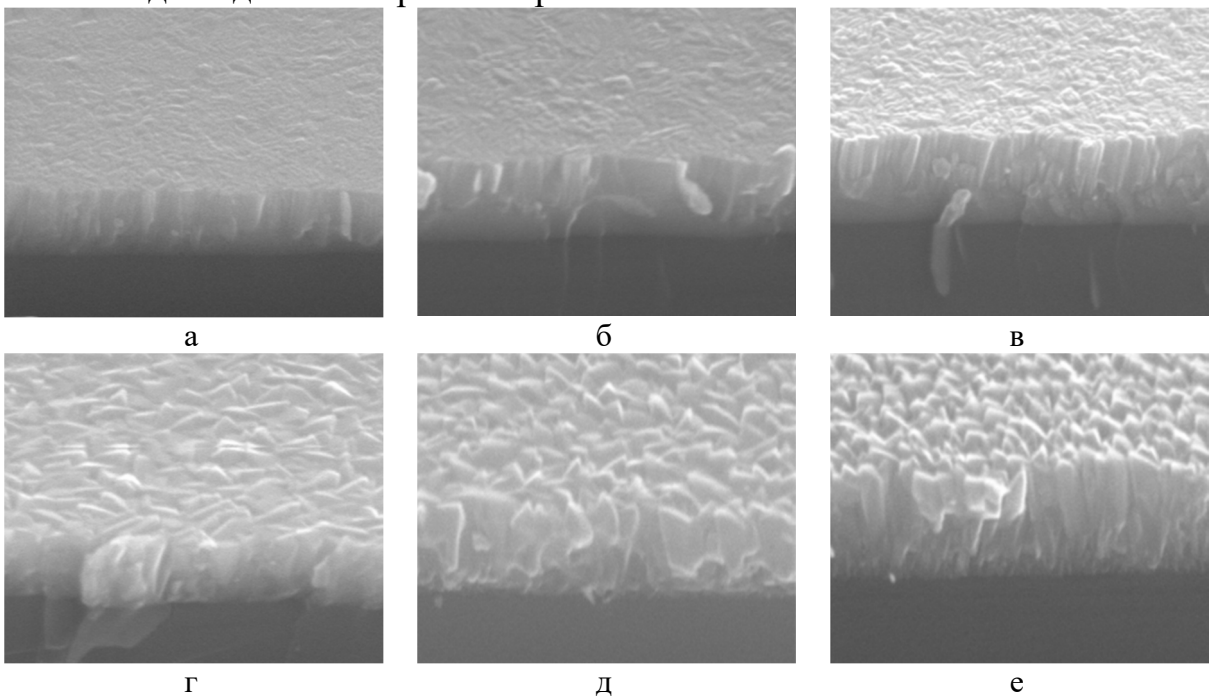


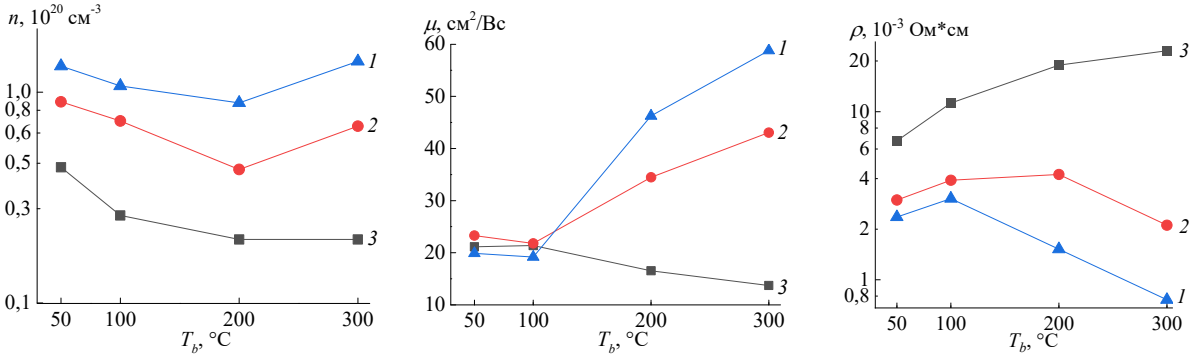
Рис. 1. РЭМ – микрофотографии сколов слоев IWO, синтезированных при T_b = 50°C (а, б, в) и T_b = 300°C (г, д, е) в атмосфере чистого аргона (а, г) и газовых смесей $Ar - O_2$ с η = 0,2% (б, д) и η = 0,4% (в, е).

На рис. 2 приведены зависимости электрических характеристик слоев IWO, полученных при осаждении в чистом аргоне (η = 0%), а также в газовых смесях $Ar - O_2$ с η = 0,2% и 0,4%, от температуры синтеза T_b.

Можно видеть, что с ростом T_b до 200°C во всех слоях наблюдается

незначительное снижение концентрации свободных носителей заряда n. При дальнейшем увеличении T_b до 300°С, характер зависимости становится разнонаправленным – в слоях, полученных при $\eta \leq 0{,}2\%$, наблюдается рост концентрации n, а в слоях, полученных при $\eta = 0{,}4\%$, происходит дальнейшей снижение n.

Подвижность носителей заряда η в интервале температур $T_b \leq 100$°С остается практически неизменной. Однако при дальнейшем увеличении T_b в слоях, осажденных в атмосфере с $\eta \leq 0{,}2\%$, наблюдается заметный рост подвижности, в то время как в слоях, осажденных в атмосфере с $\eta = 0{,}4\%$, подвижность μ продолжает снижаться.



а б в

Рис. 2. Температурные зависимости концентрации носителей n (а), их подвижности μ (б) и удельного сопротивления ρ (в) слоев IWO, синтезированных в различной газовой атмосфере: *1* – $\eta = 0\%$, 2 – $\eta = 0{,}2\%$, 3 – $\eta = 0{,}4\%$.

Такой характер зависимостей n и μ может быть обусловлен влиянием нескольких конкурирующих процессов, превалирующих в том или ином температурном створе T_b. Мы полагаем, что в данном случае конкурирующими являются процесс окисления примеси на МЗГ и процесс замещения ионами примеси катионов в узле решетки матричного оксида. Причем ключевую роль в этих процессах наряду с температурой синтеза играет соотношение металл/кислород на поверхности роста, в значительной степени определяющее длину миграции осаждаемых атомов и, как следствие, структуру и свойства осаждаемых слоев. Мы полагаем, что при относительно низких температурах подложек ввиду ограниченной растворимости W в In_2O_3 примесь преимущественно локализуется на границах зерен в самостоятельной барьерной фазе в виде нейтральных комплексов $W-O_x$ [18]. При этом основным источником свободных электронов в низкотемпературных слоях ($T_b \leq 100$°С) являются кислородные вакансии и, поэтому, увеличение содержания кислорода на поверхности роста приводит к снижению их концентрации.

С ростом T_b растет длина миграции осаждаемых атомов на

поверхности роста и как следствие эффективность замещения ионов In^{3+} ионами W^{6+} в узлах решетки In_2O_3 [19, 20]. Этот процесс также очень чувствителен к содержанию кислорода в составе рабочего газа. С увеличением температуры синтеза до 300°С этот процесс становится доминирующим при осаждении в атмосфере с малым содержанием кислорода ($\eta \leq 0{,}2\%$), способствуя росту концентрации свободных электронов. При этом растет и подвижность носителей заряда, что связано с заполнением ловушек на МЗГ и, как следствие, снижением потенциальных барьеров на МЗГ [21]. Однако, при дальнейшем увеличении содержания кислорода до $\eta = 0{,}4\%$ на первый план выходят процессы окисления примеси на МЗГ и снижения собственных кислородных вакансий в In_2O_3, что подтверждается наблюдаемым снижением в слоях как n, так и μ.

На рис. 3 а представлены спектры оптического пропускания слоев IWO осажденных при 300°С, при различном содержании кислорода в составе рабочего газа. Все слои демонстрируют высокую прозрачность не только в видимой области, но и в БИК-диапазоне вплоть до 1500 нм. В диапазоне длин волн $\lambda = 1500 \div 2500$ нм наблюдается пологий спад коэффициента пропускания T, коррелирующий с концентрацией свободных электронов n. В спектрах слоя, синтезированного в атмосфере чистого аргона ($\eta = 0\%$) также можно отметить больший коротковолновой сдвиг края поглощения, обусловленный эффектом Бурштейна – Мосса.

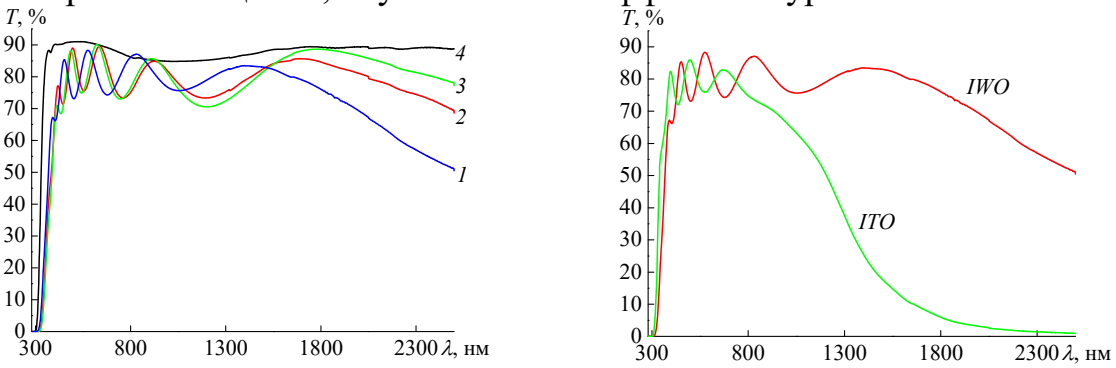


Рис. 3. а – спектры оптического пропускания слоев IWO, осажденных при $T_b = 300$°С в различной газовой атмосфере: *1* – $\eta = 0\%$, 2 – $\eta = 0{,}2\%$, 3 – $\eta = 0{,}4\%$ (кривая *4* – спектр пропускания стеклянной подложки); б – сравнительные спектры пропускания слоев *IWO* и *ITO*, осажденных при $T_b = 300$°С и $\eta = 0\%$.

Для сравнения в идентичных условиях в атмосфере чистого аргона был получен прозрачный проводящий слой на основе традиционного материала ITO аналогичной толщины (400 нм). На рис. 3 б представлены сравнительные спектры оптического пропускания пленок IWO и ITO, осажденных при 300°С в атмосфере чистого аргона. В видимом диапазоне

обе пленки демонстрируют высокое оптическое пропускание, однако в БИК-диапазоне оптическое пропускание пленки IWO существенно выше. В Таблице 1 обобщены электрические и оптические характеристики слоев IWO и ITO, полученных в идентичных условиях (T_b = 300°C, η = 0%).

Таблица 1. Сравнительные характеристики прозрачных проводящих слоев ITO и IWO, синтезированных при температуре подложек 300°C в атмосфере чистого аргона.

Слой	R_{surf}, Ом/кв.	T_{av}, %		φ, × 10^{-3} Ω^{-1}	
		λ_1 = 400÷700 нм	λ_2 = 400÷2500 нм	λ_1 = 400÷700 нм	λ_2 = 400÷2500 нм
ITO	4,9	89,26	39,16	65,5	0,017
IWO	19,5	88,23	84,73	14,7	9,8

Здесь важно отметить, что коэффициент качества φ для данных прозрачных проводящих слоев, характеризующего совокупность их электрических и оптических свойств и определяемый как $\varphi = T_{av}^{10} / R_{surf}$ (T_{av} – средний коэффициент пропускания слоя в выбранной области спектра, R_{surf} – поверхностное сопротивление), в видимом диапазоне спектра (λ_1 = 400÷700 нм) для слоя ITO в 4,5 раза выше чем для слоя IWO. Однако в расширенном диапазоне, с захватом ближней БИК-области (λ_2 = 400÷2500 нм), коэффициент качества φ, демонстрируемый слоем IWO, более чем в 550 раз выше, чем в ITO.

4. Заключение

Таким образом, исходя из вышеизложенного можно констатировать, что если для формирования прозрачных электродов в приложениях, предназначенных для работы в видимом диапазоне спектра предпочтительно использование слоев ITO, то для устройств, использующих более широкий спектральный диапазон с захватом ближней инфракрасной области, в частности для солнечных элементов, выгоднее использовать слои IWO.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ДФИЦ РАН (в части синтеза образцов) и НИЦ «Курчатовский институт» (в части исследования структуры и оптических свойств образцов).

Библиографический список:

1. **Шомахов, З.В.** Улучшение сенсорных характеристик бинарных и тройных оксидных наносистем / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, А.А. Рыбина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.879.
2. **Налимова, С.С.** Газочувствительные композитные наноструктуры на основе оксида цинка для детектирования паров органических растворителей / С.С. Налимова, З.В. Шомахов, К.В. Герасимова, К.Н. Пунегова, А.М. Гукетлов, Р.М. Калмыков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 678-687. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.678.
3. **Шомахов, З.В.** Наноструктуры станната цинка для газовых сенсоров с высоким быстродействием / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, Б.З. Шурдумов, А.И. Максимов, В.А. Мошников // Физико-химические

аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 726-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.726.
4. **Minami, T.** Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // Semiconductors Science and Technology. – 2005. – V. 20. – № 4. – P. S35-S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
5. **Liu, H.** Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices / H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç // Superlattices and Microstructures. – 2010. – V. 48. – I. 5. – P. 458-484. DOI: 10.1016/j.spmi.2010.08.011.
6. **Stadler, A.** Transparent conducting oxides – an up-to-date overview / A. Stadler // Materials. – 2012. – V. 5. – I. 4. – P. 661-683. DOI: 10.3390/ma5040661.
7. **Calnan, S.** High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells / S. Calnan, A.N. Tiwari // Thin Solid Films. – 2010. – V. 518. – I. 7. – P. 1839-1849. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.044.
8. **Holman, Z.C.** Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells // Z.C. Holman, M. Filipic, A. Descoeudres et al. // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – I. 1 – P. 013107-1-013107-13. DOI: 10.1063/1.4772975.
9. **Bikowski, A.** Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films / A. Bikowski, K. Ellmer // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – I. 14. – P. 143704-1-143704-11. DOI: 10.1063/1.4896839.
10. **Hosono, H.** Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application / H. Hosono // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 352. – I. 9-20. – P. 851-858. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.073.
11. **Akhmedov, A.K.** Transparent conductive indium zinc oxide films: temperature and oxygen dependences of the electrical and optical properties // A.K. Akhmedov, E.K. Murliev, A.S. Asvarov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky // Coatings. – 2022. – V. 12. – I. 10. – Art. № 1583. – 12 p. DOI: 10.3390/coatings12101583.
12. **Morales-Masis, M.** Low-temperature high-mobility amorphous izo for silicon heterojunction solar cells / M. Morales-Masis, S.M. De Nicolas, J. Holovsky, S. De Wolf, C. Ballif // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2015. – V. 5. – I. 5. – P. 1340-1347. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2450993.
13. **Swallow, J.E.N.** Resonant doping for high mobility transparent conductors: the case of Mo-doped In_2O_3 / J.E.N. Swallow, B.A.D. Williamson, S. Sathasivam, et al. // Materials Horizons. – 2020. – V. 7. – I. 1. – P. 236-243. DOI: 10.1039/C9MH01014A.
14. **Koida, T.** High-mobility transparent conductive Zr-doped In_2O_3 / T. Koida, M. Kondo // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – I. 8. – P. 082104-1-082104-3. DOI: 10.1063/1.2337281.
15. **Hashimoto, R.** High mobility titanium-doped In_2O_3 thin films prepared by sputtering/post-annealing technique / R. Hashimoto, Y. Abe, T. Nakada //Applied Physics Express. – 2008. – V. 1. – № 1. – P. 015002-1-015002-3. DOI: 10.1143/APEX.1.015002.
16. **Warmsingh, C.** High-mobility transparent conducting Mo-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition / C. Warmsingh, Y. Yoshida, D.W. Readey et al. // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95. – I. 7. – P. 3831-3833. DOI: 10.1063/1.1646468.
17. **Akhmedov, A.K.** A multi-position drum-type assembly for simulaneos film deposition at different temperatures in a single sputter cicle – application to ITO thin films / A.K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky // Coatings. – 2020. – V. 10. – I. 11. – Art. № 1076. – 9 p. DOI: 10.3390/coatings10111076.
18. **Txintxurreta, J.** Indium tin oxide thin film deposition by magnetron sputtering at room temperature for the manufacturing of efficient transparent heaters / J. Txintxurreta, E. G-Berasategui, R. Ortiz et al. // Coatings. – 2021. – V. 11. – I. 1. – Art. № 92. – 14 p. DOI: 10.3390/coatings11010092.
19. **Kim, J.H.** Rapid thermal annealed WO_3 - doped In_2O_3 films for transparent electrodes in organic photovoltaics / J.H. Kim, Y.-H. Shin, T.-Y. Seong, S.-I. Na, H.-K. Kim // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – V. 45. – № 39. – Art. № 395104. – 6 p. DOI: 10.1088/0022-3727/45/39/395104.
20. **Newhouse, P.F.** High electron mobility W-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition / P.F. Newhouse, C.-H. Park, D.A. Keszler, J. Tate, P.S. Nyholm // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – I. 11. – P. 112108-1-112108-3. DOI: 10.1063/1.2048829.
21. **Sommer, N.** Field emission at grain boundaries: modeling the conductivity in highly doped polycrystalline semiconductors / N. Sommer, J. Hüpkes, U. Rau // Physical Review Applied. – 2016. – V. 5. – I. 2. – P. 024009-1-024009-22. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.5.024009.

References:

1. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Rybina A.A. et al. Uluchshenie sensornykh kharakteristik binarnykh i trojnykh oksidnykh nanosistem [Improving the sensor characteristics of binary and ternary oxide nanosystems],

Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.692. (In Russian).
2. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Gerasimova K.V. et al. Gazochuvstvitel'nye kompozitnye nanostruktury na osnove oksida tsinka dlya detektirovaniya parov organicheskikh rastvoritelej [Gas-sensitive composite nanostructures based on zinc oxide for detecting organic solvent vapors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.678. (In Russian).
3. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Shurdumov B.Z. Nanostruktury stannata tsinka dlya gazovykh sensorov s vysokim bystrodejstviem **[**Zinc stannate nanostructures for fast response gas sensors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 726-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.726. (In Russian).
4. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductors Science and Technology*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. S35-S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
5. Liu H., Avrutin V., Izyumskaya N., Özgür Ü., Morkoç H. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures*, 2010, vol. 48, issue 5, pp. 458-484. DOI: 10.1016/j.spmi.2010.08.011.
6. Stadler A. Transparent conducting oxides – an up-to-date overview, *Materials*, 2012, vol. 5, issue 4, pp. 661-683. DOI: 10.3390/ma5040661.
7. Calnan S., Tiwari A.N. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, issue 7, pp. 1839-1849. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.044.
8. Holman Z.C., Filipic M., Descoeudres A., De Wolf S., Smole F., Topic M., Ballif C. Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells, *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, issue 1, pp. 013107-1-013107-13. DOI: 10.1063/1.4772975.
9. Bikowski A., Ellmer K. Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, issue 14, pp. 143704-1-143704-11. DOI: 10.1063/1.4896839.
10. Hosono H. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol. 352, issue 9-20, pp. 851-858. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.073.
11. Akhmedov A.K., Murliev E.K., Asvarov A.S., Muslimov A.E., Kanevsky V.M. Transparent conductive indium zinc oxide films: temperature and oxygen dependences of the electrical and optical properties, *Coatings*, 2022, vol. 12, issue 10, art. no. 1583, 12 p. DOI: 10.3390/coatings12101583.
12. Morales-Masis M., De Nicolas S.M., Holovsky J., De Wolf S., Ballif C. Low-temperature high-mobility amorphous IZO for silicon heterojunction solar cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2015, vol. 5, issue 5, pp. 1340-1347. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2450993.
13. Swallow J.E.N., Williamson B.A.D., Sathasivam S. et al. Resonant doping for high mobility transparent conductors: the case of Mo-doped In_2O_3, *Materials Horizons*, 2020, vol. 7, issue 1, pp. 236-243. DOI: 10.1039/C9MH01014A.
14. Koida T., Kondo M. High-mobility transparent conductive Zr-doped In_2O_3, *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, issue 8, pp. 082104-1-082104-3. DOI: 10.1063/1.2337281.
15. Hashimoto R., Abe Y., Nakada T. High mobility titanium-doped In_2O_3 thin films prepared by sputtering/post-annealing technique, *Applied Physics Express*, 2008, vol. 1, no. 1., pp. 015002-1-015002-3. DOI: 10.1143/APEX.1.015002
16. Warmsingh C., Yoshida Y., Readey D.W., et al. High-mobility transparent conducting Mo-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 95, issue 7, pp. 3831-3833. DOI: 10.1063/1.1646468.
17. Akhmedov A.K., Asvarov A. Sh., Muslimov A.E., Kanevsky V.M. A multi-position drum-type assembly for simulaneos film deposition at different temperatures in a single sputter cicle – application to ITO thin films, *Coatings*, 2020, vol. 10, issue 11, art. no. 1076, 9 p. DOI: 10.3390/coatings10111076.
18. Txintxurreta J., G-Berasategui E., Ortiz R. et al. Indium tin oxide thin film deposition by magnetron sputtering at room temperature for the manufacturing of efficient transparent heaters, *Coatings*, 2021, vol. 11, issue 1, art. no. 92, 14 p. DOI: 10.3390/coatings11010092.
19. Kim J.H., Shin Y.-H., Seong T.-Y., Na S.-I., Kim H.-K. Rapid thermal annealed WO_3 - doped In_2O_3 films for transparent electrodes in organic photovoltaics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, vol. 45, art. no. 395104, 6 p. DOI: 10.1088/0022-3727/45/39/395104.
20. Newhouse P.F., Park C.-H., Keszler D.A., Tate J., Nyholm P.S. High electron mobility W-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, issue 11, pp. 112108-1-112108-3. DOI:

10.1063/1.2048829.
21. Sommer N., Hüpkes J., Rau U. Field emission at grain boundaries: modeling the conductivity in highly doped polycrystalline semiconductors, *Physical Review Applied*, 2016, vol. 5, issue 2, pp. 024009-1-024009-22. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.5.024009.

Original paper

High-mobility transparent conductive layers based on indium oxide doped with tungsten

A.K. Akhmedov[1], A.Sh. Asvarov[2], E.K. Murliev[1], Z.V. Shomakhov[3]
[1]*Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center of RAS, Makhachkala, Russia*
[2] *Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia*
[3]*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.565

Abstract: Increasing the conductivity of transparent conductive layers by increasing the mobility of free charge carriers is one of the most important tasks of transparent electronics, since its solution contributes not only to the reduction of heat losses in the layers, but also to the expansion of the spectrum of the radiation used towards the near infrared region. Currently, work in this area is being carried out in some routes, one of which is the search for new layer's compositions that allow reducing the amount of impurity introduced while simultaneously increasing the efficiency of its ionization. In this paper, the influence of the oxygen content in the working gas and the deposition temperature on the morphology, microstructure, electrical, and optical characteristics of thin layers deposited by high-frequency magnetron sputtering of an ceramic target based on In_2O_3 with the addition of 1 wt.% WO_3 was investigated. It was found that the maximum mobility (59 $cm^2/V \cdot s$) and minimum specific resistance ($7{,}8\times10^{-4}$ Ohm·cm) are achieved in layers synthesized at 300°C in the pure argon atmosphere. For comparison, layers based on a solid solution of indium and tin oxides, widely used in the formation of transparent electrodes in various optoelectronic applications, were obtained under identical conditions. It was shown that layers based on indium oxide doped with tungsten retain acceptable transparency in a wide spectral range, up to 2000 nm, and are, therefore, preferable for use in devices operating in the near infrared range, for example, in solar energy converters or night vision devices.

Keywords: transparent electrode, indium oxide, doping, magnetron sputtering, transparency, electrical conductivity.

Ахмедов Ахмед Кадиевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Центра высоких технологий, Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»
Асваров Абил Шамсудинович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»
Мурлиев Эльдар Камильевич – младший научный сотрудник Центра высоких технологий, Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»
Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., директор института искусственного интеллекта и цифровых технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Akhmed K. Akhmedov – Ph. D., Leading Researcher, Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of RAS
Abil Sh. Asvarov – Ph. D., Senior Researcher, Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Center «Kurchatov Institute»
Eldar K. Murliev – Junior Researcher, Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center of RAS
Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Director of the Institute of artificial intelligence and digital technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 20.08.2024; после рецензирования/revised: 23.09.2024; принята/accepted 25.09.2024

УДК 621.793.18 *Оригинальная статья*

Особенности локализации примеси Al, Ga и In в слоях на основе ZnO

А.К. Ахмедов[1], А.Ш. Асваров[2], Э.К. Мурлиев[1], З.В. Шомахов[3]

[1]*Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»*

367015, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

[2]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»*

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 59

[3]*ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

shozamir@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.575

Аннотация: Снижение стоимости используемых материалов и технологий формирования функциональных слоев является одной из актуальнейших задач интенсивно развивающейся индустрии прозрачной электроники. В этом ключе особый интерес представляют магнетронные слои на основе легированного оксида цинка, рассматриваемые в качестве реальной альтернативы слоям на основе более дорогого оксида индия при формировании прозрачных электродов в различных оптоэлектронных приложениях. Однако выбор оптимальных составов слоев и режимов их синтеза для каждого конкретного приложения осложняется недостатком систематизированных сравнительных данных по этим системам, полученных в идентичных условиях. В данной работе в идентичных условиях методом магнетронного распыления были получены слои *ZnO*, легированного *Al*, *Ga* и *In* на уровне от 1 до 20 ат.%. Исследована зависимость структуры и электрических характеристик слоев оксида цинка от уровня внесения легирующей примеси и температуры осаждения. Установлено, что ключевыми факторами, определяющими поведение примеси в матрице оксида цинка, являются ее химическая активность, растворимость в матрице оксида цинка, ионный радиус легирующего металла в данной координации, а также электрические характеристики самостоятельных оксидных фаз легирующих металлов, образующихся на границах зерен.

Ключевые слова: тонкая пленка, магнетронное распыление, прозрачный электрод, оксид цинка, легирование, транспорт носителей, микроструктура, граница зерен.

1. Введение

Прозрачные проводящие слои на основе оксида цинка благодаря высоким характеристикам и относительно низкой стоимости получили широкое распространение при формировании прозрачных электродов в различных оптоэлектронных приложениях [1-3]. Характерной особенностью слоев оксида цинка полученных в условиях далеких от равновесных является высокая концентрация собственных носителей заряда ($n \geq 10^{19}$см$^{-3}$), обусловленная дефектами кристаллической решетки, такими как кислородные вакансии и междоузельный цинк. Однако для получения более высоких концентраций применяют легирование оксида

© А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, Э.К. Мурлиев, З.В. Шомахов, 2024

цинка донорной примесью, в качестве которой используются элементы III группы периодической системы элементов, формирующие мелкие донорные уровни в соответствии с простой водородоподобной моделью.

В настоящее время, по совокупности электрофизических характеристик, стоимости материалов и проработанности технологий наибольшее распространение в прикладном аспекте получили магнетронные слои оксида цинка, легированные алюминием ($ZnO:Al$, AZO), галлием ($ZnO:Ga$, GZO) и индием ($ZnO:In$, IZO) [4]. Однако выбор оптимальных составов слоев и режимов их синтеза для каждого конкретного приложения осложняется недостатком систематизированных сравнительных данных по этим системам, полученных в идентичных условиях.

Известно, что в вырожденных полупроводниках, каковыми являются слои оксида цинка, легированные донорной примесью, при концентрации свободных носителей заряда n на уровне 10^{20} см$^{-3}$ и более, основной вклад в снижение их подвижности (свыше 80%) вносят два механизма рассеяния: рассеяние на границах зерен и рассеяние на ионизированной примеси. При $n \leq 2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ превалирует рассеяние на границах зерен (ГЗ), однако при дальнейшем увеличении n на первый план выходит рассеяние на ионах примеси [5]. Поэтому, для достижения высокой проводимости, в равной степени важно и снижение потенциальных барьеров на ГЗ и минимизация рассеяния на ионах примеси. При решении этих задач особое значение приобретает понимание поведения примеси в ZnO в зависимости от ее состава и уровня внесения, а также режимов осаждения слоев.

2. Постановка задачи

В настоящей работе исследовано влияние содержания легирующей примеси в слоях AZO, GZO и IZO на их электрические характеристики в широком диапазоне уровней легирования и температур подложки T_b. Рассмотрены особенности поведения примеси Al, Ga и In в матрице ZnO.

В эксперименте все слои толщиной ~100 нм были получены на установке магнетронного распыления барабанного типа с индивидуальным заданием температуры каждого держателя подложек [6]. Для осаждения слоев использовались керамические мишени диаметром 51 мм и толщиной 4 мм, полученные путем искрового плазменного спекания порошковых смесей на основе ZnO с добавлением Al_2O_3, Ga_2O_3 и In_2O_3 из расчета 1, 3, 5, 10 и 20 ат.% по металлам. Перед началом распыления камера откачивалась до остаточного давления $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Распыление проводилось в атмосфере аргона (чистота 99,999%) при давлении в камере 0,3 Па на постоянном токе в режиме стабилизации тока ($I = 130$ мА). Расход газа в процессе распыления был стабилизирован на уровне 30 н.см^3/мин. Осаждение слоев

каждого состава проводилось в едином цикле на подложки с разной температурой T_b: 50, 100, 200 и 300°C. Скорость вращения барабана с подложками составляла 10 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки – 100 мм.

3. Результаты и обсуждение

***Система* AZO.** Алюминий, как наиболее химически активный элемент в ряду *Al*, *Ga* и *In*, мало растворим в матрице оксида цинка. По литературным данным предельная растворимость алюминия в матрице оксида цинка очень мала и варьируется у разных авторов от 0,3 до 0,5 ат.% [7]. В магнетронных слоях растворимость может вырасти до 1 ат.% вследствие ионной бомбардировки поверхности роста при относительно низкой температуре синтеза [8, 9]. В то же время для достижения максимальной проводимости необходимый уровень внесения алюминия колеблется от 2 до 5 ат.%. Поэтому интерес представляет поведение избыточного алюминия, не растворенного в решетке оксида цинка.

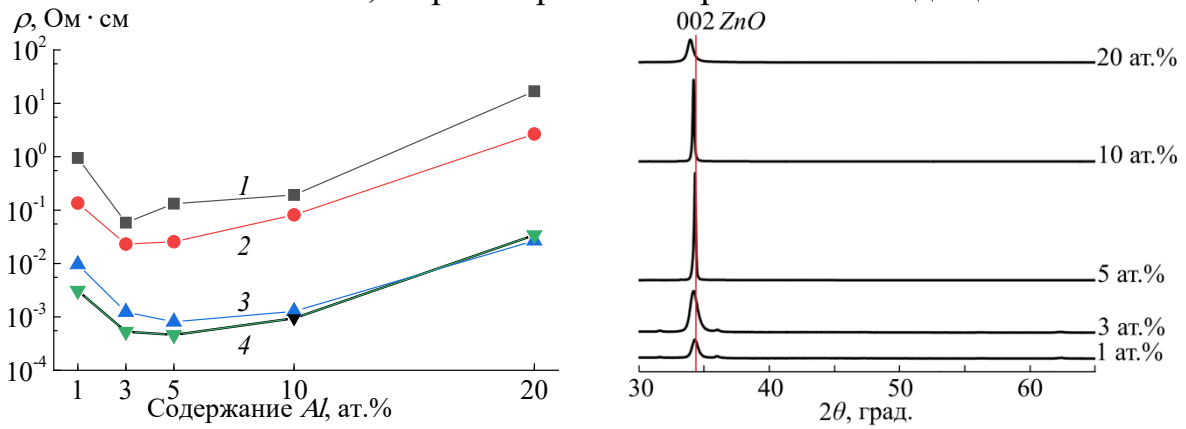


Рис. 1. а – зависимости удельного сопротивления ρ слоев AZO, синтезированных при различной температуре подложек T_b (*1* – 50°C, *2* – 100°C, *3* – 200°C и *4* – 300°C), от уровня содержания легирующей примеси; б – рентгенограммы слоев AZO с различным уровнем содержания примеси, синтезированных при T_b = 300°C.

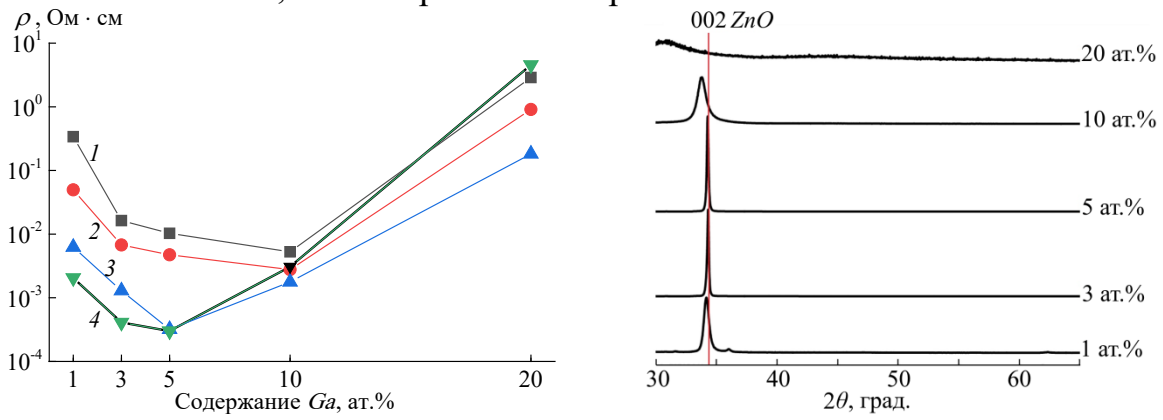
На рис. 1 а приведены зависимости удельного сопротивления ρ слоев AZO, синтезированных при различной T_b, от уровня содержания легирующей примеси в мишенях. Здесь можно отметить следующие особенности. При всех уровнях легирования сопротивления «холодных» слоев ($T_b \le 100$°C) более чем на порядок величины выше сопротивления «горячих» ($T_b \ge 200$). В «холодных» слоях минимум удельного сопротивления достигается при содержании примеси на уровне 3 ат.%. С увеличением T_b до 200°C, минимум удельного сопротивления смещается в область больших концентраций (5 ат.%).

Такое поведение свидетельствует о наличии нескольких конкурирующих процессов, превалирующих в том или ином температурном диапазоне. При относительно низкой температуре, вероятность активации примеси незначительна и основным источником свободных носителей заряда являются кислородные вакансии и междоузельный цинк. При этом большая часть примеси локализуется на границах зерен в виде кластеров оксида алюминия, чему способствует экстремально низкая энтальпия его образования (-1675,7 кДж/моль). В общем случае, с ростом T_b растет длина миграции осаждаемых атомов цинка и, как следствие, увеличивается размер зерен ZnO, что способствует росту подвижности носителей заряда. В то же время с ростом T_b до 200°C растет также вероятность замещения цинка алюминием в узлах решетки ZnO, однако, при дальнейшем увеличении температуры до 300°C, с ростом содержания примеси растет также вероятность окисления алюминия на поверхности роста с формированием на границах зерен высокоомных оксидных и шпинельных фаз. При этом снижается как концентрация носителей заряда, так и их подвижность, в результате чего в слоях AZO наблюдается рост ρ. Эти данные хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, приведенными на рис. 1 б. Можно видеть, что для системы AZO при T_b = 300°C минимум удельного сопротивления ρ = $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см достигается в слоях AZO с содержанием Al 5 ат.%, демонстрирующих наилучшую степень кристалличности матричной фазы ZnO. Мы полагаем, что избыточный Al при высокой температуре синтеза не распределяется равномерно по поверхности роста, а интенсивно окисляясь формирует в объеме пленки отдельные аморфные оксидные кластеры, не блокируя полностью рост зерен ZnO. При этом донорные центры, формирующиеся в ZnO, носят преимущественно поверхностный характер. Они обусловлены взаимодействием сегрегированного на ГЗ алюминия с оксидом цинка. В результате этого в зависимости от условий синтеза может происходить как замещение цинка алюминием в узлах решетки ZnO (примесные донорные центры), так и восстановление цинка алюминием с внедрением избыточного цинка в междоузлия (собственные донорные центры).

***Система* GZO.** Ga более устойчив к окислению, чем Al. Энтальпия образования Ga_2O_3 – -1089,1 кДж/моль. Длина ковалентной связи $Ga-O$ (1,92 Å) близка к длине связи $Zn-O$ (1,97 Å); этот фактор обеспечивает уменьшение деформации решетки ZnO даже при относительно высоком уровне легирования [10]. Данные о пределе растворимости Ga в ZnO противоречивы и находятся в интервале 0,5÷5 ат.% [11-13].

На рис. 2 а приведены зависимости удельного сопротивления слоев

GZO, синтезированных при различной температуре подложек, от уровня содержания легирующей примеси в мишенях. Минимальное значение удельного сопротивление в данной системе ($\rho = 3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) достигается слоях с 5 ат.% галлия, синтезированных при $T_b = 300$°C. В слоях, с содержанием галлия до 5 ат.% включительно, с ростом температуры подложек удельное сопротивление ρ снижается. При этом сопротивления «холодных» слоев ($T_b \leq 100$°C) более чем на порядок величины выше сопротивления «горячих» ($T_b \geq 200$°C). При увеличении содержания *Ga* до 10 ат.% различия в сопротивлении горячих и холодных слоев уменьшаются. В слоях с 20 ат.% *Ga* с ростом T_b до 200°C наблюдается монотонное снижение ρ, однако при дальнейшем увеличении T_b удельное сопротивление резко увеличивается более чем на порядок величины по отношению слоям, синтезированным при 200°C.



а б

Рис. 2. а – зависимости удельного сопротивления ρ слоев GZO, синтезированных при различной температуре подложек T_b (*1* – 50°C, *2* – 100°C, *3* – 200°C и *4* – 300°C), от уровня содержания легирующей примеси; б – рентгенограммы слоев GZO с различным уровнем содержания примеси, синтезированных при $T_b = 300$°C.

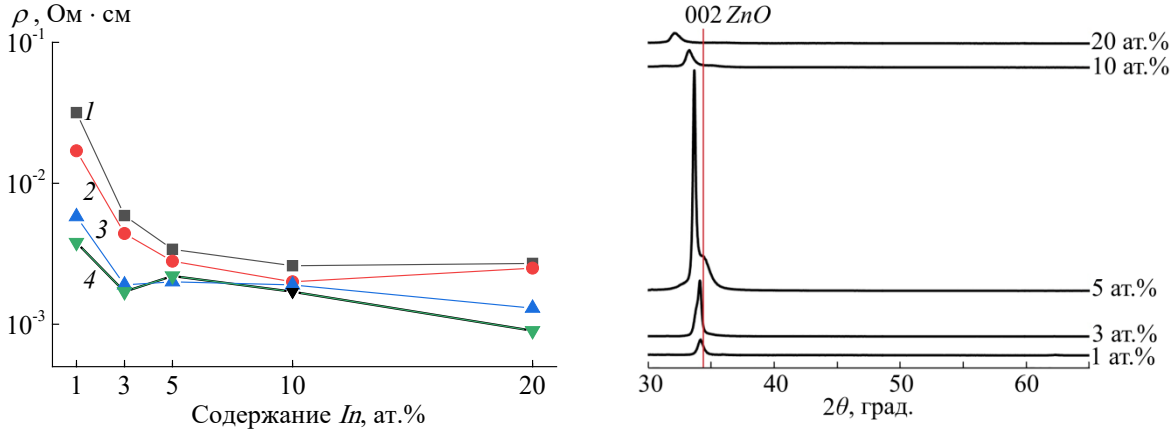
Такой характер зависимости отличается от аналогичной зависимости в слоях AZO и может быть обусловлен меньшей химической активностью *Ga* по отношению к *Al* и, как следствие, большей его растворимостью в матрице *ZnO*. При этом избыточный *Ga* более равномерно распределяется в виде оксида галлия на границах зерен *ZnO*, прерывая их ориентированный рост.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа максимальная кристалличность при $T_b = 300$°C достигается в слоях GZO с содержанием примеси 5 ат.% (см. рис. 2 б). При увеличении содержания галлия до 10 ат.% снижается общая интенсивность рефлекса 002 *ZnO*, а его максимум сдвигается влево. Дальнейшее увеличение содержания примеси до 20 ат.% приводит к полной аморфизации слоев. Такая зависимость может быть

обусловлена тем, что при уровнях внесения примеси, существенно превышающих уровень предельной растворимости, с ростом T_b увеличивается вероятность окисления атомов примеси на поверхности роста с последующим формированием новых центров кристаллизации.

На основании проведенных исследований можно предположить, что в слоях GZO, синтезированных в интервале температур 50÷300°C часть галлия встраивается в узлы решетки ZnO в качестве примеси замещения, а избыточный галлий локализуется на ГЗ в виде аморфных Ga-содержащих оксидных фаз, подавляющих ориентированный рост кристаллитов ZnO.

***Система* IZO.** На рис. 3 а приведены зависимости удельного сопротивления ρ слоев IZO, синтезированных при различной T_b, от уровня содержания легирующей примеси в мишенях. Можно видеть, что при всех уровнях содержания примеси с ростом температуры синтеза удельное сопротивление слоев снижается. Минимальное значение сопротивления в системе IZO ($\rho = 9 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) достигается слоях с содержанием примеси на уровне 20 ат.%, синтезированных при $T_b = 300$°C.



а б

Рис. 3. а – зависимости удельного сопротивления ρ слоев IZO, синтезированных при различной температуре подложек T_b (*1* – 50°C, *2* – 100°C, *3* – 200°C и *4* – 300°C), от уровня содержания легирующей примеси; б – рентгенограммы слоев IZO с различным уровнем содержания примеси, синтезированных при $T_b = 300$°C.

В отличие от слоев AZO и GZO, в слоях IZO с ростом содержания примеси сопротивление снижается при всех температурах синтеза. Другой отличительной особенностью слоев IZO является значительно меньшая зависимость сопротивления от температуры синтеза и уровня содержания легирующей примеси. На рентгенограммах слоев IZO представленных на рис. 3 б можно отметить, что с повышением уровня легирования основной рефлекс 002 матричной фазы ZnO начинает сдвигаться влево, что может быть связано с ростом количества внедренного в междоузлия индия.

Мы полагаем, что такое влияние примеси In на микроструктуру и

электрические свойства слоев ZnO обусловлено следующими факторами:

– Энтальпия образования оксида индия (-926 кДж/моль), относительно малая химическая активность индия и, как следствие, малая вероятность его окисления, вкупе с относительно низкой температурой плавления, обеспечивают высокую подвижность адатомов индия на поверхности роста.

– Значительно больший по отношению к цинку ионный радиус ограничивает прямое замещение атомами индия атомов цинка в узлах решетки ZnO, а избыточный индий частично внедряется в междоузлия или распределяется по границам зерен ZnO.

– Оксид индия, в отличие от оксидов алюминия и галлия является ионным полупроводником, в котором в условиях наличия анионных вакансий дно зоны проводимости формируется за счет прямого перекрытия $5s$-оболочек катионов, мало зависящего от изменения валентного угла, и поэтому характеризуется высокой подвижностью носителей заряда не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии [14]. Следовательно, образующиеся в слоях IZO обогащенные индием аморфные оболочки на границах нанозерен матричной фазы не только не создают потенциальных барьеров для свободных электронов, а напротив, выступают в качестве альтернативных путей их транспорта.

4. Выводы

Таким образом, совместный анализ электрических характеристик и данных рентгеноструктурного анализа синтезированных слоев AZO, GZO и IZO позволяет сделать следующие обобщения:

- структура и свойства легированных слоев ZnO определяются уровнем внесения и характером локализации легирующей примеси, а также электрическими характеристиками рентгеноаморфных обогащенных примесью оксидных фаз, образующихся на границах зерен;
- характер локализации примеси в слоях оксида цинка при заданных режимах осаждения зависит от уровня его внесения, химической активности и ионного радиуса легирующего металла в данной координации.

Библиографический список:

1. **Liu, H.** Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices / H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç // Superlattices and Microstructures. – 2010. – V. 48. – I. 5. – P. 458-484. DOI: 10.1016/j.spmi.2010.08.011.

2. **Minami, T.** Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // Semiconductors Science and Technology. – 2005. – V. 20. – № 4. – P. S35-S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004.

3. **Stadler, A.** Transparent conducting oxides – an up-to-date overview / A. Stadler // Materials. – 2012. – V. 5. – I. 4. – P. 661-683. DOI: 10.3390/ma5040661.

4. **Liu, Y.** ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing / Y. Liu, Y. Li,

H. Zeng // Journal of Nanomaterials. – 2013. – V. 2013. – Art. Id 196521. – 9 p. DOI: 10.1155/2013/196521.
5. **Bikowski, A.** Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films / A. Bikowski, K. Ellmer // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – I. 14. – P. 143704-1-143704-11. DOI: 10.1063/1.4896839.
6. **Akhmedov, A.K.** A multi-position drum-type assembly for simulaneos film deposition at different temperatures in a single sputter cycle – application to ITO thin films / A.K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky // Coatings. – 2020. – V. 10. – I. 11. – Art. № 1076. – 9 p. DOI: 10.3390/coatings10111076.
7. **Serier, H.** Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties / H. Serier, M. Gaudon, M. Ménétrier // Solid State Sciences. – 2009. – V. 11. – I. 7. – P. 1192-1197. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.007.
8. **Shirouzu, K.** Distribution and solubility limit of Al in Al2O3-doped ZnO sintered body / K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, J. Hojo // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2007. – V. 115. – I. 1340. – P. 254-258. DOI:10.2109/jcersj.115.254.
9. **Mickan, M.** Effect of substrate temperature on the deposition of Al-doped ZnO thin films using high power impulse magnetron sputtering / M. Mickan, U. Helmersson, D. Horwat // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 347. – P. 245-251. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.089.
10. **Lalanne, M.** Preparation and characterization of the defect–conductivity relationship of Ga-doped ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency–magnetron sputtering / M. Lalanne, J.M. Soon, A. Barnabe et al. // Journal of Materials Research. – 2010. – V. 25. – I. 12. – P. 2407. DOI: 10.1557/jmr.2010.0300.
11. **Wang, R.** High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders / R. Wang, A.W. Sleight, D. Cleary // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – I. 2. – P. 433-439. DOI:10.1021/cm950372k.
12. **Yoon, M.H.** Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO / M.H. Yoon, S.H. Lee, H.L. Parket al. // Journal of Materials Science Letters. – 2002. – V. 21. – I. 21. – P. 1703-1704. DOI: 10.1023/A:1020841213266.
13. **Lu, Zh.-L.** Structural and electrical properties of single crystalline Ga-doped ZnO thin films grown by molecular beam epitaxy / Zh.-L. Lu, W.-Q. Zou, M.-X. Xu et al. // Chinese Physics Letters. – 2009. – V. 26. – № 11. – Art. № 116102. – 4 p. DOI: 10.1088/0256-307X/26/11/116102.
14. **Martins, R.** Electron transport and optical characteristics in amorphous indium zinc oxide films / R. Martins, P. Almeida, P. Barquinha et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352. – I. 9-20. – P. 1471-1474. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.009.

References:

1. Liu H., Avrutin V., Izyumskaya N., Özgür Ü., Morkoç H. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures*, 2010, vol. 48, issue 5, pp. 458-484. DOI: 10.1016/j.spmi.2010.08.011.
2. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductors Science and Technology*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. S35-S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
3. Stadler A. Transparent conducting oxides – an up-to-date overview, *Materials*, 2012, vol. 5, issue 4, pp. 661-683. DOI: 10.3390/ma5040661.
4. Liu Y., Li Y., Zeng H. ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing, *Journal of Nanomaterials*, 2013, vol. 2013. art. id 196521, 9 p. DOI: 10.1155/2013/196521.
5. Bikowski A., Ellmer K. Analytical model of electron transport in polycrystalline, degenerately doped ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, issue 14, pp. 143704-1-143704-11. DOI: 10.1063/1.4896839.
6. Akhmedov A.K., Asvarov A. Sh., Muslimov A.E., Kanevsky V.M. A multi-position drum-type assembly for simulaneos film deposition at different temperatures in a single sputter cycle – application to ITO thin films, *Coatings*, 2020, vol. 10, issue 11, art. no. 1076, 9 p. DOI: 10.3390/coatings10111076.
7. Serier H., Gaudon M., Ménétrier M. Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties, *Solid State Sciences*, 2009, vol. 11, issue 7, pp. 1192-1197. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.007.
8. Shirouzu K., Ohkusa T., Hotta M., Enomoto N., Hojo J. Distribution and solubility limit of Al in Al_2O_3-doped ZnO sintered body, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2007, vol. 115, issue 1340, pp. 254-258. DOI: 10.2109/jcersj.115.254.
9. Mickan M., Helmersson U., Horwat D. Effect of substrate temperature on the deposition of Al-doped ZnO thin films using high power impulse magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 347, pp. 245-251. DOI:10.1016/j.surfcoat.2018.04.089.
10. Lalanne M., Soon J.M., Barnabe A. et al. Preparation and characterization of the defect–conductivity relationship of Ga-doped ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency–magnetron sputtering,

Journal of Materials Research, 2010, vol. 25, issue 12, pp. 2407-2414. DOI: 10.1557/jmr.2010.0300.
11. Wang R., Sleight A.W., Cleary D. High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders, *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8. issue 2, pp. 433-439. DOI: 10.1021/cm950372k.
12. Yoon M.H., Lee S.H., Park H.L. et al. Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO, *Journal of Materials Science Letters*, 2002, vol. 21, issue 21, pp. 1703-1704. DOI: 10.1023/A:1020841213266.
13. Lu Zh.-L., Zou W.-Q., Xu M.-X. et al. Structural and electrical properties of single crystalline Ga-doped ZnO thin films grown by molecular beam epitaxy, *Chinese Physics Letters*, 2009, vol. 26, no. 11, art. no. 116102, 4 p. DOI: 10.1088/0256-307X/26/11/116102
14. Martins R., Almeida P., Barquinha P. et al. Electron transport and optical characteristics in amorphous indium zinc oxide films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, issue 9-20, pp. 1471-1474. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.009.

Original paper

Some features of localization of Al, Ga and In impurities in ZnO layers

A.K. Akhmedov[1], A.Sh. Asvarov[2], E.K. Murliev[1], Z.V. Shomakhov[3]
[1]*Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center of RAS, Makhachkala, Russia*
[2] *Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia*
[3]*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.575

Abstract: Reducing the cost of the materials and technologies used to form functional films is one of the most pressing issues in the rapidly developing transparent electronics industry. In this regard, ZnO-based films deposited by magnetron sputtering are of particular interest, being considered as a real alternative to more expensive indium oxide films when forming transparent electrodes in various optoelectronic applications. However, the choice of optimal film's compositions and formation modes for each specific application is complicated by the lack of systematic comparative data on these systems obtained under identical conditions. In this work, ZnO films doped with Al, Ga, and In at a level of 1 to 20 at.% were obtained under identical conditions by the magnetron sputtering method. The dependence of the structure and electrical characteristics of ZnO films on the dopant content and deposition temperature was studied. It has been established that the key factors determining the behavior of an impurity in a ZnO matrix are its chemical activity, solubility in the matrix, the ionic radius of the impurity metal in a given coordination, and the electrical characteristics of additional oxide phases of the doping element formed at grain boundaries.

Keywords: thin film, magnetron sputtering, transparent electrode, zinc oxide, doping, carrier transport, microstructure, grain boundary.

Ахмедов Ахмед Кадиевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Центра высоких технологий, Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»
Асваров Абил Шамсудинович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»
Мурлиев Эльдар Камильевич – младший научный сотрудник Центра высоких технологий, Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук»
Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., директор института искусственного интеллекта и цифровых технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Akhmed K. Akhmedov – Ph. D., Leading Researcher, Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of RAS
Abil Sh. Asvarov – Ph. D., Senior Researcher, Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Center «Kurchatov Institute»
Eldar K. Murliev – Junior Researcher, Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center of RAS
Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Director of the Institute of artificial intelligence and digital technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 21.08.2024; после рецензирования/revised: 17.09.2024; принята/accepted 19.09.2024

УДК 661.183.6 *Краткое сообщение*

Сорбционная очистка растворов синтетическими цеолитами

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.584

Аннотация: Работа посвящена изучению возможности применения синтетических цеолитов, нанодисперсного гидроксиапатита и механоактивированной смеси гидроксиапатит-цеолит в соотношении 1:1 в качестве сорбентов ионов хрома и никеля из кислых водных растворов. Изучен химический качественный и количественный состав, морфология исходных реагентов и полученных растворов. Установлено, что синтетический цеолит и смесь гидроксиапатит-цеолит проявляют высокую сорбционную активность и сорбционную емкость в отношении ионов хрома (степень извлечения 99,96%), при этом нанодисперсный гидроксиапатит позволяет получить степень извлечения 98,73. При сорбции никеля из раствора показано, что максимальная степень извлечения достигается при использовании сорбента гидроксиапатит-цеолит (63,83%). Проведенные исследования позволяют рекомендовать полученные образцы для применения в качестве сорбентов для очистки промышленных сточных растворов от токсичных примесей, а также для дальнейших исследований с целью применения его не только для извлечения различных ионов из водных растворов, но и применения в различных отраслях.

Ключевые слова: очистка, синтетический цеолит, гидроксиапатит, сорбция, тяжелые металлы, алюмосиликат, никель, хром.

1. Введение

Поиск новых методов и внедрение малоотходных и безотходных технологий и процессов, повышение качества очистки газообразных выбросов и сточных вод, внедрение замкнутых производственных циклов – вот пути снижения экологической нагрузки на окружающую среду. Среди опасных загрязнителей сточных вод заслуживают пристального внимания хром и никель.

Никель и хром находят широкое применение во многих отраслях промышленности, вследствие чего часто присутствует в сточных водах и попадают в природные водные объекты. Они относятся к группе тяжелых металлов, характеризуются канцерогенным и мутагенным действием. Способны вызывать аллергические реакции у человека, обладают общетоксическим действием для живых организмов.

Для удаления тяжелых металлов из сточных вод были разработаны физические, химические и биологические методы.

Распространенным способом селективного извлечения никеля из промышленных растворов является сорбция на смолах [1].

Использование в качестве коагулянта хлорида железа (III) позволяет очищать загрязнённые растворы не только от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей, но также и от присутствующих

© С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов, 2024

в них ионов никеля [2].

Недорогой, эффективный и безопасный метод удаления тяжелых металлов из водных растворов, основанный на окислении-коагуляции-адсорбции при оптимизированном *pH* показывает положительные результаты и в отношении никеля и хрома [3].

Биоуголь, который является побочным продуктом пиролиза биомассы, обладает множеством физико-химических свойств, облегчающих адсорбцию и фиксацию тяжелых металлов из воды, используемой в качестве адсорбента. Микро- и нанопоры, ароматические структуры, центры поверхностной адсорбции и ионы биоугля проявляют сильную способность к адсорбции тяжелых металлов [4, 5].

Альтернативой химической коагуляции является электрокоагуляция, которая оказалась эффективным методом осаждения загрязнителей промышленных сточных вод [6, 7, 8, 9, 10].

Еще одним из эффективных способов очистки растворов от тяжелых металлов является применение растительных сорбентов, таких как картофельные очистки [11].

Несмотря на то, что задокументирован ряд методов очистки сточных вод, адсорбция по-прежнему является простым, адаптируемым, практичным, нечувствительным к вредным веществам подходом и коммерчески жизнеспособным.

Таким образом, целью данной работы было продолжение исследований сорбционных свойств моно- и композиционных сорбентов на основе синтетических алюмосиликатных цеолитов и наноразмерного гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученного осаждением из раствора [12].

2. Материалы и методы

Для эксперимента в качестве фильтра для очистки кислых растворов от примесей тяжелых металлов применяли синтезированный алюмосиликатный цеолит состава % масс.: Na – 11,6, Al – 25,8, Si – 24,2, Ca – 38,3, наноразмерный гидроксиапатит (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц $d_{cal} \sim 20$ нм, полученный методом осаждения из раствора, а также механоактивированная смесь цеолита и ГАП в соотношении 1:1 (см. рис. 1). Сильнокислые водные растворы, содержащие катионы металлов никеля в количестве 69 мг/л и хрома в количестве 261 мг/л. Очистку растворов от примесей проводили в воронке с металлическими вкладками, между которыми была помещена навеска цеолита. Навеску сорбента массой 5 г. заливали раствором объемом 50 мл

(опыт 1). Фильтрование проводили при температуре 25°С, атмосферном давлении до полного просачивания раствора через фильтр. Раствор отбирали на анализ и определяли содержание примесей. Далее эту же навеску заливали еще 50 мл раствора (опыт 2). Навеску сушили, раствор отбирали для определения содержания примесей. Эффективность сорбции оценивали по изменению содержания примесей в исходном и отфильтрованном растворе титриметрическим способом, а также по изменению *pH* раствора.

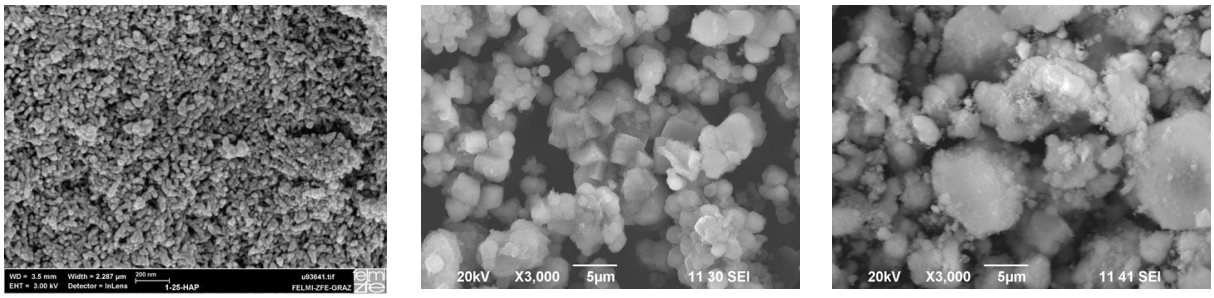
Полученные продукты взаимодействия исследовались различными физико-химическими методами:

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700);

– исследование морфологии – сканирующая электронная микроскопия на микроскопе Tescan Vega Compact (коэффициент увеличения от ×2 до ×1000000);

– подтверждение соответствия состава образцов заданной стехиометрии – энергодисперсионный рентгеновский анализ с использованием анализатора EX-23010BU;

– химический количественный анализ растворов - масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000);



а б в

Рис. 1. СЭМ изображение сорбентов; а – наноразмерный гидроксиапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, б – синтетический цеолит, в – механоактивированная смесь цеолита и ГАП.

3. Результаты и обсуждение

В литературе описаны способы сорбции тяжелых металлов посредством природных цеолитов [13], а также гидроксиапатитов [14].

Ранее нами были проведены исследования по изучению сорбционных свойств синтетических цеолитов и ГАП в водных растворах в отношении меди, железа и цинка [15, 16].

В продолжении работы были проведены исследования сорбционных свойств синтетических цеолитов, ГАП и механоактивированной смеси ГАП-цеолит (см. рис. 1) в кислых растворах в отношении Cr^{3+} и Ni^{2+}.

Химический состав растворов после сорбции указан в Таблице 1 и Таблице 2. Показано, что все образцы сорбентов имеют высокую сорбционную активность и емкость при сорбции хрома. При проведении сорбции синтетическим цеолитом степень извлечения после опыта 1 достигла 99,84%, при этом в растворе зафиксировано увеличение содержания ионов кальция, алюминия и натрия, а также увеличения значения *pH* с 1,37 до 8,1 (см. Таблицу 3). После опыта 2 степень извлечения составила 99,96%, увеличилось содержание кальция и натрия, а также значение *pH* = 7,91.

Таблица 1. Химический состав растворов после сорбции хрома.

	Элемент, мг/л					Степень извлечения, %
Раствор	Cr^{3+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Na^{+}	P^{5+}	
Исх. раствор	261,4	<0,1	4,4	0,4	1,6	–
Цеолит – опыт 1	0,4	72	100	560	2,4	99,84
Цеолит – опыт 2	0,1	445,5	~10	280	0,5	99,96
ГАП – опыт 1	26,1	556,7	<0,1	2,5	83,5	90,0
ГАП – опыт 2	3,3	961,6	<0,1	8	143,6	98,73
ГАП–цеолит – опыт 1	0,3	257,6	1,4	440	<0,1	99,88
ГАП–цеолит – опыт 2	<0,1	621,1	<0,03	95	<0,1	99,96

Таблица 2. Химический состав растворов после сорбции никеля.

	Элемент, мг/л					Степень извлечения, %
Раствор	Ni^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Na^{+}	P^{5+}	
Исх. раствор	69,4	<0,1	3,3	0,5	2,8	-
Цеолит – опыт 1	57,6	259,9	90,8	378,7	7,7	17,0
Цеолит – опыт 2	44,9	681,2	82,9	551,7	8,8	35,3
ГАП – опыт 1	57,7	1294	15	3,5	54,1	16,85
ГАП – опыт 2	65	670,5	0,1	2,2	463,7	6,34
ГАП–цеолит – опыт 1	25,1	905,8	0,6	458,7	8,8	63,83
ГАП–цеолит – опыт 2	42,9	846,3	<0,1	186,6	13,2	38,18

Сорбция хрома с использованием ГАП после опыта 1 характеризуется повышением содержания в растворе кальция и фосфора, степень извлечения 90%, при этом значение *pH* изменилось с 1,37 до 3,31. После опыта 2 значительно увеличилось содержание в растворе кальция и фосфора, степень извлечения достигла 98,73%, а значение *pH* = 4,22. Сложносоставный сорбент ГАП-цеолит позволил получить растворы после сорбции с содержанием хрома менее 0,1мг/г, что соответствует степени извлечения 99,96%. После опыта 1 в растворе также сильно повышается содержание кальция и натрия, при этом значение *pH* = 8,03, а после опыта 2 значительно увеличивается содержание кальция при незначительном увеличении натрия, при этом фосфор в растворе практически отсутствует,

значение $pH = 7{,}46$.

При контакте сорбента с сильнокислым раствором происходит взаимодействие, при котором часть кальция и натрия из цеолита переходят в раствор, происходит нейтрализация раствора и повышение pH , при этом снижение содержания хрома в растворе может говорить об ионообменном характере процесса сорбции хрома.

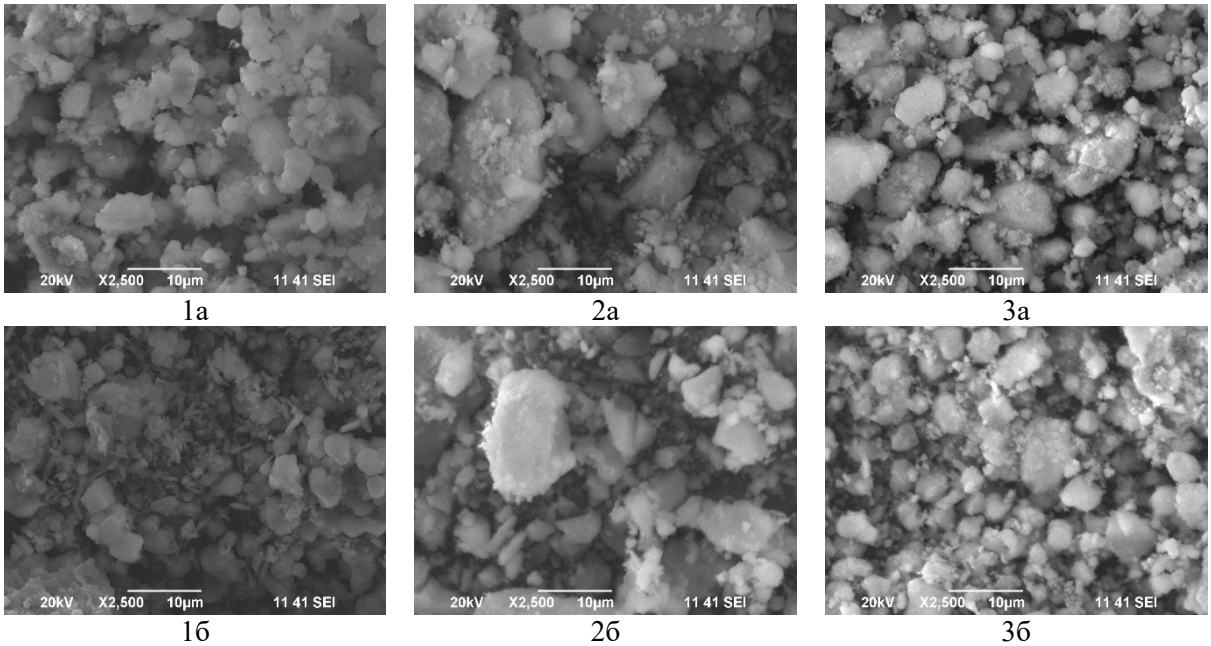
При сорбции никеля из сильнокислого раствора $pH = 0{,}85$ (см. Таблицу 4) лучшие показатели сорбции показал сорбент ГАП-цеолит со степенью извлечения 63,83%. Что касается моносорбентов синтетического цеолита и ГАП, то они показали низкие показатели сорбции со степенью извлечения 35,3% и 16,85% соответственно.

Таблица 3. Изменение *pH* растворов после сорбции хрома.

	Цеолит	ГАП	ГАП-цеолит
исх. раствор	1,37	1,37	1,37
опыт 1	8,1	3,31	8,03
опыт 2	7,91	4,22	7,46

Таблица 4. Изменение *pH* растворов после сорбции никеля.

	Цеолит	ГАП	ГАП-цеолит
исх. раствор	0,85	0,85	0,85
опыт 1	1,26	1,36	7,62
опыт 2	1,8	1,0	5,62



1а 2а 3а

1б 2б 3б

Рис. 2. СЭМ изображение сорбентов после сорбции. 1 – синтетический цеолит, 2 –наноразмерный гидроксиапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 3 – механоактивированная смесь цеолита и ГАП; а – после сорбции хрома, б – после сорбции никеля. Увеличение ×2500 раз.

Особенности ионообменных свойств цеолитов связаны со строением

их кристаллической решетки и распределением обменных катионов по различным возможным позициям в каналах или полостях разнообразных кристаллических структур, при этом, при совместном использовании ГАП-цеолит в качестве сорбента наблюдается синергетический эффект(повышается степень извлечения и емкость сорбента), природу которого предстоит еще выяснить авторам.

4. Заключение

Селективность по отношению к отдельным катионам, которую проявляют цеолиты, не укладывается в рамки закономерностей, установленных для других неорганических и органических ионообменников. Специфических характер ионообменных процессов на цеолитах (селективность по отношению к отдельным катионам, наличие ситового эффекта) обусловлен особенностями их кристаллической структуры. Проведенные исследования по изучению сорбционных свойств синтетического цеолита, ГАП и комплексного сорбента $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ −цеолит позволяют рекомендовать их как сорбенты широкого спектра применения, а в частности для очистки водных растворов от примесей хрома.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».

Библиографический список:

1. **Тимофеев, К.Л.** Сорбционная очистка никелевых растворов от металлов-примесей / К.Л. Тимофеев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 157-165. DOI: 10.14529/met160123.
2. **Линников, О.Д**. Очистка растворов от ионов никеля при использовании в качестве коагулянта хлорида железа(III) / О.Д. Линников, И.В. Родина // Российский химический журнал. – 2021. – Т. 65. – №2. – С. 83-89. DOI: 10.6060/rcj.2021652.7.
3. **Bora, A.J.** Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH / A.J. Bora, R.K. Dutta // Journal of Water Process Engineering. – 2019. – V. 31. –Art. № 100839. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100839.
4. **Ye, Q.** Removal of heavy metals from wastewater using biochars: adsorption and mechanisms / Q. Ye, Q. Li, X. Li // Enviromental Pollutants and Bioavailability. – 2022. – V. 34. – I. 1. – P. 385-394. DOI: 10.1080/26395940.2022.2120542.
5. **Kobya, M.** Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies / M.Kobya // Bioresource Technology. – 2004. – V. 91. – I. 3. – P. 317-321. DOI: 12.1016/j.biortech.2003.07.001.
6. **Al-Shannag, M.** Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance / M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem et al. // Chemical Engineering Journal. – 2015. –V. 260. – P. 749-756. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.035.
7. **Dermentzis, K.** Nickel removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes / K. Dermentzis, E. Valsamidou, A. Lazaridou, N. Kokkinos // Journal of Engineering Science and Technology Review. – 2011. –V. 4. – I. 2. –P. 188-192. DOI: 10.25103/JESTR.042.12.
8. **Kim, T.** Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes / T. Kim, T-K. Kim, K-D. Zoh // Journal of Water Process Engineering. – 2020. –V. 33. – Art. № 101109. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.101109.
9. **Narayanan, N.V.** Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal

of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation / N.V. Narayanan, M. Ganesan // Journal of Hazardous Materials. – 2009. –V. 161. – I. 1. – P. 575-580. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.113.
10. **Ait Ouaissa, Y.** Removal of Cr (VI) from model solutions by a combined electrocoagulation sorption process/ Y. Ait Ouaissa, M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili // Chemical Engineering and Technology. – 2013. –V. 36. – I. 1. – P. 147-155. DOI: 10.1002/ceat.201200375.
11. **Mutongo, F.** Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent / F. Mutongo, O. Kuipa, PK. Kuipa // Bioinorganic Chemistry and Applications. –2014. –V. 2014. – I. 1. –7 p. DOI: 10.1155/2014/973153.
12. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
13. **Velarde,** L. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: a review/ L. Velarde, M.S. Nabavi, E. Escalera et al. // Chemosphere. – 2023. –V. 328. – Art. № 138508. – 16 p. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138508.
14. **Ain, Q.U.** Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efcient adsorption of Pb (II), Cd (II), and crystal violet from aqueous solution/ QU. Ain, H. Zhang, M. Yaseen et al. // Journal of Cleaner Production. –2020. –V. 247. – Art. № 119088. – 52 p. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119088.
15. **Бибанаева, С.А.** Сорбция тяжелых металлов из водных растворов синтетическими цеолитами / С.А. Бибанаева, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 924-929. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924.
16. **Бибанаева, С.А.** Синтез и исследование функциональных характеристик композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов / С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С.913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.

References:

1. Timofeev K.L., Krayukhin S.A., Mal'tsev G.I. Sorbtsionnaya ochistka nikelevykh rastvorov ot metallov-primesej [Sorption purification of nickel solutions of metal impurities], *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Metallurgiya»* [*South Ural State University Bulletin. Series «Metallurgy»]*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 157-165. DOI: 10.14529/met160123. (In Russian).
2. Linnikov O.D., Rodina I.V. Ochistka rastvorov ot ionov nikelya pri ispol'zovanii v kachestve koagulyanta khlorida zheleza(III) [Purification of solutions from nickel ions using iron(III) chloride as a coagulant], *Rossijskij khimicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2021, vol. 65, no.2, pp. 83-89. DOI: 10.6060/rcj.2021652.7. (In Russian).
3. Bora A.J., Dutta R.K. Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH, *Journal of Water Process Engineering*, 2019, vol. 31, art. no. 100839, 9 p. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100839.
4. Ye Q., Li Q., Li X. Removal of heavy metals from wastewater using biochars: adsorption and mechanisms, *Enviromental Pollutants and Bioavailability*, 2022, vol. 34, issue 1, pp. 385-394. DOI: 10.1080/26395940.2022.2120542.
5. Kobya M. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 2004, vol. 91, issue. 3, pp. 317-321. DOI: 10.1016/j.biortech.2003.07.001.
6. Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhem K. et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance, *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 260, pp. 749-756. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.035.
7. Dermentzis K., Valsamidou E., Lazaridou A., Kokkinos N. Nickel removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes, *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 2011, vol. 4, issue. 2, pp. 188-192. DOI: 10.25103/JESTR.042.12.
8. Kim T., Kim T-K., Zoh K-D. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes, *Journal of Water Process Engineering*, 2020, vol. 33, art. no.101109, 9 p. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.101109.
9. Narayanan N.V., Ganesan M. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, issue 1, pp. 575-580. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.113.
10. Ait Ouaissa Y., Chabani M., Amrane A., Bensmaili A. Removal of Cr (VI) from model solutions by a combined electrocoagulation sorption process, *Chemical Engineering & Technology*, 2013, vol. 36, issue 1, pp. 147-155. DOI: 10.1002/ceat.201200375.

11. Mutongo F., Kuipa O., Kuipa PK. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, vol. 2014, issue 1, 7 p. DOI: 10.1155/2014/973153.
12. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
13. Velarde L., Nabavi M.S., Escalera E. et al. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: a review, *Chemosphere*, 2023, vol. 328, art. no. 138508, 16 p. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138508.
14. Ain Q.U., Zhang H., Yaseen M. et al. Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efcient adsorption of Pb (II), Cd (II), and crystal violet from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 247, art. no. 119088, 52 p. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.119088.
15. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M. Sorbtsiya tyazhelykh metallov iz vodnykh rastvorov sinteticheskimi tseolitami [Sorption of heavy metals from aqueous solutions with synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue.15, pp. 924-929. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924. (In Russian).
16. Bibanaeva S.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Sintez i issledovanie funktsional'nykh kharakteristik kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita i sinteticheskikh tseolitov [Synthesis and investigation of functional characteristics of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue.15, pp.913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913. (In Russian).

Short Communication

Sorption purification of solutions with synthetic zeolites

S.A. Bibanaeva, V.M. Skachkov, N.A. Sabirzyanov

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.584

Abstract: The work is devoted to studying the possibility of using synthetic zeolites (nanodispersed hydroxyapatite and mechanically activated hydroxyapatite-zeolite mixture in a ratio of 1:1) as sorbents of chromium and nickel ions from the acidic aqueous solutions. The chemical qualitative and quantitative composition, morphology of the initial reagents and the obtained solutions were studied. It was found that the synthetic zeolite and the hydroxyapatite-zeolite mixture exhibit high sorption activity and sorption capacity with respect to chromium ions (the extraction degree of 99,96%), while nanodispersed hydroxyapatite allows obtaining the extraction degree of 98,73. As for the sorption of nickel from a solution, it was shown that the maximum extraction degree is achieved using the hydroxyapatite-zeolite sorbent (63,83%). The conducted studies allow us to recommend the obtained samples for use as sorbents for cleaning industrial waste solutions from toxic impurities, as well as for further studies with the aim of introducing it not only for the extraction of various ions from aqueous solutions, but also for use in various industries.

Keywords: purification, synthetic zeolite, hydroxyapatite, sorption, heavy metals, aluminosilicate, nickel, chromium.

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Vladimir M. Skachkov – Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Nail A. Sabirzyanov – D. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 25.09.2024; принята/accepted 29.09.2024.

УДК 621.892 *Оригинальная статья*

О природе аномально высокого значения предела текучести наноструктурированной магнитной жидкости

А.Н. Болотов, О.О. Новикова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, Россия, Тверь, наб. А. Никитина, 22
alnikbltov@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.592

Аннотация. На основе магнитных жидкостей реализованы новые эффективные технические устройства, такие как магнитожидкостные подшипники, уплотнения, демпферы. Магнитовязкий эффект может не только улучшить свойства магнитожидкостных узлов, но значительно усложнить их эксплуатацию после продолжительной остановки. Имеется в виду так называемый «стоп-эффект», который возникает из-за аномально высокого предельного напряжения сдвига в структурированной жидкости. Показано, что, опираясь на существующие представления о тиксотропных свойствах магнитной жидкости, не представляется возможным убедительно объяснить опытное значение предела текучести. Оценочные расчеты по известным формулам, полученным для цепочечной модели, дают существенно заниженное значение предела текучести реальной магнитной жидкости. Предложена гипотеза, согласно которой в процессе структурообразования в магнитных жидкостей происходит изменение реологических свойств несущей среды под действием сжимающих напряжений, создаваемых сеткой из дисперсных частиц. Эксперименты подтвердили увеличение плотности магнитной жидкости, находящейся в магнитном поле под влиянием таких напряжений. Можно предположить, что высокое значение предела текучести объясняется наличием собственного предела текучести дисперсионной среды, находящейся в квазитвердом состоянии.

Ключевые слова: магнитная жидкость, предел текучести, дисперсные частицы, магнитное взаимодействие, цепочечная модель.

1. Введение

Одной из основных особенностей магнитных жидкостей (МЖ) является их способность изменять свои реологические свойства под действием внешнего магнитного поля. Первоначально в теории магнитовязкого эффекта в МЖ [1, 2] рассматривали предельно разбавленные дисперсии, в которых взаимодействием между частицами пренебрегали. Максимальный рост вязкости МЖ под действием поля, предсказываемый этими моделями, не превышает нескольких процентов. Между тем, эксперименты, выполненные в последние годы, показали, что многие магнитные жидкости проявляют сильный магнитовязкий эффект. Рост их вязкости под действием поля достигает несколько десятичных порядков [3, 4]. Особо сильный магнитовязкий эффект наблюдается при ориентации поля вдоль направления градиента скорости течения МЖ. Исследования показали, что такие сильные магнитовязкие эффекты могут быть связаны с присутствием больших агрегатов феррочастиц, объединенных силами магнитного взаимодействия [4-6]. Известно два

© А.Н. Болотов, О.О. Новикова, 2024

типа агрегатов, формирующихся в МЖ: в виде линейных цепочек и капель, образованных большим числом феррочастиц [5-8]. Однозначного ответа на вопрос об условиях формирования цепочечных или капельных агрегатов в настоящее время нет. Вместе с тем анализ показывает, что сильные магнитореологические эффекты могут вызывать агрегаты обоих типов [8].

Проявление магнитовязкого эффекта в магнитожидкостных узлах триботехнического назначения приводит к очень высокому моменту трения при страгивании («стоп-эффект» [9]) и поэтому негативно влияет на их работу и ограничивает область применения. Например, по этой причине снижается точность прецизионных измерительных приборов, повышается неустойчивость движения космических и других объектов, возникает необходимость использования высокомоментных приводных электродвигателей. Очевидно, что аномально большое статическое трение является результатом магнитоактивированных процессов структурообразования в МЖ, но механизм этого процесса остается не понятным в деталях [1-2, 9]. Известные способы снижения трения сводятся к предварительному разрушению структуры в МЖ с помощью вибрации или повышенной температуры, но их реализация не всегда возможна из-за усложнения конструкции узлов и необходимости подвода энергии.

Методические аспекты экспериментальных исследований и установленные опытным путем закономерности реологии МЖ в сильно структурированном состоянии рассмотрены нами в работе [10]

Цель настоящего этапа исследований сводилась к установлению механизма внутреннего трения в магнитной жидкости, находящейся в высокоструктурированном состоянии.

2. Анализ природы высокой прочности структурной сетки в магнитной жидкости

Магнитная жидкость относится к лиофобным дисперсным системам, которые седиментационно и агрегативно устойчивы в отсутствии магнитных полей [11]. Коллоидная устойчивость системы достигается путем создания структурно-механического барьера, препятствующего сближению частиц до расстояния, соответствующего глубокому минимуму потенциальной энергии их взаимодействия. Этот фактор обусловлен особой ориентированной структурой адсорбционно-сольватных слоев, образованных на поверхности частиц дисперсной фазы.

Электромагнитные силы, нарушающие коллоидную стабильность МЖ, вызваны молекулярным и магнитостатическим взаимодействием частиц дисперсной фазы, а также молекулярным взаимодействием концевых метильных групп адсорбированных молекул. В случае отсутствия внешнего магнитного поля магнитостатическая энергия

взаимодействия частиц равна:

$$U_m = -\frac{\mu_0 m^4}{12\pi r^3 kT}, \quad (1)$$

где m – магнитный момент частиц, r – расстояние между частицами, μ_0 – магнитная постоянная, k – постоянная Больцмана. Величина магнитостатической энергии, определенная по формуле (1), значительно меньше энергии теплового движения. Расчеты показывают, что лиофобная коллоидная система сохраняет устойчивость до тех пор, пока энергия притяжения не превышает энергию коагуляции, равную $\sim 10kT$. Значит, в коллоидно стабильных МЖ без воздействия магнитного поля энергия межчастичного притяжения U_m меньше энергии коагуляции $U_m < 10kT$.

В сильном магнитном поле магнитные моменты частиц направлены вдоль поля, и энергия их взаимодействия равна:

$$U_m = -\frac{\mu_0 m^2}{2\pi r^3}. \quad (2)$$

С учетом толщины адсорбционно-сольватного слоя, равного ~2 нм для частиц магнетита с диаметром меньше 10 нм, энергия магнитостатического взаимодействия не превышает критическое значение, и образование агрегатов не должно наблюдаться. Однако анализ дисперсного состава реальных МЖ показывает статистический разброс частиц по размерам и закономерное присутствие частиц с диаметром более 10 нм. Межчастичные связи, образованные с участием крупных частиц, не могут быть разрушены тепловым движением частиц.

Седиментационная устойчивость МЖ нарушается в том случае, если во внешнем магнитном поле $\mu_0 mH >> kT$. Для многих технических устройств с МЖ характерны высоконеоднородные поля с индукцией до 1 Тл. В таких полях даже жидкости с размерами частиц в несколько нанометров (для которых еще сохраняются физические условия высокой намагниченности) будут содиментационно неустойчивы.

Таким образом, под воздействием достаточно больших магнитных полей в МЖ должны протекать процессы коагуляции. Последствием коагуляции может быть либо расслоение коллоидной системы с образованием осадка из магнитных частиц, либо образование тиксотропной (связано дисперсной) системы, в которой агрегирование частиц приводит к образованию сплошной пространственной сетки.

Практическое значение имеют только МЖ, способные образовывать пространственные тиксотропные структуры. Для таких жидкостей и получены вышеприведённые экспериментальные результаты. Заметим, что в средних полях устойчивой может быть МЖ, содержание дисперсной фазы, в которой менее 1 % и это недостаточно для образования

пространственной структуры. Однако намагниченность J_s таких МЖ слишком низкая: $J_s \approx 1 \div 5$ кА/м.

Наиболее простой моделью структурированной МЖ, получившей благодаря этому распространение, является модель, согласно которой структура образована цепочками из дисперсных частиц, расположенных вдоль силовых линий магнитного поля. Предполагая, что основной вклад в межчастичное взаимодействие вносят магнитные силы, можно получить [12] выражение для расчёта предельного напряжения сдвига для МЖ, находящейся в однородном магнитном поле:

$$\tau_s \approx \frac{2\mu_0 J_s^2}{\pi^2}. \qquad (3)$$

Однако экспериментальные значения τ_s при воздействии на МЖ неоднородного магнитного поля получаются более чем на порядок выше расчётных. Так, расчёт по приведенной формуле (3) для исследованной МЖ дает значение τ_s, заниженное в 40÷60 раз по сравнению с экспериментальными величинами τ_s [10]. По смыслу предельное напряжение сдвига для МЖ τ_s соответствует критическому значению напряжения τ_k, при котором равновесная скорость скольжения образца начинает нелинейно возрастать в результате разрушения структуры ($\tau_s \approx \tau_k$). Критическое напряжение имеет более ясный физический смысл и определяется однозначно [10].

Полученное отклонение можно объяснить перераспределением концентрации частиц в неоднородном поле. Проведенные исследования по изменению концентрации частиц в полях с градиентом $2 \cdot 10^7$ А/м^2 показали ее увеличение в 1,3÷1,4 раза. Это не изменяет существенно величину τ_s.

Другое объяснение может состоять в том, что при расчёте необходимо учитывать межмолекулярные силы, но они малы по сравнению с магнитными силами, даже когда во внешнем поле среднее расстояние между частицами уменьшается. В противном случае осадок, полученный после коагуляции седиментационно неустойчивой МЖ, должен иметь высокое значение предельного напряжения сдвига за счет увеличения молекулярных, да и магнитных сил. Эксперименты показали, что в этом случае τ_s в несколько раз ниже, чем у тиксотропной МЖ, содержащей такое же количество дисперсной фазы. Остается непонятным, какими причинами объясняется высокое значение напряжения разрушения тиксотропной структуры МЖ.

В связи с рассмотрением существующих представлений о структуре и свойствах тиксотропного состояния МЖ возникает и другой вопрос. Какие факторы стабилизации препятствуют уплотнению цепочек частиц в

неоднородном поле? На каждую дисперсную частицу, например, в магнитожидкостном уплотнении, действует магнитная сила порядка 10^{-17} Н, направленная по градиенту магнитного поля. Результирующая сила, действующая в этом направлении на частицу, может превосходить ее на $5 \div 7$ порядков в результате аддитивного наложения сил со стороны других частиц и расположенных в меньшем по величине магнитном поле. Энтропийный фактор не может играть определяющей роли, поскольку энергия магнитного взаимодействия, равная $10^{-19} \div 10^{-20}$ Дж, в $10 \div 100$ раз превышает тепловую энергию. Сближению цепочек могут препятствовать магнитные силы отталкивания между ними и стерические силы взаимодействия адсорбционно-сольватных оболочек. Первые силы обусловлены взаимодействием параллельных диполей и убывают по мере уплотнения частиц в цепочках. Стерические силы существенны только на расстояниях между частицами порядка нескольких нанометров. Анализ баланса сил показывает, что расстояние между частицами должно быть меньше среднестатистического расстояния между частицами вне поля. Значит, в магнитном поле в результате уплотнения цепочек следует ожидать отделение дисперсной среды, что противоречит опыту.

Логично предположить, что коагуляция МЖ приводит к образованию более сложной трехмерной структуры в виде сетки частиц дисперсной фазы, узлы которой заняты более крупными частицами, а ячейки сетки заполнены дисперсионной средой. Анизотропия физических свойств структурированной МЖ объясняется тем, что ячейки сетки вытянуты вдоль поля. Один из возможных вариантов такой структуры показан на рис. 1. Магнитный момент межузельных частиц под действием поля узловых частиц может несколько отклоняться от направления внешнего поля.

Приведённая структура, казалось бы, не является коагуляционно устойчивой и должна постепенно сжиматься в область с максимальным полем и вытеснять дисперсную среду из ячеек. Было сделано следующее предположение, что дисперсионная среда не может вытекать из ячеек и поэтому сжатию структурной сетки препятствуют гидростатические силы.

Оценочные расчеты, выполненные для отдельной ячейки эллипсоидальной формы с характерным размером 10^{-6} м, показали, что давление в ней может достигать $0{,}1 \div 1$ МПа только за счет действия магнитных сил.

Упрощённо структурную сетку из дисперсионных частиц можно представить в виде некоторого элементарного объема, окруженного многослойной эластичной оболочкой. Понятно, что давление в элементарном объеме равно сумме давлений, создаваемых всеми оболочками. По аналогии давление в ячейках структурной сетки МЖ

должно возрастать по мере приближения к области с максимальным полем и может значительно превосходить (на несколько порядков, исходя из размеров ячеек) давление в изолированной ячейке.

Все вещества в жидком состоянии имеют большой свободный объем (2÷3%), не занятый молекулами, и поэтому при сжатии их плотность меняется, причём на 2÷3 порядка быстрее, чем у твёрдых тел.

3. Дополнительные контрольные исследования

Экспериментальным подтверждением предположения о том, что дисперсная среда находится в состоянии всестороннего сжатия, может служить изменение плотности в процессе структурообразования. Такие измерения были выполнены методом гидростатического взвешивания. Суть метода заключается во взвешивании фиксированного объема МЖ вначале на воздухе, затем в жидкой среде. Относительное изменение плотности вещества ρ и его объема V равны между собой и не зависят от жидкости, в которую помещается исследуемое вещество:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m_1 - m_2}, \qquad (4)$$

где m_1 – показания прибора при взвешивании в воздухе, m_2 и Δm – показания прибора и их изменения при взвешивании в жидкости. Исходя из этого МЖ должна помещаться вместе с источником поля в сосуд, заполненный жидкостью, с которой она не смешивается, и в процессе структурообразования необходимо производить ее гидростатическое взвешивание.

Изучаемая МЖ взвешивалась гидростатическим методом в обезгаженной воде, которую специально насыщали компонентами этой МЖ. Поле создавалось магнитом из сплава железо - бор с остаточной магнитной индукцией около 1,2 Тл (индукция около поверхности отдельного магнита около 0,5 Тл). Измерения производились на аналитических весах, выполненных из немагнитных материалов. Абсолютная ошибка взвешивания 0,1 мг.

Предварительные опыты выявили две причины возможных существенных ошибок эксперимента. Во-первых, образование и закрепление пузырьков воздуха на поверхности взвешиваемых тел после погружения в жидкость, а также в объеме МЖ. Влияние этого фактора устранялось путем строгого контроля условий проведения опытов. Во-вторых, обнаружилось увеличение плотности МЖ в результате слабого взаимодействия с водой (приблизительно на 1 мг/см^2). Изменения протекали интенсивно только в первые несколько часов и затрагивали тонкий поверхностный слой. Исходя из этого МЖ помещалась в сосуд с удлиненным горлышком малого сечения и перед измерениями

выдерживалась в течение нескольких суток в воде. Выбранная форма сосуда с МЖ способствовала уменьшению влияния эффекта взаимодействия МЖ с водой, а также исключала существенное изменение поверхности МЖ при включении магнитного поля.

Результаты экспериментов показали, что в процессе образования коллоидной структуры в МЖ в магнитном поле происходит изменение ее плотности (см. рис. 2). Ход кривой вполне отвечает динамике процесса структурообразования. После снятия магнитного поля плотность МЖ постепенно стремится к исходной плотности.

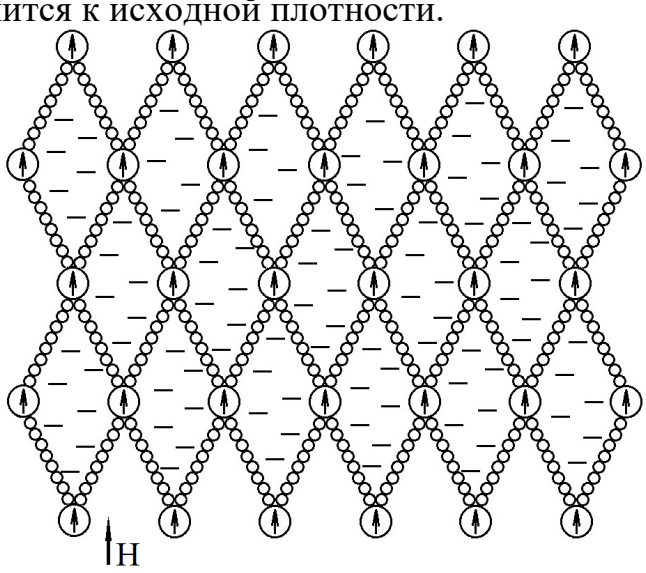


Рис. 1. Идеализированный вариант коллоидной структуры магнитной жидкости в магнитном поле.

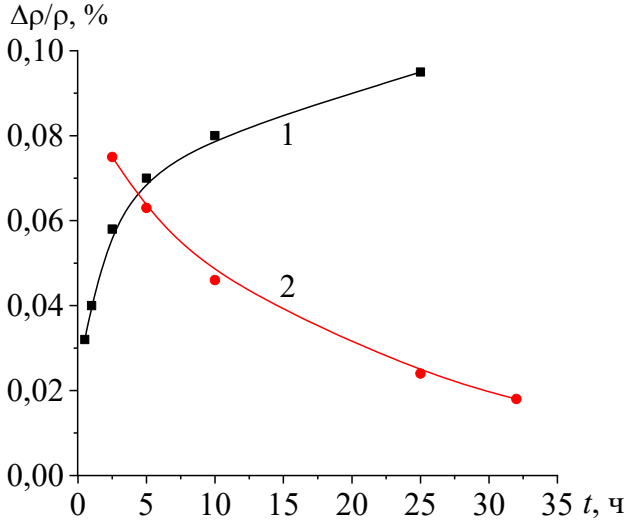


Рис. 2. Изменение плотности магнитной жидкости в процессе структурообразования при включении (1) и после выключения (2) магнитного поля.

Априорно можно объяснить полученные результаты деформацией и взаимопроникновением адсорбционно-сольватных оболочек дисперсных частиц. Тогда следовало бы ожидать еще большего эффекта для седиментационно неустойчивой МЖ. Однако исследования, выполненные

с неустойчивой МЖ, вообще не показали надежного изменения плотности. Этого следовало ожидать, если учесть, что упругость адсорбированных слоев сравнима с упругостью твёрдых тел [12].

Рассмотрим, не противоречит ли возможность сильного сжатия дисперсной среды закону сохранения энергии. Увеличение упругой энергии дисперсионной среды происходит за счет убыли потенциальной энергии магнитостатического взаимодействия частиц. Упругая энергия, запасенная дисперсионной средой, определяется следующим образом:

$$W_e = \frac{\beta \Delta V^2}{2V}. \quad (5)$$

где β – коэффициент объемного сжатия. Магнитостатическая энергия намагниченной до насыщения МЖ равна:

$$W_m = \mu_0 J_s^2 V. \quad (6)$$

Необходимо, чтобы выполнялось неравенство:

$$\mu_0 J_s^2 \Delta V > \frac{\beta \Delta V^2}{2V}. \quad (7)$$

Например, для исследуемой МЖ модуль сжатия $\beta \approx 10^9$ Н/м^2, $J_s = 3 \cdot 10^4$ А/м при напряжённости поля $H = 2 \cdot 10^5$ А/м и $V = 5 \cdot 10^{-6}$ м изменение объема $\Delta V = 5 \cdot 10^{-9}$ м^3. Оценочные расчёты с приведенными исходными данными по формулам (5) и (6) показывают, что магнитостатическая энергия превышает упругую, неравенство (7) выполняется, и значит, процесс сжатия энергетически возможен.

Таким образом, все приведённые данные позволяют с большой вероятностью утверждать, что дисперсионная среда в структурированной МЖ находится в состоянии всестороннего сжатия. Появляющиеся в результате этого упругие силы выступают в роли одного из составных факторов стабилизации структуры МЖ. В рамках цепочечной модели коллоидной структуры МЖ невозможно объяснить существенное сжатие дисперсионной среды, т. к. давление в межцепочечном объеме не превышает 10^4 Па.

На основании сделанных выводов предоставляется возможным высказать предположение (гипотезу) о причине высокого значения напряжения разрушения структуры МЖ. Из приведённых экспериментальных данных следует, что среднее давление в дисперсионной среде ≈ 10 МПа. В неоднородных полях наибольшее давление достигается в области, где поле максимально. Исходя из закона сохранения энергии, давление в околозубцовой зоне магнитопровода может превышать 100 МПа. Для таких давлений происходит переход жидкости в квазитвердое состояние или даже ее стеклование и жидкость приобретает неньютоновские свойства. В работе [13] показано, что при

давлениях выше давления стеклования вещество имеет отчётливо выраженный предел текучести и сравнительно высокую пластичность. Например, для полифенилового эфира предел текучести при температуре 273 К около 28 МПа и снижается до 15 МПа при 300 К. Поэтому, вполне возможно, что высокое напряжение разрушения структуры объясняется радикальным изменением реологических свойств дисперсионной среды, т. е. наличием у сжатой жидкости собственного предела текучести.

В работе [10] показано, что при повышении температуры резко снижается критическое значение напряжения сдвига. Такую зависимость затруднительно объяснить температурным изменением магнитных или молекулярных сил взаимодействия частиц. В рассматриваемом диапазоне температур магнитные силы зависят от температуры приблизительно линейно, а молекулярные еще слабее [14]. В тоже время зависимость реологических свойств сжатой жидкости от температуры близка к экспоненциальной. Поэтому полученные данные [10] косвенно подтверждают существенную роль сжатой дисперсионной среды в формировании критического напряжения сдвига.

Таким образом, гипотеза о наличии у дисперсионной среды МЖ собственных неньютоновских свойств имеет достаточно убедительное косвенное подтверждение.

4. Заключение

Выполнены экспериментальные исследования реологических свойств магнитной жидкости в сильно неоднородных магнитных полях. После завершения процесса структурирования МЖ в магнитном поле она приобретает ярко выраженные неньютоновские свойства. Предел текучести структурированной МЖ имеет аномально высокое значение. К разрушению структуры приводят сдвиговые деформации в МЖ. Опираясь на существующие представления о тиксотропных свойствах МЖ не представляется возможным объяснить опытное значение предела текучести. Оценочные расчеты по известным формулам, полученным для цепочечной модели МЖ дают существенно заниженное значение предела текучести реальной МЖ. Предложена гипотеза, согласно которой в процессе структурообразования в МЖ происходит изменение реологических свойств несущей среды под действием сжимающих напряжений, создаваемых сеткой из дисперсных частиц. Эксперименты подтвердили увеличение плотности МЖ, находящейся в магнитном поле под влиянием таких напряжений. Зная относительное изменение объема МЖ в магнитном поле, была выполнена оценка величины сжимающих напряжений. Полученное значение напряжений соответствует нижнему уровню напряжений, при которых жидкость переходит в квазитвердое

состояние и сжатое вещество приобретает неньютоновские свойства. Именно наличием у дисперсионной среды собственного предела текучести можно объяснить аномальное интегральное значение предела текучести МЖ.

Библиографический список:

1. **Фертман, В.Е.** Магнитные жидкости: справочное пособие / В.Е. Фертман. – Минск: Вышэйшая школа. 1988. – 184 с.
2. **Берковский, Б.М.** Магнитные жидкости / Б.М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.С. Краков. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
3. **Odenbach, S.** Magnetoviscous effects in ferrofluids / S. Odenbach, S. Thurm // In series: Lecture Notes in Physics. – Springer: Berlin, Heidelberg, 2002. – V. 594. – P. 185-201. DOI: 10.1007/3-540-45646-5_10.
4. **Pop, L.M.** Investigation of the microscopic reason for the magnetoviscous effect in ferrofluids studied by small angle neutron scattering / L. M. Pop, S. Odenbach // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18. – № 38. – P. 2785-2802. DOI: 10.1088/0953-8984/18/38/S17.
5. **Odenbach, S.** Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids / S. Odenbach // In series: Lecture Notes in Physics. – Springer: Berlin, Heidelberg, 2009. – V. 763. – X, 430 p. DOI: 10.1007/978-3-540-85387-9.
6. **Zubarev, A.Yu.** Rheological properties of ferrofluids with microstructures / A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18. – № 38. – P. S2771-S2784. DOI: 10.1088/0953-8984/18/38/S16.
7. **Pop, L.M.** Microstructure and rheology of ferrofluids/ L.M. Pop, S. Odenbach, A. Wiedenmann, N. Matoussevitch // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V. 289. – P. 303-306. DOI:10.1016/j.jmmm.2004.11.086.
8. **Richardi, J.** Low density mesostructures of confined dipolar particles in an external field / J. Richardi, J.J. Weis // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – V. 135. – I. 12. – P. 124502-1124502-10. DOI: 10.1063/1.3638048.
9. **Тюкавин, Р.Н.** Магнитожидкостные герметизаторы для космической техники / Р.Н. Тюкавин, А.В. Марковин, С.В. Рулёв и др. – Режим доступа: www.url: https://magneticliquid.narod.ru/autority/023.htm. – 15.02.2023.
10. **Болотов, А.Н.** Экспериментальное изучение текучести наноструктурированной магнитной жидкости в сильном магнитном поле / А.Н. Болотов, О.О. Новикова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 692-700. DOI 10.26456/pcascnn/2023.15.692.
11. **Щукин, Е.Д.** Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
12. **Ахматов, А.С.** Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
13. **Alsaad, M.** Glass transitions in lubricants: its relation to elastohydrodynamic lubrication (EHD) / M. Alsaad, S. Bair, D. M. Sanborn, W. O. Winer // Journal of Lubrication Technology. – 1978. – V. 100. – I. 3. – P. 404-416. DOI: 10.1115/1.3453197.
14. **Вонсовский, С.В.** Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

References:

1. Fertman V.E. *Magnitnye zhidkosti: spravochnoe posobie* [Magnetic fluids]. Minsk, Vysshaya shkola Publ., 1988, 184 p. (In Russian).
2. Berkovskij B.M., Medvedev V.F., Krakov M.S. *Magnitnyye zhidkosti* [Magnetic fluids]. Moscow: Khimiya, 1989, 240 p. (In Russian).
3. Odenbach S., Thurm S. Magnetoviscous effects in ferrofluids, *Lecture Notes in Physics.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2002, vol. 594, pp.185-201. DOI: 10.1007/3-540-45646-5_10.
4. Pop L.M. Investigation of the microscopic reason for the magnetoviscous effect in ferrofluids studied by small angle neutron scattering*, Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, vol. 18, no. 38, pp. 2785-2802. DOI: 10.1088/0953-8984/18/38/S17.
5. Odenbach S. Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids, *Lecture Notes in*

Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, vol. 763, X, 430 p. DOI: 10.1007/978-3-540-85387-9.
6. Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu. Rheological properties of ferrofluids with microstructures, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, vol. 18, no. 38, pp. S2771-S2784. DOI: 10.1088/0953-8984/18/38/S16.
7. Pop L.M., Odenbach S., Wiedenmann A., Matoussevitch N. Microstructure and rheology of ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 2005, vol. 289, pp. 303-306. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.11.086.
8. Richardi J., Weis J.J. Low density mesostructures of confined dipolar particles in an external field, *The Journal of Chemical Physics,* 2011, vol. 135, issue 12, pp. 124502-1124502-10. DOI: 10.1063/1.3638048.
9. Tyukavin R.N., Markovin A.V., Rulyov S.V. et al. Magnitozhidkostnye germetizatory dlya kosmicheskoj tekhniki [Magnetofluidic sealants for space technology]. Available at: https://magneticliquid.narod.ru/autority/023.htm (accessed 15.02.2023). (In Russian).
10. Bolotov A.N., Novikova O.O. Eksperimental'noye issledovaniye tekuchesti nanostrukturirovannoy magnitnoy zhidkosti v sil'nom magnitnom pole [Experimental study of the fluidity of nanostructured magnetic fluid in a strong magnetic field], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 692-700. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.692. (In Russian).
11. Shchukin Ye.D., Pertsov A.V., Amelina Ye.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004, 445 p. (In Russian).
12. Akhmatov A.S. *Molekulyarnaya fizika granichnogo treniya* [Molecular physics of boundary friction]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1963, 472 p. (In Russian).
13. Alsaad M., Bair S., Sanborn D.M., Winer W.O. Glass transitions in lubricants: its relation to elastohydrodynamic lubrication (EHD), *Journal of Lubrication Technology*, 1978, vol. 100, issue 3, pp. 404-416. DOI: 10.1115/1.3453197.
14. Vonsovskiy S. V. *Magnetizm* [Magnetism]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 1032 p. (In Russian).

Original paper

On the nature of anomalously high value of yield stress of nanostructured magnetic fluid

A.N. Bolotov, O.O. Novikova
Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.592

Abstract: Based on magnetic fluids, new effective technical devices have been implemented, such as magnetic fluid bearings, seals, and dampers. The magnetic-viscous effect inherent in magnetic fluids can not only improve the properties of magnetic fluid units, but significantly complicate their operation after a long stop. This refers to the so-called «stop effect», which occurs due to an abnormally high limiting shear stress in a structured liquid. It is shown that, based on the existing ideas about the thixotropic properties of a magnetic fluid, it is not possible to convincingly explain the experimental value of the yield strength. Estimations according to the known formulas obtained for the chain model give a significantly underestimated value of the yield strength of a real magnetic fluid. A hypothesis is proposed according to which the rheological properties of the carrier medium change in the process of structure formation in the magnetic fluid under the action of compressive stresses created by a network of dispersed particles. Experiments have confirmed an increase in the density of the magnetic fluid in the magnetic field under the influence of such stresses. It can be assumed that high values of the yield strength are due to the presence of the intrinsic yield strength of the dispersion medium, which is in a quasi-solid state.

Keywords: magnetic fluid, yield point, dispersed particles, magnetic interaction, chain model.

Болотов Александр Николаевич – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
Новикова Ольга Олеговна – к.т.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Alexander N. Bolotov – Dr. Sc., Professor, Head of the Applied Physics Department, Tver State Technical University
Olga O. Novikova – Ph. D., Full Docent, Applied Physics Department, Tver State Technical University

Поступила в редакцию/received: 24.03.2024; после рецензирования/revised: 17.04.2024; принята/accepted 20.04.2024.

УДК539.216.2 *Оригинальная статья*

Особенности кинетики лазерной кристаллизации тонких пленок халькогенидных фазоизменяемых материалов GeTe и $Ge_2Sb_2Te_5$

А.А. Бурцев, А.В. Киселев, В.А. Михалевский, В.В. Ионин, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
murrkiss2009@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.603

Аннотация: В работе представлены результаты теоретического анализа кристаллизации тонких пленок фазоизменяемых материалов *GeTe* и $Ge_2Sb_2Te_5$ под действием импульсного лазерного излучения. Изменение фазового состояния и оценка доли кристаллической фазы проводились на основе изменения коэффициента оптического отражения зондирующего излучения от поверхности образца пленки. Для оценки кинетических особенностей фазового превращения под действием лазерного излучения применялся формализм на основе теории Колмогорова – Джонсона – Мэла – Аврами. На основе экспериментальных данных изменения отражения при кристаллизации исследуемых материалов были построены графики и определены постоянные Аврами. Показано, что *GeTe* демонстрирует одноступенчатый процесс кристаллизации, что связано с высокой скоростью зародышеобразования и ростом кристаллитов во всех направлениях. Материал $Ge_2Sb_2Te_5$ отличает двухступенчатый процесс кристаллизации с изменением постоянной Аврами, что связано с влиянием многих факторов, таких как геометрия пленки, особенности напыления и т.д. и объясняется преобладанием высоко стохастичного зародышеобразования.

Ключевые слова: лазерная кристаллизация, фазовые переходы, халькогениды, фазоизменяемые материалы, тонкие пленки, кинетика.

1. Введение

Фазоизменяемые материалы (ФИМ) существуют в двух различных стабильных состояниях – кристаллическом и аморфном, которые демонстрируют совершенно разные физические свойства [1, 2]. Наиболее важной особенностью этого класса материалов является способность многократно и быстро переключаться между этими состояниями путем нагрева [1]. Концепция использования фазовых состояний ФИМ в качестве логических «1» и «0» и переключения между этими состояниями были широко изучены для хранения данных. Используя контраст оптических свойств, на основе ФИМ уже были реализованы коммерчески успешные технологии оптических носителей информации, таких как CD, DVD и Blu-ray диски [3]. Позже на основе переключаемого большого контраста электрического сопротивления были созданы энергонезависимые электронные устройства памяти [4]. Всё больший интерес в последние годы вызывает возможность создания оптических и электронных архитектур для хранения и обработки информации, например

© А.А. Бурцев, А.В. Киселев, В.А. Михалевский, В.В. Ионин, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин, 2024

нейроморфных устройств и систем «вычислений в памяти», что обеспечит эффективность за счет преодоления узкого места в традиционной архитектуре фон Неймана (когда большая часть энергии расходуется из-за необходимости постоянной передачи данных между процессором и модулем памяти) [5, 6].

Наиболее популярными и распространенными являются материалы линии Н. Ямады, представляющие сплавы теллуридов $GeTe-Sb_2Te_3$. Широкое применение нашло тройное соединение $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) благодаря низкой температуре кристаллизации и плавления, что обеспечивает высокую скорость переключения фазы и энергетическую эффективность [7]. Теллурид германия $GeTe$ обладает высокой термической стабильностью, что позволяет рассматривать его как альтернативу GST в областях, где необходима работа при более высоких температурах [8]. Дополнительной возможностью изменить свойства соединений линии $GeTe-Sb_2Te_3$ является их легирование такими элементами, как Se, N, Si и т.д. [9-11].

Необходимо заметить, что в последние годы всё больше внимания привлекают к себе малоисследованные семейства халькогенидов, в частности сульфиды и селениды [12]. Во многом благодаря своим оптическим характеристикам, данные материалы могут рассматриваться в качестве основы для оптических устройств. Тем не менее, пока наиболее зрелыми и технологически отработанными являются устройства на основе тонких пленок теллуридов [13, 14].

Работа посвящена исследованию кристаллизации тонких пленок материалов $GeTe$ и GST под действием импульсного лазерного излучения и анализу кинетики кристаллизации на основе подхода Колмогорова – Джонсона – Мэла – Аврами (КДМА).

2. Техника эксперимента и методы теоретического анализа

Серия образцов тонких пленок (100 нм) $GeTe$ и GST была получена методом вакуумного термического осаждения на подложки из кварцевого стекла (SiO_2). Условия синтеза и свойства образцов тонких пленок приведены в работах [15, 16]. Скорости фазовых переходов в тонких пленках исследовались с помощью регистрации изменения их оптических свойств (коэффициентов пропускания и отражения) в схеме «pump-probe». Регистрации изменения коэффициентов пропускания и поверхностного отражения, связанного с фазовыми переходами в пленках $GeTe$ и GST под действием импульсного лазерного излучения (λ=532 нм, τ=20 нс), осуществлялась на длине волны 1064 нм непрерывного лазера мощностью 10 мВт (probe). Профиль интенсивности воздействующего импульса

(pump) был близок к профилю «top hat», эффективность применения которого была ранее продемонстрирована в работе [16].

Измерение показателя отражения R эффективно при оценке фазового перехода, в частности, по его динамике возможно точно определить долю образовавшейся новой фазы и прогресс кристаллизации [17, 18]. На его основе можно оценить значение параметра χ, характеризующим долю образовавшейся фазы:

$$\chi(t) = \frac{R(t) - R_{am}}{R_{cr} - R_{am}}, \quad (1)$$

где $R(t)$, R_{am}, R_{cr} соответствуют значениям коэффициента отражения, полученному в результате проведённого измерения и его значений для аморфной и кристаллической фаз.

Для анализа кинетических свойств полученные в эксперименте временные зависимости аппроксимируются уравнением Колмогорова – Джонсона – Мэла – Аврами (КДМА) [19-21]:

$$\chi(t) = 1 - \exp[-(kt)^n], \quad (2)$$

где n – показатель степени (постоянная) Аврами, характеризующий природу зародышеобразования (нуклеации) и роста кристалла, k – кинетический коэффициент, зависящий от температуры согласно уравнению Аррениуса:

$$k(T) = \vartheta \exp(-\frac{E_a}{k_B T}), \quad (3)$$

здесь ϑ – частотный коэффициент, E_a – энергия активации процесса фазового перехода, k_B – постоянная Больцмана.

Поскольку значение k постоянно во времени, график зависимости величины $\ln\{-\ln[1-\chi(t)]\}$ от $\ln(t)$ часто аппроксимируют прямой с наклоном n. Теория КДМА применима ко многим реальным превращениям (кристаллизация, переключение сегнетоэлектрика и др.), на основании величины n можно сделать выводы о механизме и особенностях фазового превращения. Показатель Аврами включает в себя информацию о кинетике следующим образом [20]:

$$n = am + b, \quad (4)$$

здесь a, b и m – показатели роста, зародышеобразования и числа пространственных измерений.

Первоначально считалось, что n имеет целочисленное значение от 1 до 4, что отражает характер рассматриваемого фазового перехода. Например, можно сказать, что значение $n = 4(3+1)$ получает вклады от трех измерений роста, а одно представляет постоянную скорость зародышеобразования. Существуют альтернативные деривации, где n имеет другое значение, в том числе дробное. В частности, для многих

процессов даже число m может иметь дробное значение (кристаллизация фрактальных кластеров) [22, 23].

3. Результаты и обсуждение

Ниже приводятся результаты анализа кинетики кристаллизации тонких пленок материалов *GeTe* и *GST* под действием лазерных импульсов. Процесс зарождения и роста кристаллической фазы оценивается по временной динамике показателя отражения [15, 16]. На основе графиков КДМА определяется значение постоянной Аврами.

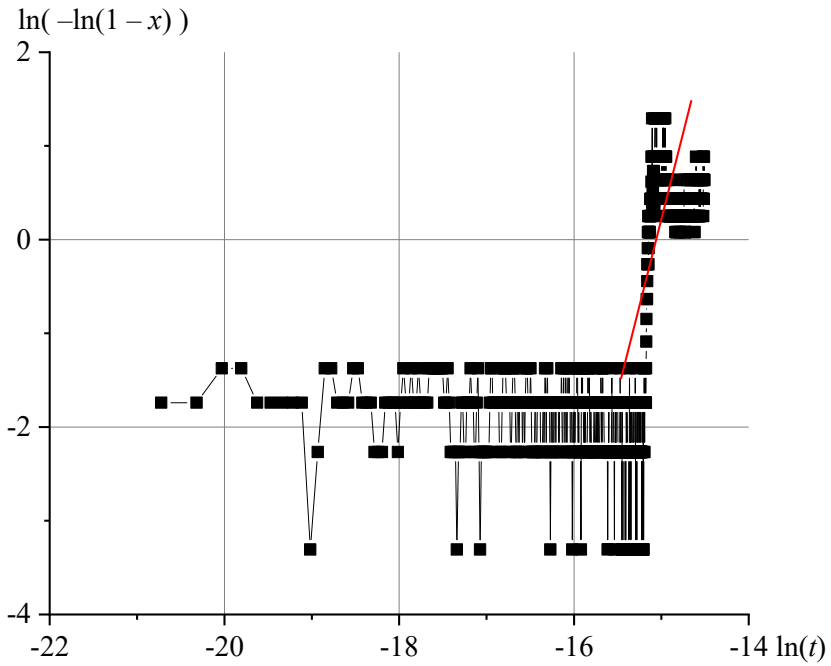


Рис. 1. График КДМА, соответствующий кристаллизации тонкой пленки *GeTe*. Красным цветом выделена линия, аппроксимирующая значение постоянной Аврами.

На основании проведенного расчета и анализа можно сделать заключение, что фазовый переход в пленке *GeTe* носит следующий характер: быстрый рост кристаллической фазы наряду с интенсивным зародышеобразованием (или наличие скрытых центров кристаллизации в пленке в результате напыления). Для теллурида германия характерен одноступенчатый процесс кристаллизации, а значение постоянной Аврами соответствует приведённому в литературе ($n \approx 4$) [24].

Для пленки *GST* более характерным является двухступенчатый процесс с изменением показателя Аврами [18].

Изменение показателя Аврами ($n \approx 1$ на первом этапе, $n \approx 2{,}5$ на втором) может быть связано с тем, что на первом этапе преобладает зародышеобразование, а на втором этапе рост (скорость роста выше скорости зародышеобразования) [25]. Значение $n \approx 2{,}5$ совпадает с

полученным и проанализированном в работе [18], где в качестве объяснения приводятся различные механизмы кристаллизации или роста в горизонтальном и вертикальном направлениях. Изменения наклона на графике КДМА происходят и при изотермических переходах, что также связывают с преобладанием роста или зародышеобразования на разных этапах кристаллизации [26, 27]. В работе [28] высказывается предположение, что изменение постоянной Аврами может быть связано с неидеальной геометрией пленки и соответствующим временем зародышеобразования.

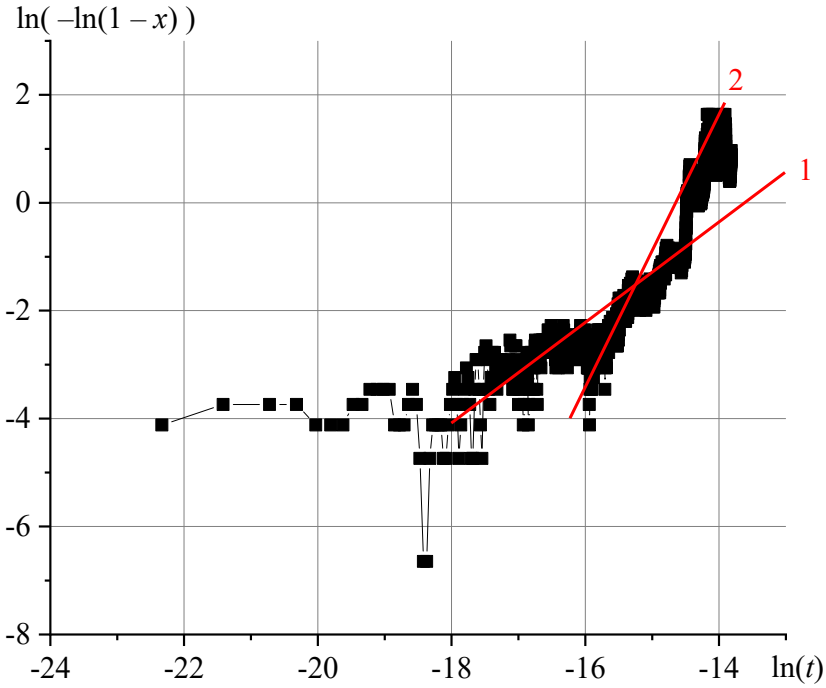


Рис. 2. График КДМА, соответствующий кристаллизации тонкой пленки *GST*. Красным цветом выделены линии, аппроксимирующие значение постоянной Аврами (цифры 1 и 2 соответствуют прямым для двух этапов фазового превращения).

4. Заключение

На основе экспериментальных данных были проанализированы особенности кинетики кристаллизации тонких пленок фазоизменяемых материалов *GeTe* и *GST*. Показано, что эти материалы различаются по кинетическим свойствам, в частности, теллурид германия демонстрирует как высокую скорость роста, так и интенсивное зародышеобразование. В свою очередь сплав *GST* демонстрирует изменение постоянной Аврами, что может быть связано с высокой степени стохастичности при преобладании в кристаллизации зародышеобразования. Поэтому на кристаллизацию пленки могут влиять разные факторы, связанные с геометрией пленки и методами напыления.

Несмотря на развитие теоретических методов расчета и анализа,

быструю качественную оценку особенностей кристаллизации материалов, даже тонких пленок, можно получить, основываясь на формальном подходе Колмогорова – Джонсона – Мэла – Аврами. Он может быть использован для анализа температурных зависимостей скорости фазовых переходов, а также для оценки времени, необходимого для достижения равновесия между различными фазами, что позволит подобрать материал для конкретной технологической задачи.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» в части получения пленок и экспериментального исследования их свойств, а также договора № 075-15-2023-324 в части теоретического анализа фазовых переходов.

Библиографический список:

1. Phase change materials. science and applications / ed. by S. Raoux, M. Wutting. – New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
2. **Kolobov, A.V.** Chalcogenides: metastability and phase change phenomena / A.V. Kolobov, J. Tominaga. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – XVI, 284 p. DOI: 10.1007/978-3-642-28705-3.
3. **Wuttig, M.** Phase-change materials for rewriteable data storage / M. Wuttig, N. Yamada // Nature materials. – 2010. – V. 6. – I. 11. – P. 824-832. DOI: 10.1038/nmat2009.
4. **Sarwat, S.G.** Materials science and engineering of phase change random access memory / S.G. Sarwat // Materials science and technology. – 2017. – V. 33. – I. 16. – P. 1890-1906. DOI: 10.1080/02670836.2017.1341723.
5. **Zhang, W.** Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing/ W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma // Nature Reviews Materials. – 2019. – V. 4. – I. 3. – P. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
6. **Lian, C.** Photonic (computational) memories: tunable nanophotonics for data storage and computing / C. Lian, C. Vagionas, T. Alexoudi et. al. // Nanophotonics. – 2022. – V. 11. – I. 17. – P. 3823-3854. DOI: 10.1515/nanoph-2022-0089.
7. **Guo, P.** A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators / P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha // Applied sciences. – 2019. – V. 9. – I. 3. – Art. № 530. – 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
8. **Singh, K.** A review on GeTe thin film-based phase-change materials / K. Singh, S. Kumari, H. Singh et al. // Applied Nanoscience. – 2023. – V. 13. – I. 1. – P. 95-110. DOI: 10.1007/s13204-021-01911-7.
9. **Sahoo, D.** GSST phase change materials and its utilization in optoelectronic devices: A review / D. Sahoo, R. Naik // Materials Research Bulletin. – 2022. – V. 148. – Art. № 111679. – 13 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111679.
10. **Bala, N.** Recent advances in doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin film based phase change memories / N. Bala, B. Khan, K. Singh et al. // Materials Advances. – 2023. – V. 4. – I. 3. – P. 747-768. DOI: 10.1039/D2MA01047J.
11. **Yang, F.** Effect of Si doping on the structure and optical properties of $Ge_2Sb_2Te_5$ studied by ab initio calculations / F. Yang, X. Tang, T. Chen et al. // Computational Materials Science. – 2019. – V. 168. – P. 253-259. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.05.019.
12. **Delaney, M.** A new family of ultralow loss reversible phase-change materials for photonic integrated circuits: Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 / M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson et al. // Advanced Functional Materials. – 2020. – V. 30. – I. 36. – Art. № 2002447. – 10 p. DOI: 10.1002/adfm.202002447.
13. **Wuttig, M.** The science and technology of phase change materials / M. Wuttig, S. Raoux // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2012. – V. 638. – I. 15. – P. 2455-2465. DOI: 10.1002/zaac.201200448.
14. **Abdollahramezani, S.** Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials / S. Abdollahramezani, O. Hemmatyar, H. Taghinejad et al.// Nanophotonics. – 2020. – V. 9. – I. 5. – P. 1189-1241. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0039.
15. **Kiselev, A.V.** Transmissivity to reflectivity change delay phenomenon observed in GeTe thin films at laser-induced reamorphization / A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev et al. // Optics & Laser Technology. – 2021. – V. 143. – Art. № 107305. – 6 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107305.

16. **Kiselev, A.V.** Dynamics of reversible optical properties switching of $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films at laser-induced phase transitions / A.V. Kiselev, V.V. Ionin, A.A. Burtsev, et al. // Optics & Laser Technology. – 2022. – V. 147. – Art. № 107701. – 6 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107701.
17. **Huber, E.** Laser-induced crystallization of amorphous GeTe: A time-resolved study / E. Huber, E.E. Marinero // Physical Review B. – 1987. – V. 36. – I. 3. – P. 1595-1604. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.1595.
18. **Weidenhof, V.** Laser induced crystallization of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ films/ V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – I. 6. – P. 3168-3176. DOI: 10.1063/1.1351868.
19. **Колмогоров, А.Н.** К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // Известия Академии наук СССР. Серия математическая. – 1937. – Т. 1. – Вып. 3. – С. 355-359.
20. **Avrami, M.** Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei / M. Avrami // The Journal of chemical physics. – 1940. – V. 8. – I. 2. – P. 212-224. DOI: 10.1063/1.1750631.
21. **Кристиан, Дж.В.** Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Дж.В. Кристиан; пер. с англ. – М: Изд-во «Мир», 1978. – 806 с.
22. **Андреева, Л.В.** Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли / Л.В. Андреева, А.С. Новоселова, П.В. Лебедев-Степанов и др. // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 2. – С. 22-30.
23. **Бурцев, А.А.** Анализ кристаллических структур на поверхности нержавеющей стали / А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 107-114. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.107.
24. **Lu, Q.M.** Microstructural measurements of amorphous GeTe crystallization by hot-stage optical microscopy / Q.M. Lu, M. Libera // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 77. – I. 2. – P. 517-521. DOI: 10.1063/1.359034.
25. **Zhou, G.F.** Materials aspects in phase change optical recording/ G.F. Zhou // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 304-306. – P. 73-80. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01448-9.
26. **Yang, I**. Effect of doped nitrogen on the crystallization behaviors of $Ge_2Sb_2Te_5$ / I. Yang, K. Do, H.J. Chang et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – № 4. – P. H483-H486. DOI 10.1149/1.3321759.
27. **Do, K.** Crystallization behaviors of laser induced $Ge_2Sb_2Te_5$ in different amorphous states / K. Do, D. Lee, H. Sohn et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – № 3. – P. H264-H267. DOI 10.1149/1.3274225.
28. **Ruitenberg, G.** Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin $Ge_2Sb_2Te_5$ films / G. Ruitenberg, A.K. Petford-Long, R.C. Doole // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92. – I. 6. – P. 3116-3123. DOI: 10.1063/1.1503166.

References:

1. *Phase change materials. science and applications*, ed. by S. Raoux and M. Wutting. New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2009, 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
2. Kolobov A.V., Tominaga J. *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2012, XVI, 284 p. DOI: 10.1007/978-3-642-28705-3.
3. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage, *Nature materials*, 2007, vol. 6, issue 11, pp. 824-832. DOI: 10.1038/nmat2009.
4. Sarwat S.G. Materials science and engineering of phase change random access memory, *Materials science and technology*, 2017, vol. 33, issue 16, pp. 1890-1906. DOI: 10.1080/02670836.2017.1341723.
5. Zhang W., Mazzarello R., Wuttig M., Ma E. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing, *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, issue 3, pp. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
6. Lian C., Vagionas C., Alexoudi T. et al. Photonic (computational) memories: tunable nanophotonics for data storage and computing, *Nanophotonics*, 2022, vol. 11, issue 17, pp. 3823-3854. DOI: 10.1515/nanoph-2022-0089.
7. Guo P., Sarangan A. M., Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators, *Applied sciences*, 2019, vol. 9, issue 3, art. no. 530, 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
8. Singh K., Kumari S., Singh H. et al A review on GeTe thin film-based phase-change, *Applied Nanoscience*, 2023, vol. 13, issue 1, pp. 95-110. DOI: 10.1007/s13204-021-01911-7.
9. Sahoo D., Naik R. GSST phase change materials and its utilization in optoelectronic devices: A review, *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 148, art. no. 111679, 13 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111679.

10. Bala N., Khan B., Singh K. et al. Recent advances in doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin film based phase change memories, *Materials Advances*, 2023, vol. 4, issue 3, pp. 747-768. DOI: 10.1039/D2MA01047J.
11. Yang F., Tang X., Chen T., et al. Effect of Si doping on the structure and optical properties of $Ge_2Sb_2Te_5$ studied by ab initio calculations, *Computational Materials Science*, 2019, vol. 168, pp. 253-259. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.05.019
12. Delaney M., Zeimpekis I., Lawson D. et al. A new family of ultralow loss reversible phase-change materials for photonic integrated circuits: Sb_2S_3 and Sb_2Se_3, *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, issue 36, art. no. 2002447, 10 p. DOI: 10.1002/adfm.202002447.
13. Wuttig M., Raoux S. The science and technology of phase change materials, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012, vol. 638, issue 15, pp. 2455-2465. DOI: 10.1002/zaac.201200448.
14. Abdollahramezani S., Hemmatyar O., Taghinejad H. et al. Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials, *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, issue 5, pp. 1189-1241. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0039.
15. Kiselev A.V., Mikhalevsky V.A., Burtsev A.A. et al. Transmissivity to reflectivity change delay phenomenon observed in GeTe thin films at laser-induced reamorphization, *Optics & Laser Technology*, 2021, vol. 143, art. no. 107305, 6 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107305.
16. Kiselev A.V., Ionin V.V., Burtsev A.A. et al. Dynamics of reversible optical properties switching of $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films at laser-induced phase transitions, *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 147, art. no. 107701, 6 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107701.
17. Huber E., Marinero E.E. Laser-induced crystallization of amorphous GeTe: A time-resolved study, *Physical Review B*, 1987, vol. 36, issue 3, pp. 1595-1604. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.1595.
18. Weidenhof V., Friedrich I., Ziegler S., & Wuttig M. Laser induced crystallization of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ films, *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, issue 6, pp. 3168-3176. DOI: 10.1063/1.1351868.
19. Kolmogorov A.N. K statisticheskoj teorii kristallizatsii metallov [Zur statistik der kristallisationsvorgänge in metallen], *Izvestija Akademii Nauk SSSR Serija Matematiceskaja [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Mathematical series],* 1937, vol. 1, issue 3, pp. 355-359. (In Russian, German summary).
20. Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *The Journal of Chemical Physics*, 1940, vol. 8, issue 2, pp. 212-224. DOI: 10.1063/1.1750631.
21. Christian J.W. *The theory of transformations in metals and alloys*, 3rd ed. Oxford, Pergamon, 2002, vol. 1-2, 1200 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044019-4.X5000-4.
22. Andreeva L.V., Novoselova A.S., Lebedev-Stepanov P.V. et al. Crystallization of solutes from droplets, *Technical Physics*, 2007, vol. 52, issue 2, pp. 164-172. DOI: 10.1134/S1063784207020041.
23. Burtsev A.A., Butkovskii O.Ya. Analiz kristallicheskikh struktur na poverkhnosti nerzhaveyushchej stali [Analysis of crystal structures on stainless steel surface], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 107-114. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.107. (In Russian).
24. Lu Q.M., Libera M. Microstructural measurements of amorphous GeTe crystallization by hot-stage optical microscopy, *Journal of Applied Physics*, 1995, vol. 77, issue 2, pp. 517-521. DOI: 10.1063/1.359034
25. Zhou G.F. Materials aspects in phase change optical recording, *Materials Science and Engineering: A*, 2001, vol. 304-306, pp. 73-80. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01448-9.
26. Yang I., Do K., Chang H.J. et al. Effect of doped nitrogen on the crystallization behaviors of $Ge_2Sb_2Te_5$, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 4, pp. H483-H486. DOI 10.1149/1.3321759.
27. Do K., Lee D., Sohn H. et al. Crystallization behaviors of laser induced $Ge_2Sb_2Te_5$ in different amorphous states, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 3, pp. H264-H267. DOI 10.1149/1.3274225.
28. Ruitenberg G., Petford-Long A.K., Doole R.C. Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin $Ge_2Sb_2Te_5$ films, *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, issue 6, pp. 3116-3123. DOI 10.1063/1.1503166.

Original paper

Kinetics of laser-induced crystallization of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ chalcogenide phase-change material thin films

A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, V.V. Ionin, A.A. Nevzorov, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.603

Abstract: The paper presents the results of theoretical analysis of crystallization of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films under the influence of pulse laser radiation. The phase transformations and the fraction of the crystalline phase was estimated on basis of the change of the probe optical reflection coefficient from the film sample surface. The formalism based on the Kolmogorov-Johnson-Mehl-

Avrami theory was used to evaluate the kinetic behaviors of the phase transformation under the action of laser radiation. On the basis of experimental data of reflection changes during crystallization process of the researched materials, graphs were plotted and Avrami constants were determined. It is shown that *GeTe* exhibits a single step crystallization process associated with a high rate of nucleation and crystallite growth in all directions. The $Ge_2Sb_2Te_5$ alloy is characterized by a two-step crystallization process with a change in the Avrami constant due to the influence of many factors such as the film geometry, sputtering characteristics, etc. Such type of crystallization is explained by the predominance of the high-stochastic nucleation.
Keywords: laser-induced crystallization, phase transitions, chalcogenides, phase-change materials, thin films, kinetics.

Бурцев Антон Андреевич – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Киселев Алексей Владимирович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Михалевский Владимир Александрович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Ионин Виталий Вячеславович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Невзоров Алексей Алексеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Елисеев Николай Николаевич – младший научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Лотин Андрей Анатольевич – к.ф.-м.н., заместитель руководителя отделения «ИПЛИТ — Шатура» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Anton A. Burtsev – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey V. Kiselev – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vladimir A. Mikhalevsky – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vitaly V. Ionin – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey A. Nevzorov – Ph. D., Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Nikolay N. Eliseev – Junior Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Andrey A. Lotin – Ph. D., Deputy Head of the branch «ILIT-Shatura» of Crystallography and Photonics Complex, National Research Centre «Kurchatov Institute»

Поступила в редакцию/received: 15.05.2024; после рецензирования/revised: 06.06.2024; принята/accepted: 08.06.2024.

УДК539.216.2 *Оригинальная статья*

Получение наночастиц фазоизменяемого материала $Ge_2Sb_2Te_5$ методом прямого лазерно-индуцированного переноса

А.А. Бурцев, В.А. Михалевский, А.А. Невзоров, А.В. Киселев, М.Р. Конникова, В.В. Ионин, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин

ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
murrkiss2009@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.612

Аннотация: В работе представлены экспериментальные результаты по синтезу наночастиц фазоизменяемого материала *$Ge_2Sb_2Te_5$* методом прямого лазерно-индуцированного переноса. В качестве донорного материала использовались тонкие пленки, полученные методом термического вакуумного осаждения, в качестве акцептора – кремниевые пластины. Лазерно-индуцированный перенос осуществлялся импульсным лазерным излучением суб-наносекундной длительности. Анализ морфологии, топологии и размеров полученных наночастиц проводился с помощью растровой электронной микроскопии. Структурные исследования проводились методом комбинационного рассеяния. Было достигнуто квазиравномерное распределение наночастиц по подложке и по размерам. Экспериментально достигнут диаметр наночастиц менее 100 нм. Спектры комбинационного рассеяния демонстрируют, что полученные наночастицы находятся в кристаллическом состоянии. Результаты работы показывают возможность создания элемента на основе наночастиц с определенным распределением и размерами, как технологическую альтернативу устройствам на основе тонких пленок. Использование наночастиц позволит добиться энергетической эффективности, большей гибкости и плавности переключения, а также даст возможность реализовать нейроморфных и стохастические вычисления.

Ключевые слова: халькогениды, фазоизменяемые материалы, наночастицы, нанокластеры, лазерно-индуцированный перенос, фазовые переходы.

1. Введение

Халькогенидные материалы довольно рано привлекли к себе интерес в фундаментальных исследованиях, например, поведения фотопроводников, особенностей ионной проводимости и аморфных полупроводников [1-3]. Никакого большого прорыва в их практическом применении не произошло до тех пор, пока Овшинский не обнаружил быстрый и обратимый переход проводимости в халькогенидах [4]. Основное свойство энергонезависимой памяти, а именно пороговое переключение, заключается в том, что при достижении определенного значения температуры (кристаллизации или плавления) материал переходит в новое фазовое состояние. Поэтому к данным химическим соединениям применяется термин фазоизменяемый материал (ФИМ) или материал фазовой памяти. Из-за эффекта порогового переключения электрическое сопротивление ФИМ в аморфном состоянии может быть резко снижено, как только напряжение смещения превышает пороговое значение, что приводит к высокому току, благоприятному для

© А.А. Бурцев, В.А. Михалевский, А.А. Невзоров, А.В. Киселев, М.Р. Конникова, В.В. Ионин, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин, 2024

наступающей кристаллизации. Пороговое переключение чрезвычайно важно для ФИМ, поскольку оно допускает фазовый переход при относительно низком напряжении. В противном случае фазовый переход мог бы происходить только при очень высоком напряжении, что приводило бы к ненужному потреблению энергии. Примечательно, хотя пороговые фазовые превращения были описаны как эффекты изменения электрической проводимости при приложенном напряжении, в 1971 году было доказано, что быстрый фазовый переход (кристаллизацию и аморфизацию) можно инициировать воздействием света [5], что послужило вдохновением концепции энергонезависимой оптической памяти.

Из-за значительного улучшения оптических контрастов и скорости записи данных благодаря открытию и исследованию материалов линии $Ge-Sb-Te$, в первую очередь $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) [6], оптическая версия переключаемых ФИМ развивалась быстрее, чем электронная, и была успешно коммерциализирована в начале 1990-х годов. Данная технология включает перезаписываемые CD, DVD и Blue-ray диски, а также новые устройства фотонной памяти [7]. В настоящее время наиболее многообещающими новыми приложениями ФИМ являются энергонезависимые электронные запоминающие устройства (PCRAM – phase-change random access memory) [8]. Здесь короткие импульсы напряжения используются для переключения ячейки ФИМ, а также применяются для считывания ее состояния. Удельное сопротивление между аморфным и кристаллическим состоянием способно измениться на несколько порядков. Это обеспечивает успешную реализацию многоуровневой памяти [9]. Превосходные физические свойства в сочетании со значительными практическими и теоретическими знаниями, успешно наделяют ФИМ несколькими преимуществами, такими как превосходная масштабируемость (порядка 5 нм), высокая скорость переключения (меньше 1 нс), количество циклов переключения (свыше 10^{12}) и низкое энергопотребление, что делает возможным использование наноразмерных устройств ФИМ для реализации нейроморфных устройств обработки информации [10-12].

Тем не менее, тонкопленочные или макроскопические элементы на основе ФИМ требуют значительной энергии даже для частичного изменения своего фазового состояния, а время необходимое для окончания процессов фазового перехода зависит от объема вещества и для тонкопленочных структур составляет сотни наносекунд без учета тепловой релаксации, которая также сильно влияет на свойства таких веществ. Решением этих проблем может стать использование наноструктур ФИМ и построенных на их основе элементов. Такие структуры имеют большую

площадь поверхности и малый объем, поэтому требуют меньшей энергии оптического излучения для нагрева всего материала до температур фазового перехода. Переход от объемного материала к низкоразмерным структурам нередко сопровождается появлением новых оптических переходов и изменения их энергии, изменением таких свойств, как время люминесценции и флуоресценции [13, 14].

Недавние опубликованные работы показали, что наночастицы (НЧ) *GST* требуют меньше энергии для осуществления перехода из кристаллического состояния в аморфное, благодаря снижению температуры плавления [15] и более низкой энергии аморфизации [16]. Снижение пороговой энергии фазовых переходов объясняют «эффектом масштабирования»: температура плавления ряда металлических и полупроводниковых НЧ снижается по мере уменьшения размера (диаметра НЧ). Как было показано в работе [15], температура кристаллизации для НЧ *GST* снижается с уменьшением диаметра НЧ. Интересно отметить, что для другого известного ФИМ, теллурида германия *GeTe*, «эффект масштабирования» обратный, поскольку температура кристаллизации увеличивается с уменьшением размеров НЧ [17]. Повышение температуры кристаллизации означает, что температурное окно между кристаллизацией и плавлением уменьшается, и снижается максимальная достижимая скорость фазового перехода, что является нежелательным эффектом.

Несмотря на то, что вышеупомянутые результаты являются многообещающими, чтобы удовлетворить требованиям технологических приложений интегральной фотоники и микроэлектроники, необходимо провести ряд дополнительных экспериментов по изучению методов синтеза НЧ и влияния параметров синтеза на свойства получаемых кластеров. Настоящая работа посвящена методу прямого лазерно-индуцированного переноса НЧ *GST* и описанию структурных свойств полученных НЧ.

2. Техника эксперимента и методы синтеза наноматериалов

Метод прямого лазерно-индуцированного переноса (LIFT – laser-induced forward transfer) эффективно применяется для получения НЧ и кластеров из самых разных материалов, в том числе биологических тканей. Перенос определяется исключительно параметрами лазерной установки, обладает высоким разрешением, может осуществляться в условиях воздушной атмосферы и дает возможность многослойной печати [18].

В качестве донорной подожки были использованы образцы тонких пленок *GST* (50 нм), которые были получены методом термического вакуумного осаждения на подложки кварцевого стекла (SiO_2). Условия синтеза и свойства тонких пленок приведены в работе [19]. В качестве

акцепторной подложки использовались пластины монокристаллического кремния (Si). Лазерно-индуцированный перенос НЧ с пленки осуществлялся под действием импульсного лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 0{,}7$ нс). Короткая длительность лазерных импульсов позволяет уменьшить тепловые эффекты воздействия и получить более мелкие кластеры. Размеры НЧ GST варьировались путем изменения плотности энергии в импульсе, а плотность частиц на подложке – за счет изменения числа импульсов на донорной подложке.

Морфология, топология и размеры массива НЧ анализировались с помощью электронной микроскопии. Структурные свойства изучались методом комбинационного рассеяния (спектр Рамана).

3. Результаты и обсуждение

Эмпирически был определены оптимальные параметры переноса НЧ GST, что позволяет достичь квазиравномерного распределения НЧ по подложке и по размерам. Параметры воздействующего лазерного излучения: диаметр пятна $d = 2$ мкм, количество импульсов $N = 240$, расстояние между акцепторной пленкой и донорной подложкой $h = 300$ мкм, плотность энергии в импульсе $F = 80$ мДж/см^2. На рис. 1 приведены снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) НЧ GST, высаженных на кремниевую подложку.

Средний размер полученных НЧ GST, оценённый по приведенным выше РЭМ-изображениям: 237 нм, дисперсия 108 нм. Используя описанный метод, возможно получить частицы размером менее 100 нм и достичь их равномерного распределения на акцепторной подложке.

Экспериментально оценить долю кристаллической фазы можно с помощью методов структурного анализа. На рис. 2 приведен спектр комбинационного рассеяния полученного массива НЧ GST.

Пик комбинационного рассеяния света расположен при 125 см$^{-1}$ и связан с колебаниями тетраэдрических единиц $GeTe_{4-n}Ge_n$ ($n = 0, 1$) [20]. Различие может быть вызвано колебанием гетерополярных связей. Пик, наблюдаемый при 143 см$^{-1}$, может быть также связан и с колебаниями тетраэдрических единиц, и с наличием колебаний связей $Sb-Te$ или дефектной октаэдрической координацией атомов Sb [21]. В GST контраст свойств обусловлен изменением локального расположения атомов, при котором координация Ge переключается между октаэдрическим (в кристаллической фазе) и тетраэдрическим (в аморфной фазе) состояниями, что связано с высокой плотностью собственных вакансий [2] и резонансом химических связей [1]. Другими важными свойствами, обеспечивающими контрастность свойств, являются атомные связи p-типа и количество валентных электронов (4 и более) [20].

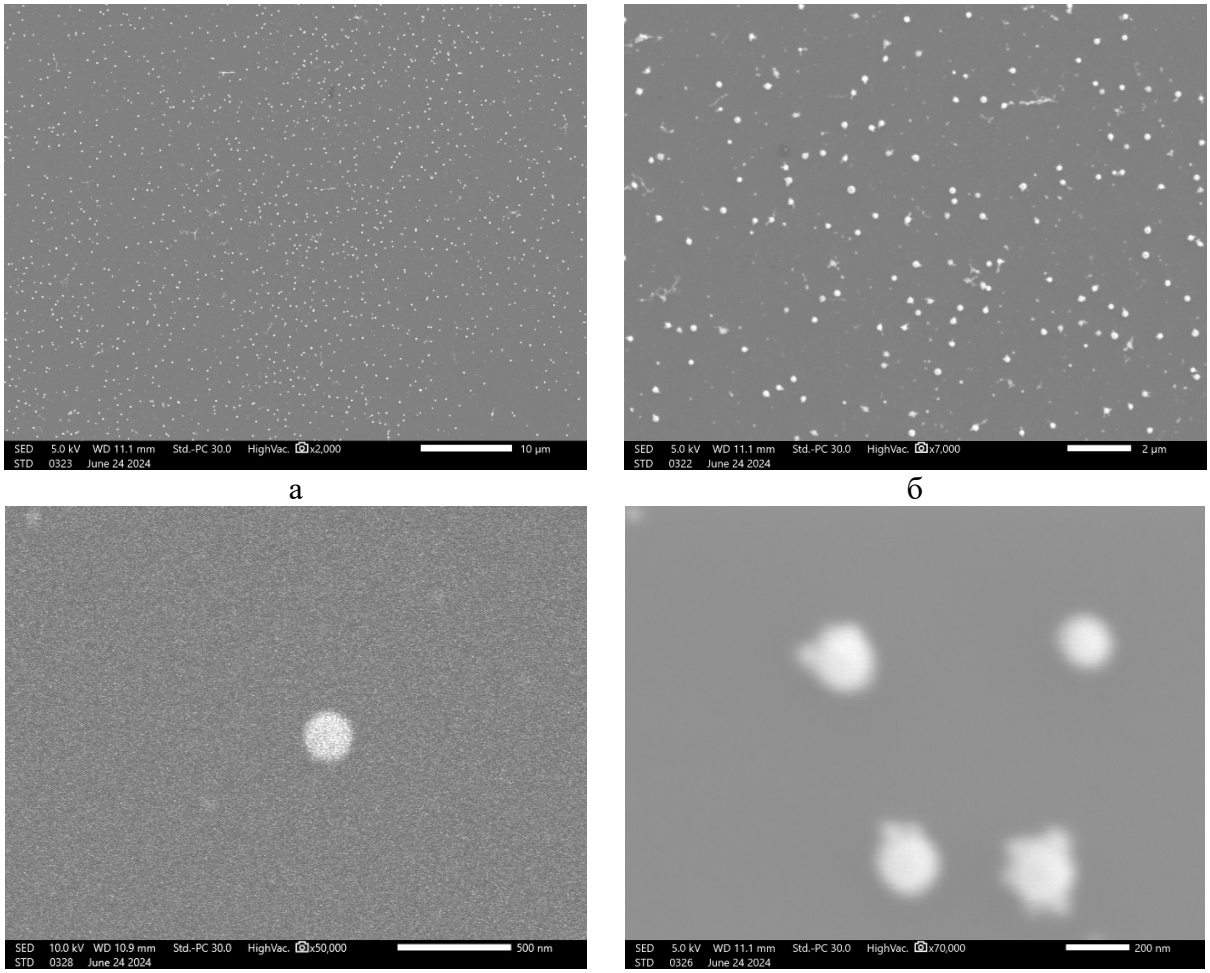


Рис. 1. РЭМ-изображения НЧ *GST* на кремниевой подложке. Масштаб изображений: а – 10 мкм, б – 2 мкм, в – 500 нм, г – 200 нм.

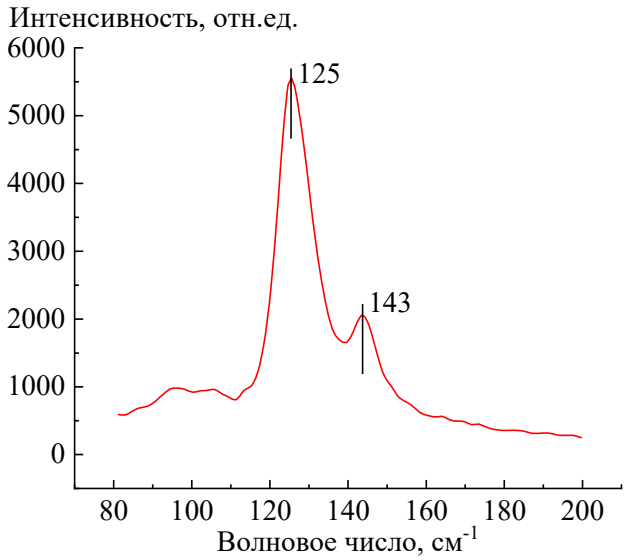


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния массива НЧ *GST* на кремниевой подложке.

Метод прямого лазерно-индуцированного переноса позволяет

получать НЧ *GST* в кристаллической фазе с квазиравномерным распределением частиц по подложке и по размерам.

4. Заключение

В работе были рассмотрены эксперименты по синтезу НЧ фазоизменяемого материала $Ge_2Sb_2Te_5$. Показано, что исследуемый метод лазерно-индуцированного переноса позволяет достичь как малого диаметра НЧ (меньше 100 нм), так и их равномерного распределения по акцепторной подложке. Структурные исследования показывают, что полученные НЧ находятся в кристаллической фазе.

Использование таких материалов может открыть перспективы построения высокоэффективных оптических вычислительных ускорителей, энергонезависимых элементов, оптоэлектронных и микроэлектронных компонентов, а также полностью оптических элементов памяти. Структуры на основе НЧ имеют большую площадь поверхности и малый объем, поэтому требуют меньшей энергии для нагрева материала до требуемых температур фазового перехода. Кроме того, сама температура фазового перехода уменьшается с размером частиц. Это в свою очередь обеспечит не только увеличение скорости переключения фазового состояния, но и позволит легко переключать состояние таких частиц с меньшей энергией. А возможность использования в качестве элемента фотоники и микроэлектроники структуры, состоящей из множества частиц разного размера, позволит обеспечивать большое количество воспроизводимых и хорошо контролируемых состояний такого элемента.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» в части получения тонких пленок, а также договора № 075-15-2023-324 в части синтеза наночастиц и исследования их свойств.

Библиографический список:

1. Phase change materials: science and applications / ed. by S. Raoux, M. Wutting. – New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
2. **Kolobov, A.V.** Chalcogenides: metastability and phase change phenomena / A.V. Kolobov, J. Tominaga. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – XVI+284 p. DOI: 10.1007/978-3-642-28705-3.
3. **Козюхин, С.А.** Материалы фазовой памяти и их применение / С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, А.И. Попов, И.Л. Еременко //Успехи химии. – 2022. – Т. 91. – Вып. 9. – Статья № RCR5033. – 39 с. DOI: 10.1070/RCR5033.
4. **Ovshinsky, S.R.** Reversible electrical switching phenomena in disordered structures / S.R. Ovshinsky //Physical Review Letters. – 1968. – V. 21. – I. 20. – P. 1450-1453. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1450.
5. **Feinleib, J.** Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors / J. Feinleib, J. deNeufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky // Applied Physics Letters. – 1971. – V. 18. – I. 6. – P. 254-257. DOI: 10.1063/1.1653653.
6**. Yamada, N.** Rapid-phase transitions of GeTe-Sb_2Te_3 pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory / N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao // Journal of Applied Physics. – 1991.

– V. 69. – I. 5. – P. 2849-2856. DOI: 10.1063/1.348620.
7. **Wuttig, M.** Phase-change materials for rewriteable data storage / M. Wuttig, N. Yamada // Nature Materials. – 2010. – V. 6. – I. 11. – P. 824-832. DOI: 10.1038/nmat2009.
8. **Sarwat, S.G.** Materials science and engineering of phase change random access memory / S.G. Sarwat // Materials Science and Technology. – 2017. – V. 33. – I. 16. – P. 1890-1906. DOI: 10.1080/02670836.2017.1341723.
9. **Papandreou, N.** Multilevel phase-change memory / N. Papandreou, A. Pantazi, A. Sebastian, M. Breitwisch, C. Lam, H. Pozidis, E. Eleftheriou //2010 17th IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems, 12-15 December 2010, Athens. – New York: IEEE Publ., 2010. P. 1017-1020. DOI: 10.1109/ICECS.2010.5724687.
10. **Guo, P.** A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators / P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha // Applied sciences. – 2019. – V. 9. – I. 3. – Art. № 530. – 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
11. **Wuttig, M.** The science and technology of phase change materials / M. Wuttig, S. Raoux // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2012. – V. 638. – I. 15. – P. 2455-2465. DOI: 10.1002/zaac.201200448.
12. **Zhang, W.** Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing/ W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma // Nature Reviews Materials. – 2019. – V. 4. – I. 3. – P. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
13. **Суздалев, И.П.** Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах / И.П. Суздалев. – М.: URSS, 2016. – 480 с.
14. **Суздалев, И.П**. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: URSS, 2017. – 592 с.
15. **Casarin, B.** Ultralow-fluence single-shot optical crystalline-to-amorphous phase transition in Ge–Sb–Te nanoparticles / B. Casarin, A. Caretta, B. Chen, et al. // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – I. 35. – P. 16574-16580. DOI: 10.1039/c8nr04350g.
16. **Caretta, A.** Ultrafast response of $Ge_2Sb_2Te_5$ nanoparticles: The benefits of low energy amorphization switching with the same read/write speed of bulk memories / A. Caretta, B. Casarin, B. Chen et al. //APL Materials. – 2023. – V. 11. – Art. № 071117. – P. 071117-1-071117-5. DOI: 10.1063/5.0156207.
17. **Arachchige, I.U.** Amorphous and crystalline GeTe nanocrystals / I.U. Arachchige, R. Soriano, C.D. Malliakas et al. // Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 21. – I. 14. – P. 2737-2743. DOI: 10.1002/adfm.201100633.
18. **Morales, M.** Laser-induced forward transfer techniques and applications / M. Morales, D. Munoz-Martin, A. Marquez, et al // Advances in Laser Materials Processing; 2nd ed. Technology, Research and Applications Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies. – Coventry: Woodhead Publishing, 2018. – Ch. 13. – P. 339-379. DOI: 10.1016/B978-0-08-101252-9.00013-3.
19. **Kiselev, A.V.** Dynamics of reversible optical properties switching of $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films at laser-induced phase transitions / A.V. Kiselev, V.V. Ionin, A.A. Burtsev, et al. // Optics & Laser Technology. – 2022. – V. 147. – Art. № 107701. – 6 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107701.
20. **Burtsev, A.A.** Physical properties' temperature dynamics of GeTe, $Ge_2Sb_2Te_5$ and $Ge_2Sb_2Se_4Te_1$ phase change materials / A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – V. 150. – Art. № 106907. – 8 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106907.
21. **Zhu, Z.** Raman study on the crystallization characteristics of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ film / Z. Zhu, F.R. Liu, Y.N. Huang // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 541-542. – P. 229-233. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.541-542.229.

References:

1. *Phase change materials: science and applications*, ed. by S. Raoux and M. Wutting. New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2009, 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
2. Kolobov A.V., Tominaga J. *Chalcogenides: metastability and phase change phenomena*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2012, XVI+284 p. DOI: 10.1007/978-3-642-28705-3.
3. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Popov A.I., Eremenko I.L. Phase change memory materials and their applications, *Russian Chemical Reviews*, 2022, vol. 91, issue 9, art. no. RCR5033, 37 p. DOI: 10.1070/RCR5033.
4. Ovshinsky S.R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures, *Physical Review Letters*, 1968, vol. 21, issue 20, pp. 1450-1453. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1450.
5. Feinleib J, DeNeufville J., Moss S.C., Ovshinsky S.R. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors, *Applied Physics Letters*, 1971, vol. 18, issue 6, pp. 254-257. DOI:

10.1063/1.1653653.
6. Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K. et al. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb_2Te_3 pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory, *Journal of Applied Physics,* 1991, vol. 69, issue 5, pp. 2849-2856. DOI: 10.1063/1.348620.
7. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage, *Nature Materials*, 2007, vol. 6, issue 11, pp. 824-832. DOI: 10.1038/nmat2009.
8. Sarwat S.G. Materials science and engineering of phase change random access memory, *Materials Science and Technology*, 2017, vol. 33, issue 16, pp. 1890-1906. DOI: 10.1080/02670836.2017.1341723.
9. Papandreou N., Pantazi A., Sebastian A. et al. Multilevel phase-change memory, *17th IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems*, 12-15 December 2010, Athens, New York, IEEE Publ., 2010, pp. 1017-1020. DOI: 10.1109/ICECS.2010.5724687.
10. Guo P., Sarangan A. M., Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators, *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, issue 3, art. no. 530, 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
11. Wuttig M., Raoux S. The science and technology of phase change materials, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012, vol. 638, issue 15, pp. 2455-2465. DOI: 10.1002/zaac.201200448.
12. Zhang W., Mazzarello R., Wuttig M., Ma E. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing, *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, issue 3, pp. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
13. Suzdalev I.P. *Elektricheskie i magnitnye perekhody v nanoklasterakh i nanostrukturakh [Electrical and magnetic transitions in nanoclusters and nanostructures]*, Moscow, URSS, 2016, 480 p. (In Russian).
14. Suzdalev I.P. *Nanotekhnologiya: Fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: Physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]*, Moscow, URSS, 2017, 592 p. (In Russian).
15. Casarin B., Caretta A., Chen B. et al. Ultralow-fluence single-shot optical crystalline-to-amorphous phase transition in Ge–Sb–Te nanoparticles, *Nanoscale,* 2018, vol. 10, issue 35, pp. 16574-16580. DOI: 10.1039/c8nr04350g.
16. Caretta A., Casarin B., Chen B., et al. Ultrafast response of $Ge_2Sb_2Te_5$ nanoparticles: The benefits of low energy amorphization switching with the same read/write speed of bulk memories, *APL Materials,* 2023, vol. 11, art. no. 071117, pp. 071117-1-071117-5. DOI: 10.1063/5.0156207.
17. Arachchige I.U., Soriano R., Malliakas C.D. et al. Amorphous and crystalline GeTe nanocrystals, *Advanced Functional Materials,* 2011, vol. 21, issue 14, pp. 2737-2743. DOI: 10.1002/adfm.201100633.
18. Morales M., Munoz-Martin D., Marquez A. et al. Laser-induced forward transfer techniques and applications, Advances in Laser Materials Processing, 2nd ed. Technology, Research and Applications Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, Coventry, Woodhead Publishing, 2018, chapter 13, pp. 339-379. DOI: 10.1016/B978-0-08-101252-9.00013-3.
19. Kiselev A.V., Ionin V.V., Burtsev A.A. et al. Dynamics of reversible optical properties switching of $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films at laser-induced phase transitions, *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 147, art. no. 107701, 6 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107701.
20. Burtsev A.A., Eliseev N.N., Mikhalevsky V.A. et a. Physical properties' temperature dynamics of GeTe, $Ge_2Sb_2Te_5$ and $Ge_2Sb_2Se_4Te_1$ phase change materials, *Materials Science in Semiconductor Processing,* 2022, vol. 150, art. no. 106907, 8 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106907.
21. Zhu Z., Liu F.R., Huang Y.N. Raman study on the crystallization characteristics of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ film, *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 541-542, pp. 229-233. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.541-542.229.

Original paper

Synthesis of phase-change material $Ge_2Sb_2Te_5$ nanoparticles by laser-induced forward transfer techniques

A.A. Burtsev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, A.V. Kiselev, M.R. Konnikova, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, A.A. Lotin

National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.612

Abstract: Experimental results on the synthesis of nanoparticles of *$Ge_2Sb_2Te_5$* phase-change material by the direct laser-induced transfer method are presented. Thin films obtained by the thermal vacuum deposition were used as a donor material and silicon wafers as an acceptor. The laser-induced forward transfer was carried out using the sub-nanosecond pulsed laser irradiation. The morphology, topology,

and size of the obtained nanoparticles were analyzed by scanning electron microscopy. Structural studies were performed by Raman scattering. A quasi-uniform distribution of nanoparticles on the substrate and a quasi-uniform size distribution were achieved. It was shown that it is possible to achieve a nanoparticle diameter of less than 100 nm. Raman spectra show that the nanoparticles obtained are in the crystalline state. The results show the possibility of creating an element based on nanoparticles with a specific distribution in size as a technological alternative to devices based on thin films. The use of nanoparticles will make it possible to achieve the energy efficiency, greater flexibility, and smoothness of switching as well as to realize neuromorphic and stochastic computation.
Keywords: chalcogenides, phase-change materials, nanoparticles, nanoclusters, laser-induced forward transfer, phase transitions.

Бурцев Антон Андреевич – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Михалевский Владимир Александрович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Невзоров Алексей Алексеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Киселев Алексей Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Конникова Мария Руслановна – младший научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Ионин Виталий Вячеславович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Елисеев Николай Николаевич – младший научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Лотин Андрей Анатольевич – к.ф.-м.н., заместитель руководителя отделения, ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Anton A. Burtsev – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vladimir A. Mikhalevsky – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey A. Nevzorov – Ph. D., Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey V. Kiselev – Ph. D., Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Maria R. Konnikova – Junior Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vitaly V. Ionin – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Nikolay N. Eliseev – Junior Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Andrey A. Lotin – Ph. D., Deputy Head of the branch, National Research Centre «Kurchatov Institute»

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 22.09.2024; принята/accepted 27.09.2024.

УДК 621.793 *Обзор*

Импульсное лазерное напыление полупроводниковых тонких пленок III-V: обзор

О.В. Девицкий[1,2]

[1]ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

[2]ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

v2517@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.621

Аннотация: В настоящем обзоре описываются новейшие достижения в области импульсного лазерного напыления полупроводниковых тонких пленок III-V на различные подложки. Показано, что метод импульсного лазерного напыления является перспективным и достаточно эффективным для получения тонких пленок широкого спектра материалов и принципиально отличается от всех известных методов получения тонких пленок тем, что он является дискретным. Эпитаксиальный рост тонких пленок III-V важен для создания новых приборов современной оптоэлектроники. В обзоре приводятся экспериментально полученные зависимости влияния некоторых параметров метода импульсного лазерного напыления на структурные, оптические, некоторые электрические свойства и стехиометрию состава бинарных и многокомпонентных тонких пленок III-V. Показано, что получения наиболее структурно совершенных тонких пленок III-V необходимо использовать фемто- и наносекундные лазеры с длинной волны от 248 нм до 532 нм, плотность энергии в импульсе должна составлять 3 Дж/см^2, а значение температуры подложки должно находиться в диапазоне от 300°С до 400°С. Мишень должна быть монолитной и иметь наиболее возможную плотность.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, тонкие пленки, соединения III-V, температура подложки, плотность энергии, стехиометрия.

1. Введение

Одним из современных перспективных методов получения полупроводниковых тонких пленок (ТП) и гетероструктур на различных типах подложек является импульсное лазерное напыление (ИЛН). Импульсное лазерное напыление является методом физического осаждения из паровой фазы, при котором лазерный луч фокусируется на мишени с составом, который должен быть перенесен на подложку [1-4]. Материал мишени испаряется лазерным импульсом, образуя высокоэнергетический плазменный факел, который расширяется от мишени и осаждается в виде тонкой пленки на подложке, расположенной напротив мишени [5]. Существует более десяти вариантов техники ИЛН [2, 6-8], среди которых можно выделить: лазерная молекулярно-лучевая эпитаксия (ИЛН в сверхвысоком вакууме) [9, 10]; а также для компенсации некоторых летучих компонентов в присутствии активного (кислород, азот [11, 12]) или пассивного (аргон) фонового газа, который контролирует кинетическую энергию аблированных атомов, попадающих на подложку,

© О.В. Девицкий, 2024

что в дальнейшем определяет процессы зарождения и роста пленки [13].

Благодаря стехиометрическому осаждению и простоте контроля параметров ИЛН является наиболее часто используемых методов для получения высококачественных многокомпонентных ТП полупроводниковых соединений [14], мультиферроиков [15], диэлектриков [16], полимеров [17] и даже органических и биологических ТП [18, 19]. Структурные, оптические свойства и морфология поверхности полупроводниковых пленок, выращенных методом ИЛН зависят от оптимизации взаимозависимых параметров напыления in-situ: температура подложки, плотности энергии в лазерном импульсе, состава и способа формирования мишени, расстояния между мишенью и подложкой, давления и состава фонового газа [20]. По сравнению с другими методами физического осаждения из паровой фазы, пленки, полученные ИЛН, могут быть выращены при более низкой температуре осаждения из-за высоких кинетических энергий ионизированных и выбрасываемых частиц плазменного факела [21].

В настоящем обзоре представляются работы, посвящённые импульсному лазерному напылению полупроводниковых пленок соединений $III-V$ на различные подложки, сделанные с момента открытия метода ИЛН.

2. Обзор современных достижений метода импульсного лазерного напыления при получении полупроводниковых тонких пленок

Метод ИЛН впервые был описан в 1965 году Смитом и Тернером [22]. Ими были впервые проведены эксперименты по получению ТП различных соединений в числе которых были $InAs$ и $InSb$. Эксперименты по получению этих ТП не увенчались особым успехом. Из-за неоптимальных параметров ИЛН: использовался рубиновый лазер с длиной волны 694,3 нм, что приводило к инконгруэнтной абляции мишеней $InAs$, $InSb$; давление остаточных газов в вакуумной камере было достаточно высоким – 0,01 Па, что приводил к увеличению апертуры угла плазменного факела; расстояние между мишенью и подложкой не превышало 50 мм, а энергия в импульсе была очень высока – 3 Дж. Впрочем для получения иных соединений таких как $ZnTe$ и $PbTe$ метод ИЛН тогда зарекомендовал себя в качестве достаточно перспективного и универсального, который к тому же обеспечивал относительно высокую стехиометрию, полученных ТП. На данный момент методом ИЛН получены ТП практически всех соединений $III-V$ стабильных при нормальных условиях.

Наибольшее количество работ посвящено получению ТП базового для соединения $III-V$ - $GaAs$ на различных типах подложек. Первый

успешный гетероэпитаксиальный рост ТП *GaAs* на подложке *NaCl* методом ИЛН был описан русскими исследователями Шефталем и Щербаковым в своей основополагающей работе [23] в 1981 году, в которой изучался механизм роста ТП *GaAs* при ИЛН в сверхвысоком вакууме. Было установлено, что параметры ИЛН могут гибко влиять на процессы зародышеобразования и роста пленки и наиболее важно контролировать количество атомов материала мишени за единичный лазерный импульс с количеством центров предпочтительной адсорбции, имеющихся на подложке. Плотность дислокаций в пленках стехиометрического состава *GaAs* не превышала 10^7 см$^{-2}$. Также был объяснены причины снижения температуры подложки вплоть до 290°C при которой возможно получение монокристаллической пленки *GaAs*. В [24] исследовано влияния температуры кремниевой подложки на изменение структурных свойств и морфологии поверхности тонкой пленки *GaAs*. Размер кристаллита для пленок увеличивался с ростом температуры подложки выше 285 ºC. Увеличение размера кристаллита не приводило к значительному увеличению шероховатости поверхности пленки.

Первый экспериментально обнаруженный полуметаллический материал Вейля – *TaAs* описан статье [25]. В статье освещена проблема выращивания тонкой пленки *TaAs* стехиометрического состава, что было технологически сложно из-за улетучивания *As* во время роста. Чтобы решить эту проблему, ТП *TaAs* выращивались на подложках различных подложках с малым рассогласованием параметра решетки и *GaAs* (111) с использованием мишеней с различными стехиометрическими соотношениями *As* (*TaAs*, $TaAs_{1,1}$ и $TaAs_{1,2}$). Показано, что ИЛН ТП *TaAs* из мишени $TaAs_{1,2}$ на подложках не содержащих в своем составе *As* стехиометрические пленки не образуются, избыточный *As* легко сублимируется из мишени. ТП *TaAs*, полученные на подложках *GaAs* были максимально близки к стехиометрическому составу. Было обнаружено, что атомы *As* из подложки *GaAs* диффундируют в ТП *TaAs* во время роста. Таким образом, несоответствие решеток не является ключевой причиной отклонения от стехиометрии *TaAs*, в то время как диффузия атомов *As* из подложки может играть важную роль при ИЛН ТП арсенидов $III-V$.

В [26] были успешно получены ТП *InSb* из поликристаллической мишени *InSb* ($In:Sb = 50:50$ методом импульсного лазерного напыления на подложках *Si* (100) в вакууме, при температурах подложки от 25 до 400°C. Отмечено, что стехиометрия ТП зависит от температуры подложки, стехиометрический состав пленок ТП был получен при температурах подложки более 300 °C. Авторы связывают это с большой разницей в температуре плавления *In* и *Sb* эффектом десорбции атомов индия с поверхности подложки. Результаты рентгеновской дифракции показали,

что с ростом температуры подложки от 200 до 400°С средний размер кристаллита *InSb* увеличивался в 2,5 раза от 138 нм до ~345 нм соответственно. Плотность дислокаций в тонкой пленке уменьшалась с $15{,}5\cdot10^9$ см^2 до $2{,}5\cdot10^9$ см^2 при 200 до 400°С соответственно. Однако в работе также показано, что снижение температуры подложки с 0,5 эВ при 300°С до 0,18 эВ 400°С позволяет снижать оптическую ширину запрещенной зоны почти в три раза по сравнению со значением для объемного материала, что связано с эффектом квантового ограничения в сочетании с эффектом заполнения зоны сдвига Бурштейна–Мосса. Похожие результаты были получены в [27] получении ТП *AlSb* при помощи *KrF* – лазера с длиной волны 248 нм при давлении $5\cdot10^{-3}$ Па. Результаты показали, что ТП *AlSb* имели поликристаллическую структуру при температуре подложки выше 300°С. Средний размер кристаллитов для ТП *AlSb* увеличивался с 8 до 15 нм при увеличении температуры подложки от 300 до 400°С соответственно, а электрическое сопротивление уменьшалось с ростом температуры подложки от $1{,}64\cdot10^{-2}$ до $1{,}44\cdot10^{-2}$ Ом·см. При температуре подложки 400°С оптическая ширина запрещенной зоны тонкой пленки *AlSb* составила 1,82 эВ. В [28] на стеклянных подложках при $5\cdot10^{-3}$ Па из прессованной мишени порошка *AlSb* и 0,1 ат.% *Zn* были получены ТП *AlSb* легированные *Zn*. Структурные свойства поликристаллических ТП *AlSb*:*Zn* улучшались с ростом температуры подложки. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии тонкой пленки *AlSb*:*Zn*, полученной при температуре подложки 400°С, определен максимум валентной зоны, который составил –0,78 эВ для пленки *AlSb*:*Zn*. Это означает, что уровень Ферми находится ниже максимума валентной зоны и ТП *AlSb*:*Zn* имеют *p*-тип проводимости. Сопротивление ТП *AlSb*:*Zn* уменьшалось от $7{,}5\cdot10^{-2}$ до $4{,}3\cdot10^{-2}$ Ом·см по мере увеличения температуры подложки от 300°С до 400°С. ТП *GaSb* стехиометрического состава полученные ИЛН на кремниевых подложках были получены в [29]. Для ИНЛ использовался *KrF* – лазер, находящийся на расстоянии 55 мм от мишени, плотность мощности составляла 1,5 Дж/см^2, в качестве фонового газ применялся *Ar* при давлении 0,1 Па. В качестве мишени был использован спеченный и спрессованный порошок стехиометрического состава и монолитная мишень *GaSb*. Показано, что невозможно достичь стехиометрического состава тонкой пленки *GaSb* с использованием порошковой спеченной мишени, в то время как из монолитной мишени были выращены эпитаксиальные ТП с очень близким к стехиометрическому составом.

О ИЛН ТП *InP* на подложки *GaAs* (100) при помощи эксимерного лазера *XeCl* с длиной волны 308 нм в атмосфере аргона и в высоком вакууме описывается в работе [30]. На подложках *GaAs* при температуре

300°C и давлении $1{,}3\cdot10^{-6}$ Па были получены эпитаксиальные ТП InP с ориентированными полиэдрическими островками в некоторых областях и средней шероховатостью поверхности около 3,6 нм. Было обнаружено, что при ИЛН мишени InP эксимерным $XeCl$-лазером с плотностью энергии лазерного импульса не более 0,5 Дж/см^2 перенос материала мишени на поверхность подложки является конгруэнтным. ТП InP имели стехиометрический состав, а снижения концентрации фосфора из-за термического разложения и десорбции отмечено не было. В [3] сообщается о получении поликристаллических пленок InP на стеклянных подложках с помощью $Nd:YAG$-лазера с длиной волны 1064 нм и плотности энергии лазерного импульса с 2 Дж/см^2 из монокристаллической мишени InP при давлении 10^{-3} Па. Отмечено, что стехиометрический состав имели пленки InP, полученные при температуре подложки 200°C, а средний размер кристаллита в тонкой пленке был равен 60 нм. При температуре подложки 400°C ТП InP имели включения металлического In, а ТП, полученные при температуре подложки 600°C не имели в своем составе InP, а были образованы из смеси металлического In и In_2O_3.

Четырехкомпонентные ТП $GaInAsP$ на подложках $GaAs$ (100) были получены в [32]. Для ИЛН использовался наносекундный лазер с длинной волны 532 нм, а монолитная мишень была сформирована сплавлением бинарных компонентов $GaAs$, $InAs$, InP в атмосфере водорода. Установлено, что увеличение плотности энергии лазерного импульса с 2 до 3,2 Дж/см^2 приводит к увеличению среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок $GaInAsP$ с 0,24 до 0,34 нм. Также высказано предположение, что в при ИЛН из мишени $GaInAsP$ при увеличении плотности энергии лазерного импульса приводит к изменению поверхностной диффузии In в процессе роста пленки, что приводит к перераспределению связей $In-P$ и $Ga-P$ в твердом растворе $GaInAsP$. Показано, что в процессе ИЛН рост тонкой пленки GaInAsP происходит в две стадии. На первой стадии в соответствии с механизмом роста Фольмера–Вебера происходит зарождение островков и последующая эволюция их размеров. Зародыши были образованы $GaAs$, $GaInAs$, $GaAsP$ и $GaInAsP$, что подтверждается методом малоугловой рентгеновской дифракции. На второй стадии происходит переход к квазипослойному росту тонкой пленки путем сглаживания шероховатостей за счет преобладания сильного поверхностного транспорта атомов, а не увеличения плотности островков, что подтверждается результатами атомно-силовой микроскопии. Получение и исследование эпитаксиального роста тонкой пленки более сложного четырехкомпонентного твердого раствора $GaInAsBi$ на подложке Si (001) рассмотрено в [33]. По результатам исследования методами просвечивающей электронной

микроскопии и высокоразрешающей рентгеновской дифракции установлено, что тонкая пленка *GaInAsBi* выращена с большим рассогласованием параметров решетки – 7,838 % и содержанием *Bi* 5,8 %. Показано, что пленка имеет хорошо выраженную текстуру в направлении роста [001], а параметр решетки равен 5,856 Å. Впервые, методом рассеяния ионов средней энергии было исследовано распределение состава тонкой пленки *GaInAsBi* по толщине. Обнаружено, что уменьшение концентрации In отмечено после толщины тонкой пленки 15 нм от 0,5 до 0,4 мол. долей. Важным результатом является то, что распределение *Bi* по толщине тонкой пленки является однородным Структурные исследования, позволили сделать вывод авторам, что релаксация напряжений происходила за счет сдвигов путем зарождения дислокаций и скольжения плотноупакованных плоскостей {111}, а также двойникования, что привело к изменению состава после толщины тонкой пленки около 15 нм от подложки и увеличению шероховатости поверхности слоя.

3. Заключение

На свойства и стехиометрию состава ТП $III-V$ влияет достаточно большое число параметров метода ИЛН. Наибольшее влияние оказывают: плотность энергии лазерного импульса, длина волны и длительность лазерного импульса, материал и температура подложки, а также структура и плотность мишени. Уменьшение длины волны лазера при ИЛН до 248 нм позволяет получать все существующие на сегодняшний день ТП $III-V$ стехиометрического состава за счет конгруэнтного переноса материала мишени на поверхность подложки. Увеличение плотности существенным образом не улучшает свойства ТП, в то время как снижение длительности импульса приводит к улучшению морфологии поверхности ТП. Оптимальная температура подложки для ИЛН ТП $III-V$ находится в диапазоне 300-400°С. Плотность мишени должна быть как можно больше, для ИЛН многокомпонентных ТП необходимо использовать спеченные монолитные мишени. Таким образом, ИЛН является гибким и эффективным методом получения ТП $III-V$. По сравнению с другими методами физического осаждения из паровой фазы, пленки, полученные методом ИЛН при оптимальных параметрах, имеют достаточно высокую стехиометрию состава и могут быть выращены при более низких температурах подложки. Основным недостатком ИЛН является сложность в выборе оптимальных параметров для получения ТП. Устранить этот недостаток возможно за счет большего числа исследований физических основ ИЛН и взаимосвязи его параметров.

Публикация выполнена в рамках государственного задания федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН № 122020100326-7.

Библиографический список:

1. **Shepelin, N.A.** A practical guide to pulsed laser deposition / N.A. Shepelin, Z.P. Tehrani, N. Ohannessian et al. // Chemical Society Reviews. – 2023. – V. 52. – I. 7. – P. 2294-2321. DOI: 10.1039/d2cs00938b.
2. **Conde Garrido, J.M.** A review of typical PLD arrangements: Challenges, awareness, and solutions / J.M. Conde Garrido, J.M. Silveyra // Optics and Lasers in Engineering. – 2023. – V. 168. – Art. № 107677. – 19 p. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2023.107677.
3. **Wang, B.** Recent progress in high-performance photo-detectors enabled by the pulsed laser deposition technology / B. Wang, Z. Bin Zhang, S.P. Zhong et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – I. 15. – P. 4988-5014. DOI: 10.1039/c9tc07098b.
4. **Masood, K.B.** A comprehensive tutorial on the pulsed laser deposition technique and developments in the fabrication of low dimensional systems and nanostructures / K. B. Masood, P. Kumar, M.A. Malik et al. // Emergent Materials. – 2021. – V. 4. – I. 3. – P. 737–754. DOI: 10.1007/s42247-020-00155-5.
5. **Ojeda-G-P, A.** Influence of plume properties on thin film composition in pulsed laser deposition / A. Ojeda-G-P, M. Döbeli, T. Lippert // Advanced Materials Interfaces. – 2018. – V. 5. – I. 18. – Art. № 1701062. – 16 p. DOI: 10.1002/admi.201701062.
6. **Wolfman, J.** Interface combinatorial pulsed laser deposition to enhance heterostructures functional properties / J. Wolfman, B. Negulescu, A. Ruyter et al. In book: Practical Applications of Laser Ablation; ed. by D. Yang. – London: IntechOpen Limited, 2021. – P. 3-21. DOI: 10.5772/intechopen.94415.
7. **Eason, R.W.** Multi-beam pulsed laser deposition for advanced thin-film optical waveguides / R.W. Eason, T.C. May-Smith, K.A. Sloyan et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – V. 47. – № 3. – Art. № 034007. – 15 p. DOI: 10.1088/0022-3727/47/3/034007.
8. **Stokker-Cheregi, F.** Photoluminescence of Eu-doped $LiYF_4$ thin films grown by pulsed laser deposition and matrix-assisted pulsed laser evaporation / F. Stokker-Cheregi, A. Matei, M. Dinescu et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – V. 47. – № 4. – Art. № 045304. – 6 p. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045304.
9. **Aggarwal, V**. Fabrication of ultra-violet photodetector on laser MBE grown epitaxial GaN nanowalls on sapphire (11–20) / V. Aggarwal, S. Gautam, U. Varshney et al. // Journal of Materials Research. – 2023. – V. 38. – I. 2. – P. 429-438. DOI: 10.1557/s43578-022-00828-3.
10. **Девицкий, О.В.** Исследование состава пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных методом импульсного лазерного напыления / О.В. Девицкий, А.А. Кравцов, И.А. Сысоев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. - С. 96-105. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096.
11. **Девицкий, О.В.** Структура и состав тонких пленок $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$, полученных методом импульсного лазерного напыления / О.В. Девицкий // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. - С. 593-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.593.
12. **Devitsky, O.V.** Pulsed laser deposition of gallium nitride thin films on sapphire substrates / O.V. Devitsky, D.A. Nikulin, I.A. Sysoev // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P.030012-1-030012-5. DOI: 10.1063/5.0032227.
13. **Rout, S.** Phase growth control in low temperature PLD Co: TiO_2 films by pressure / S. Rout, N. Popovici, S. Dalui et al. // Current Applied Physics. – 2013. – V. 13. – I. 4. – P. 670-676. DOI: 10.1016/j.cap.2012.11.005.
14. **Pashchenko, A.S.** Growth of nanotextured thin films of *GaInAsP* and *GaInAsSbBi* solid solutions on *GaP* substrates by pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2023. – V. 14. – I. 5. – P. 601-605. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-601-605.
15. **García, D.M.A.** Exploring morphological variation in bismuth ferrite nanostructures by pulsed laser deposition: synthesis, structural and electrochemical properties / D.M.A. García, R.D. Santos, L. Liu et al. // Nanotechnology. – 2024. – V. 35. – I. 23. – P. 235702-1-235702-8. DOI: 10.1088/1361-6528/ad2ee1.
16. **Luo, J.** AlN/nitrided sapphire and AlN/non-nitrided sapphire hetero-structures epitaxially grown by pulsed laser deposition: A comparative study / J. Luo, W. Wang, Y. Zheng et al. // Vacuum. – 2017. – V. 143. – P. 241-244. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.06.012.
17. **Palla-Papavlu, A.** Characterization of polymer thin films obtained by pulsed laser deposition / A. Palla-Papavlu, V. Dinca, V. Ion et al. // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – I. 12. – P. 5303-5307. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.140.
18. **Socol, M.** Organic thin films deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) for photovoltaic cell applications: A review / M. Socol, N. Preda, G. Socol // Coatings. – 2021. – V. 11. – I. 11. – Art. № 1368. – 32 p. DOI: 10.3390/coatings11111368.
19. **Hopp, B.** Femtosecond pulsed laser deposition of biological and biocompatible thin layers / B. Hopp, T. Smausz, G. Kecskeméti et al. // Applied Surface Science. – 2007. – V. 253. – I. 19. – P. 7806-7809.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.02.102.
20. **Harris, S.B.** Deep learning with plasma plume image sequences for anomaly detection and prediction of growth kinetics during pulsed laser deposition / S.B. Harris, C.M. Rouleau, K. Xiao et al. // npj Computational Materials. – 2024. – V. 10. – I. 1. – Art. № 105. – 8 p. DOI: 10.1038/s41524-024-01275-w.
21. **Anyanwu, V.O.** PLD of transparent and conductive AZO thin films / V.O. Anyanwu, M.K. Moodley // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 3. – P. 5311-5318. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.054.
22. **Smith, H.M.** Vacuum deposited thin films using a ruby laser / H.M. Smith, A.F. Turner // Applied Optics. – 1965. – V. 4. – I. 1. – P. 147-148. DOI: 10.1364/ao.4.000147.
23. **Sheftal, R.N.** Mechanism of condensation of heteroepitaxial A^3B^5 layers pulse of moderate power / R.N. Sheftal, I.V. Cherbakov // Crystal Research and Technology. – 1981. – V. 16. – I. 8. – P. 887-891. DOI: 10.1002/crat.19810160805.
24. **Chowdhury, F.R.** Nanocrystalline GaAs thin films by pulsed laser deposition / F.R. Chowdhury, M. Gupta, Y.Y. Tsui // Photonics North 2012, 6-8 June 2012, Montréal, Canada: proceedings of SPIE; ed. by J.-C. Kieffer. – Bellingham, WA: SPIE Publ., 2012. – V. 8412. – P. 84121U-1-84121U-7. DOI: 10.1117/12.2001471.
25. **Li, S.** Exploration of growth conditions of TaAs Weyl semimetal thin film using pulsed laser deposition / S. Li, Z. Lin, W. Hu et al. // Chinese Physics B. – 2023. – V. 32. – I. 4. – Art. № 047103. – 9 p. DOI: 10.1088/1674- 1056/acb913.
26. **Nguyen Van, T.** Tunability of optical properties of InSb films developed by pulsed laser deposition / T. Nguyen Van, E. Laborde, C. Champeaux et al. // Applied Surface Science. – 2023. – V. 619. – Art. № 156756. – 12 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156756.
27. **Tang, P.** Structural, electrical and optical properties of AlSb thin films deposited by pulsed laser deposition / P. Tang, B. Li, L. Feng et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 692. – P. 22-25. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.016.
28. **Tang, P.** The properties of Zn-doped AlSb thin films prepared by pulsed laser deposition / P. Tang, W. Wang, B. Li et al. // Coatings. – 2019. – V. 9. – I. 2. – Art. № 136. – 9 p. DOI: 10.3390/coatings9020136.
29. **Yimam, D.T.** Pulsed laser deposited stoichiometric GaSb films for optoelectronic and phase change memory applications / D.T. Yimam, H. Zhang, J. Momand, B.J. Kooi // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – V. 133. – Art. № 105965. – 9 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965.
30. **Hafez, M.A.** Pulsed laser deposition of InP thin films on sapphire (1000) and GaAs (100) / M.A. Hafez, K.A. Elamrawi, H.E. Elsayed-Ali // Applied Surface Science. – 2004. – V. 233. – I. 1-4. – P. 42-50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.02.066.
31. **Iribarren, A.** Growth of polycrystalline InP thin films by the pulsed laser deposition technique / A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, L. Ponce-Cabrera, J.L. Peña // Thin Solid Films. – 2006. – V. 510. – I. 1-2. – P. 134-137. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.302.
32. **Pashchenko, A.S.** Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin et al. // Thin Solid Films. – 2022. – V. 743. – Art. № 139064. – 8 p. DOI: 10.1016/J.TSF.2021.139064.
33. **Pashchenko, A.S.** Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on Si (001) substrate using pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina et al. // Vacuum. – 2024. – V. 227. – Art. № 113372. – 9 p. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372.

References:

1. Shepelin N.A., Tehrani Z.P., Ohannessian N. et al. A practical guide to pulsed laser deposition, *Chemical Society Reviews*, 2023, vol. 52. issue 7, pp. 2294-2321. DOI: 10.1039/d2cs00938b.
2. Conde Garrido J.M., Silveyra J.M. A review of typical PLD arrangements: Challenges, awareness, and solutions, *Optics and Lasers in Engineering*, 2023, vol. 168, art. no. 107677, 19 p. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2023.107677.
3. Wang B., Bin Zhang Z., Zhong S.P. et al. Recent progress in high-performance photo-detectors enabled by the pulsed laser deposition technology, *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8, issue 15, pp. 4988-5014 DOI: 10.1039/c9tc07098b.
4. Masood K.B., Kumar P., Malik M.A. et al. A comprehensive tutorial on the pulsed laser deposition technique and developments in the fabrication of low dimensional systems and nanostructures, *Emergent Materials*, 2021, vol. 4, issue 3, pp. 737-754. DOI: 10.1007/s42247-020-00155-5.
5. Ojeda-G-P, A., Döbeli, M., Lippert, T. Influence of plume properties on thin film composition in pulsed laser deposition, *Advanced Materials Interfaces*, 2018, vol. 5, issue 18, art. no. 1701062, 16 p. DOI: 10.1002/admi.201701062.
6. Wolfman J., Negulescu B., Ruyter A. et al. Interface combinatorial pulsed laser deposition to enhance

heterostructures functional properties, *Practical Applications of Laser Ablation*, ed. by D. Yang. London, IntechOpen Limited, 2021, pp. 3-21. DOI: 10.5772/intechopen.94415.
7. Eason R.W., May-Smith T.C., Sloyan K.A. et al. Multi-beam pulsed laser deposition for advanced thin-film optical waveguides, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, vol. 47, no. 3, art. no 034007, 15 p. DOI: 10.1088/0022-3727/47/3/034007.
8. Stokker-Cheregi F., Matei A., Dinescu M. et al. Photoluminescence of Eu-doped $LiYF_4$ thin films grown by pulsed laser deposition and matrix-assisted pulsed laser evaporation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, vol. 47, no. 4, art. no. 045304, 6 p. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045304.
9. Aggarwal V., Gautam S., Varshney U. et al. Fabrication of ultra-violet photodetector on laser MBE grown epitaxial GaN nanowalls on sapphire (11–20), *Journal of Materials Research*, 2023, vol. 38. issue 2, pp. 429-438. DOI: 10.1557/s43578-022-00828-3.
10. Devitsky O.V., Kravtsov A.A., Sysoev I.A. Issledovanie sostava plenok $GaAs_{1-y}Bi_y$, poluchennykh metodom impul'snogo lazernogo napyleniya [Study of the composition of $GaAs_{1-y}Bi_y$ films obtained by pulsed laser deposition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 96-105. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096. (In Russian).
11. Devitsky O.V. Struktura i sostav tonkikh plenok $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$, poluchennykh metodom impul'snogo lazernogo napyleniya [Structure and composition of thin $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$ films produced by pulsed laser deposition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 593-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.593. (In Russian).
12. Devitsky O. V., Nikulin D.A., Sysoev I.A. Pulsed laser deposition of gallium nitride thin films on sapphire substrates, *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2313, pp. 030012-1-030012-5. DOI: 10.1063/5.0032227.
13. Rout S., Popovici N., Dalui S. et al. Phase growth control in low temperature PLD Co: TiO2 films by pressure, Current Applied Physics, 2013, vol. 13, issue 4, pp. 670-676. DOI: 10.1016/j.cap.2012.11.005.
14. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S. et al. Growth of nanotextured thin films of GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions on GaP substrates by pulsed laser deposition, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2023, vol. 14, issue 5, pp. 601-605. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-601-605.
15. García D.M.A., Santos R.D., Liu L., Nunes W.C. Exploring morphological variation in bismuth ferrite nanostructures by pulsed laser deposition: synthesis, structural and electrochemical properties, *Nanotechnology*, 2024, vol. 35, issue 23, pp. 235702-1-235702-8. DOI: 10.1088/1361-6528/ad2ee1.
16. Luo J., Wang W., Zheng Y. et al. AlN/nitrided sapphire and AlN/non-nitrided sapphire hetero-structures epitaxially grown by pulsed laser deposition: A comparative study, *Vacuum*, 2017, vol. 143, pp. 241-244. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.06.012.
17. Palla-Papavlu A., Dinca V., Ion V. et al. Characterization of polymer thin films obtained by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, issue 12, pp. 5303-5307. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.140.
18. Socol M., Preda N., Socol G. Organic thin films deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) for photovoltaic cell applications: A review, *Coatings*, 2021, vol. 11, issue 11, art. no. 1368, 32 p. DOI: 10.3390/coatings11111368.
19. Hopp B., Smausz T., Kecskeméti G. et al. Femtosecond pulsed laser deposition of biological and biocompatible thin layers, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, issue 19, pp. 7806-7809. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.02.102.
20. Harris S.B., Rouleau C.M., Xiao K., Vasudevan R.K. Deep learning with plasma plume image sequences for anomaly detection and prediction of growth kinetics during pulsed laser deposition, *npj Computational Materials*, 2024, vol. 10, issue 1, art. no. 105, 8 p. DOI: 10.1038/s41524-024-01275-w.
21. Anyanwu V.O., Moodley M.K. PLD of transparent and conductive AZO thin films, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 3, pp. 5311-5318. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.054.
22. Smith, H.M., Turner, A.F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser, *Applied Optics*, 1965, vol. 4, issue 1, pp. 147-148. DOI: 10.1364/ao.4.000147.
23. Sheftal R.N., Cherbakov I. V. Mechanism of condensation of heteroepitaxial A^3B^5 layers pulse of moderate power, *Crystal Research and Technology*, 1981, vol. 16, issue 8, pp. 887-891. DOI: 10.1002/crat.19810160805.
24. Chowdhury F.R., Gupta M., Tsui Y.Y. Nanocrystalline GaAs thin films by pulsed laser deposition, *Proceedings of SPIE*, Photonics North 2012, 6-8 June 2012, Montréal, Canada, ed. by J.-C. Kieffer. Bellingham, WA, SPIE Publ., 2012, vol. 8412, pp. 84121U-1-84121U-7. DOI: 10.1117/12.2001471.
25. Li S., Lin Z., Hu W. et al. Exploration of growth conditions of TaAs Weyl semimetal thin film using pulsed laser deposition, *Chinese Physics* B, 2023, vol. 32, issue 4, art. no. 047103, 9 p. DOI: 10.1088/1674-1056/acb913.

26. Nguyen Van T., Laborde E., Champeaux C. et al. Tunability of optical properties of InSb films developed by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 2023, vol. 619, art. no. 156756, 12 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156756.
27. Tang P., Li B., Feng L. et al. Structural, electrical and optical properties of AlSb thin films deposited by pulsed laser deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 692, pp. 22-25. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.016.
28. Tang P., Wang W., Li B. et al. The properties of Zn-doped AlSb thin films prepared by pulsed laser deposition, *Coatings*, 2019, vol. 9, issue 2, art. no. 136, 9 p. DOI: 10.3390/coatings9020136.
29. Yimam D.T., Zhang H., Momand J., Kooi B.J. Pulsed laser deposited stoichiometric GaSb films for optoelectronic and phase change memory applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, vol. 133, art. no. 105965, 9 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965.
30. Hafez M.A., Elamrawi K.A., Elsayed-Ali H.E. Pulsed laser deposition of InP thin films on sapphire (1000) and GaAs (100), *Applied Surface Science*, 2004, vol. 233, issue 1-4, pp. 42-50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.02.066.
31. Iribarren A., Castro-Rodríguez R., Ponce-Cabrera L., Peña J.L. Growth of polycrystalline InP thin films by the pulsed laser deposition technique, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 510, issue 1-2, pp. 134-137. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.302.
32. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S. et al. Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 2022, vol. 743, art. no. 139064, 8 p. DOI: 10.1016/J.TSF.2021.139064.
33. Pashchenko A.S., Devitsky O. V., Lunina M.L. et al. Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on Si (001) substrate using pulsed laser deposition, *Vacuum*, 2024, vol. 227, art. no. 113372, 9 p. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372.

Review

Pulsed laser deposition OF III-V semiconductor thin films: review

O.V. Devitsky[1,2]

[1]*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia*

[2]*North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.621

Abstract: This review highlights the latest advancements in pulsed laser deposition of III-V semiconductor thin films on various substrates. The pulsed laser deposition method is shown to be highly effective and distinct from other thin film deposition techniques due to its discrete nature. Epitaxial growth of III-V thin films is crucial for developing new optoelectronic devices. The review presents experimental data on how various pulsed laser deposition parameters affect the structural, optical, and electrical properties as well as the stoichiometry of binary and multicomponent III-V thin films. It is demonstrated that achieving the highest structural quality in III-V thin films requires using femtosecond and nanosecond lasers with wavelengths ranging from 248 nm to 532 nm, a pulse energy density of no more than 3 J/cm², and substrate temperatures between 300 and 400°C. Additionally, the target material should be monolithic and have the highest possible density.

Keywords: pulsed laser deposition, thin films, III-V compounds, substrate temperature, energy density, stoichiometry.

Девицкий Олег Васильевич – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»; старший научный сотрудник научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

Oleg V. Devitsky – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Senior Researcher, Scientific and Educational Center for Photovoltaics and Nanotechnology North Caucasus Federal University.

Поступила в редакцию/received: 05.08.2024; после рецензирования/revised: 03.09.2024; принята/accepted 04.09.2024.

УДК 621.793 *Обзор*

Способы снижения плотности образования капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении: обзор

О.В. Девицкий[1,2]

[1]ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»
344006, Россия, Ростовская область, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
[2]ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355017, Россия, Ставропольский край, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
v2517@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.631

Аннотация: В настоящем обзоре описываются способы снижения плотности капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении. Показано, что метод импульсного лазерного напыления является перспективным методом для получения тонких пленок множества разнообразных материалов, а основным фактором препятствующим его промышленному применению является образование капель на поверхности тонких пленок. Описаны основные причины образования капель, а также дана классификация способов снижения плотности капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении. Полностью устранить капли без снижения качества и изменения стехиометрического состава тонких пленок чрезвычайно сложно и на данный момент никому из исследователей не удавалось. Самым эффективным способом снижения плотности капель является оптимизация параметров импульсного лазерного напыления для определенных групп материалов. Использование сегментированной мишени из кристаллических материалов, её вращение с определенной скоростью и использование эксимерных лазеров при значениях плотности энергии лазерного излучения несколько большей, чем величина порога абляции способствует снижению плотности капель на поверхности тонких пленок до 10^3 см$^{-2}$. Наибольшее влияние на образования капель оказывают физико-химические процессы на поверхности мишени. Наиболее эффективным активным способом снижения плотность капель вплоть до $2 \cdot 10^3$ см$^{-2}$ является скоростная фильтрация.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, тонкие пленки, плотность капель, скоростная фильтрация, сегментированная мишень, двухимпульсное лазерное напыление, плотность энергии лазерного излучения.

1. Введение

Импульсное лазерное напыление (ИЛН) является эффективным методом получения тонких пленок (ТП) различных соединений: металлов [1-2], диэлектриков [3], оксидов [4-5], различных типов полупроводников [6-9], высокотемпературных сверхпроводников [10, 11], сегнетоэлектриков [12], мультиферроиков [13], полимеров [14], органических соединений [15] и даже биологических объектов [16].

Однако на множество достоинств ИЛН у него есть достаточно серьезный недостаток, заключающийся в том, что вместе с материалом мишени на поверхности подложки осаждается некоторое количество капель микронного и субмикронного размера. Причины образования капель при ИЛН заключаются в выборе неоптимальных параметров

© О.В. Девицкий, 2024

лазерного излучения (плотность энергии в импульсе, длина волны и длительность импульса) [17], а также в некоторых свойствах напыляемых материалов, например, наличие металлов с поверхностно-активными свойствами: сурфактант эффекта *Bi* [18]. Капли свойственны и другим методам получения тонких пленок [19-22], однако именно для ИЛН являются серьезным препятствием роста высококачественных эпитаксиальных ТП и в определённой степени мешают использование ИЛН в качестве промышленного метода для производства приборов оптоэлектроники.

Существующие способы снижения плотности капель на поверхности ТП можно разделить на две большие группы: активные, которые используют различные технические средства, препятствующие каплям достигать поверхности подложки; пассивные методы, которые предотвращают образование капель в процессе распыления мишени и расширения плазменного факела. Самый основной и наиболее эффективный пассивный способ снижения плотности капель – это оптимизация параметров ИЛН для определенных групп материалов. Также оптимизация параметров ИЛН позволяет одновременно решить и проблему нестехиометрии состава тонких пленок $III-V$ [7]. Среди активных способов наибольшей эффективностью снижения капель обладает способ скоростной фильтрации. Фильтры капель обычно выполнение в виде диска с узкой щелью помещают между мишенью и подложкой, а частота вращения фильтра должна быть синхронизирована с частотой следования лазерных импульсов. При расширении плазменного факела скорость капель даже субмикрометрового размера значительно меньше (35-65 м/с), чем у атомов и ионов (около 200-250 м/с), и поэтому их прохождение сквозь щель фильтра может быть синхронизирована по времени с частотой вращения, а капли осаждаются на поверхности фильтра и практически не достигают поверхности подложки [23]. Минимальная плотность капель на поверхности ТП при использовании такого способа составляет $2 \cdot 10^3$ см$^{-2}$ при скорости вращения 1500-3500 оборотов/мин. Недостатком способа скоростной фильтрации является снижение скорости роста пленки более чем на 20%.

Полностью устранить капли при ИЛН чрезвычайно сложно и на данный момент никому не удавалось. К тому же использование активных и некоторых пассивных способов снижения плотности капель нивелируют многие преимущества ИЛН перед другими методами получения ТП. Наиболее предпочтительным способом снижения капель является способ оптимизация параметров ИЛН при помощи методов машинного обучения [24], которые способен собирать мультимодальные технологические данные in situ, которые могут использоваться для обратной связи с целью

оптимизации параметров ИЛН для конкретных материалов. В настоящем обзоре представляются исследования, посвящённые способам снижения капель на поверхности ТП при импульсном лазерном напылении.

2. Обзор современных способов снижения капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении

Очень простой и эффективный способ снижения капель при ИЛН ТП $MoSe_2$ предложен в работе [25]. На расстоянии от 2 см мишени в направлении расширения плазменного факела авторами работы был установлен мишени противокапельный экран в виде диска диаметром 8 мм. Мишень из $MoSe_2$ распылялась на площади 5 × 5 мм лазерными импульсами длительностью 15 нс с частотой повторения 25 Гц и плотностью энергии 7,5 Дж/см^2 в атмосфере аргона при давлении 2 Па. К кремниевой подложке, которая располагалась на расстоянии 3,5 см от противокапельного экрана был приложен отрицательный электрический потенциал величиной от 0 до −200 В. Было показано, что основная часть капель, образующиеся при ИЛН $MoSe_2$, не имели значительного отклонения от прямолинейной траектории и поэтому напылялись на экран. На поверхность подложки попадала только атомная и ионная компонента плазменного факела, которая рассеивались с достаточно большой угловой апертурой и претерпевала столкновениях с такими же атомами плазменного факела или атомами аргона. Исследования морфологии, полученных ТП показали, что капли имели сферическую форму и максимальный размер не более 50 нм. Капли состояли из $MoSe_2$ и Mo, а их плотность на поверхности ТП не превышала 10^6 см$^{-2}$. Недостатком представленного способа является низкая скорость напыления, а также получение аморфных ТП с неплотной структурой и высокой шероховатостью поверхности в случае ИЛН без приложения электростатического потенциала. При приложении электростатического потенциала величиной –200 В к подложке позволяло получить ТП с значительно меньшей шероховатостью поверхности, однако структура пленок по прежнему была аморфной и имела поры.

В работе [26] описаны два способа снижения капель при вне осевой геометрий ИЛН при получении аморфных ТП SiO_x: когда плоскость подложки расположена совпадает с траекторией расширения плазменного факела (вне осевая геометрии напыления) и когда между плоскостью подложки в направлении траекторией расширения плазменного факела помешен экран в виде (вне осевая геометрии напыления с затенением). ИЛН проводили из вращающейся кремниевой мишени лазерными импульсами длительностью 10 нс с частотой повторения 10 Гц и длиной

волны 1064 нм подложки *Si* (100) в атмосфере смеси 90 об.% аргона и 10 об.% кислорода. Установлено, что при стандартной осевой геометрии ИЛН, когда плоскость подложки и мишени параллельны, а плоскость подложки расположена перпендикулярна траектории расширения плазменного факела плотность капель $3{,}55 \cdot 10^5$ см^2 при площади покрытия каплями около 16,3% от всей исследуемой поверхности пленки. Применение вне осевой геометрии напыления незначительно снижает плотность капель до $3{,}45 \cdot 10^5$ см^2 при площади покрытия каплями около 13,5%. При использований вне осевой геометрии напыления с затенением плотность капель была значительно снижена – $1{,}2 \cdot 10^4$ см^2 при площади покрытия каплями не более 0,2%. Причем средний размер капель на ТП, полученных при вне осевой геометрии напыления с затенением примерно в 20 раз меньше чем без затенения. Данный способ можно считать наиболее эффективным для получения ТП практически не содержащие капель, причем при использовании вне осевой геометрии напыления скорость роста ТП может достигать достаточно высоких значений вплоть до $4 \cdot 10^{-3}$ нм/импульс (2,4 нм/мин). Основным недостатком данного способа является то, что ТП имеют субстехиометрический состав и аморфную структуру.

Другим динамично развивающимся способом является двухимпульсное лазерное напыление, которое было наиболее удачно описано в работе [27]. Для получения ТП TaO_2 из мишени *Ta* распыляли в атмосфере O_2 сначала импульсом УФ-лазера с длинами волн 248 нм, при этом импульсы второго ИК-лазера с длиной волны 1064 нм были направлены практически параллельно поверхности мишени для её предварительного прогрева и удаления избыточной шероховатости поверхности мишени. Управляемая задержка между импульсами УФ- и ИК-лазера была установлена с помощью высокоточного цифрового генератора задержки и изменялась от 10 мкс до 1 мс. Плотность энергии в импульсе УФ-лазера составляла 6,3 Дж/см^2. Было показано, что при увеличении давления O_2 от 10 до 20 Па плотность капель соответственно снижалась с 10^6 см$^{-2}$ до $5 \cdot 10^4$ см$^{-2}$, а средний размер капель наоборот увеличивался с 100 нм до нескольких микрометров. Это было объяснено тем, что на поверхности танталовой мишени при более высоких давлениях кислорода происходило лазерно-индуцированное окислением тантала, что в свою очередь постепенно изменяло ее теплофизические и оптические свойства. Таким образом с возрастанием количества поглощённых мишенью лазерных импульсов приводило к увеличению толщины распыляемого слоя поверхности мишени и соответственно объема генерируемой капли. Для ТП *Ta* полученных в вакууме $7 \cdot 10^{-4}$ Па было

обнаружено, что существует пороговая плотность энергии ИК-лазерного импульса, выше которой были получены ТП с плотность капель не более 10^2 см$^{-2}$. Также было установлено, что плотность капель уменьшается с ростом плотности энергии ИК-лазера от 7,5 Дж/см^2 и выше ростом наблюдалось практически полное отсутствие капель. Данный способ несмотря на свою эффективность технически сложен и применим в большей степени для однокомпонентных ТП.

Представление выше способы направлены на снижение количества капель уже после их генерации на поверхности мишени. Недавно в работе [28] было показано, что генерацию капель можно существенно снизить, используя систему для двунаправленного распыления мишени, при которой угол падения импульсного лазерного луча по отношению к поверхности мишени меняет свой знак в зависимости от угла поворота и положения мишени. Иными словами, происходит чередование направления распыления мишени, которое в значительной мере уменьшает формирование конических периодических образований на поверхности мишени, которые, являются основным источником генерации капель. ИЛН проводилось из спрессованной мишени, состоящей из порошков Y_2O_3 и Ga_2O_3 эксимерным KrF-лазером с длиной волны 248 нм и частотой повторения импульсов 100 Гц в атмосфере O_2 при давлении 2 кПа. Максимальная плотность капель средним размером 10-100 нм и более 100 нм на поверхности ТП $Y_3Ga_5O_{12}$, полученных способом двунаправленного распыления мишени при ИЛН составляет 10^4 см$^{-2}$ и 10^3 см$^{-2}$ соответственно. В работе [29] также было изучено влияние направления распыления мишени $GaSb$ лазерными импульсами с углом падения 45°, плотностью энергии 1,5 Дж/см^2, длиной волны 248 нм в среде аргона при давлении 3 Па. В ней также показано, что формирование конических образований на поверхности мишени во время ИЛН нежелательно по двум основным причинам: направленные конические образования длинной более 1 мкм значительно снижают плотность энергии лазерных импульсов и соответственно скорость роста ТП; также на этих конических образованиях происходит отклонение траектории плазменного факела на небольшой угол в сторону оси лазерного излучения от её исходной траектории, которая является нормальной к поверхности подложки. Форма и длина конических образований более 1 мкм на поверхности мишени напрямую может быть связана увеличением плотности капель Ga с с размерами от 100 нм до 3 мкм на поверхности ТП. Для предотвращения образования конических образований и соответственно снижения плотности капель на поверхности ТП мишень вращали на 180° после каждых 1000 лазерных импульсов. Было отмечено,

что конические образования были обнаружены только на узком краю между распыленными и не распыленными областями мишени и связано с низкой точностью определения углового положения при вращении мишени. Показано, что при вращении мишени на 180° после каждых 1000 лазерных импульсов наблюдается резкое снижение плотности капель, а также их среднего размера. На поверхности ТП, полученной при таком способе наблюдались менее десятка капель размером от до 1 мкм и несколько капель с размерами 2-3 мкм. Вероятнее всего, что эти капли возникают из-за упомянутого выше узкого края между распыленными и не распыленными областями мишени.

В работе [30] были выращены эпитаксиальные ТП $Y_3Ga_5O_{12}$ на подложке YAG с ориентацией (100) методом ИЛН с использованием монолитной и сегментированной мишени. Монолитная мишень была изготовлена прессованием и спеканием порошков Y_2O_3 и Ga_2O_3, сегментированная мишень – это диск, состоящий из двух сегментов: 3/8 из общей площади мишени состояло из Y_2O_3, а 5/8 из Ga_2O_3, стехиометрический состав мишеней был идентичен. Мишени распылялась лазерными импульсами с частотой следования 20 Гц, длительностью 20 нс и длиной волны 248 нм (УФ) в атмосфере O_2 при давлении 2 Па. Плотность энергии лазерного импульса составляла 1 Дж/см^2. Скорость вращения мишеней составляла 1 оборот/с. В качестве подложки использовался полированный YAG с ориентацией (100), которая нагревалась до температуры 760°С CO_2-лазером с длиной волны 10,6 мкм и максимальной выходной мощностью 38 Вт. Показано, что ТП $Y_3Ga_5O_{12}$, полученная с использованием сегментированной мишени, содержала примерно в 100 раз меньше капель, чем ТП, выращенная с использованием монолитной мишени. Определено, что после ИЛН поверхность монолитной мишени имеет конические образования диаметром до 10 мкм, а на поверхности сегментированной мишени таких образований не было обнаружено.

В работе [31] исследовано ИЛН ТП из металлических мишеней (Al, Au, Co, Cu, Fe, Ti), кремниевой мишени и мишени из сплава $FeSiGaRu$ наносекундными импульсами с длиной волны 308 нм, длительностью 28 нс в вакууме 10^{-7} Па. Расстояние между мишенью и подложкой составляла 35 мм. Мишень вращалась вокруг своей оси с постоянной скоростью. Было обнаружено, что морфология поверхности мишеней при ИЛН сильно различается в зависимости от материала мишени. Для мишеней из Cu и Au конические образования на поверхности не были обнаружены при использовании всех плотностей энергии в интервале значений между порогом абляции и 6 Дж/см^2. На поверхности мишени из Ti конические

образования наблюдались только в узком диапазоне плотностей энергии немного выше порога абляции. Для мишени из Si этот диапазон немного больше порога абляции, а для мишеней из Al, Co, Fe и $FeSiGaRu$ ещё шире и достигает 5 Дж/см^2. Обнаружено, что плотность капель при неподвижной траектории лазерного излучения в 10 раз больше, чем при сканировании поверхности мишени лазерными импульсами. Причем при сканировании средний размер капель также значительно снижается. Установлено, что ИЛН из мишени $FeSiGaRu$ при увеличении плотности энергии лазерного излучения вплоть до 6 Дж/см^2 плотность капель снижается до10^{-3} мкм^2. При плотностях энергии лазерного излучения выше 3,2 Дж/см^2 материал мишени переносился не конгруэнтно. Длительное распыление всех мишеней приводило к увеличению плотности и среднего размера капель.

В работе [32] было показано, что оптимизация параметров ИЛН при получении ТП B_4C имеет решающее значение для их применения, покрытие поверхности ТП каплями свыше 36% сильно влияет на их свойства. ТП были получены на подложках Si (100) ИЛН мишени B_4C изготовленной методом горячего прессования и вращающейся со скоростью 1 оборот/минуту эксимерным лазера с диной волны 248 нм, частотой следования импульсов 10 Гц, плотность энергии изменялась от 2 до 14,3 Дж/см^2. Расстояние от мишени до подложки было 4,8 см, давление не превышало 10^{-5} Па, а температура подложки составляла 25°С. Отмечено, что средний размер капель увеличивался с возрастанием количества лазерных импульсов, а плотность капель со средним размером менее 0,5 мкм имело максимальное значение $3\cdot10^7$ мм$^{-2}$. При снижении плотности энергии площадь, покрытая каплями монотонно снижается, а число капель с средним размером более 1 мкм снижается строго линейно. Иные процессы образования капель проходят при ИЛН многокомпонентных ТП как было показано в работе [35], где получены и исследованы зависимости образования капель на поверхности ТП $GaInAsP$ на подложках $GaAs$ (001). ИЛН проводилось при давлении остаточных газов 10^{-4} Па при помощи $YAG:Nd^{3+}$-лазера с длиной волны 532 нм, расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм. Мишень формировалась методом холодного прессования из порошков GaP, $GaAs$ и $InAs$ при давлении 207 МПа, а затем спекалась в атмосфере $H_2:N_2$ при температуре 850°С и давлении $13{,}2\cdot10^4$ Па в течение 2 ч. Температура подложки $GaAs$ составляла 450°С, а время напыления для всех ТП было 60 минут. Установлено, что наибольшая плотность капель - 0,255 мкм$^{-2}$ наблюдается на поверхности ТП, выращенных при плотности энергии 2,0 Дж/см^2, а её увеличение до 3,2 Дж/см^2 сопровождается уменьшением плотности капель до 0,03 мкм$^{-2}$, но увеличением их размера с 0,4 мкм до

1,35 мкм соответственно. Также было обнаружено, что при плотности энергии 2,6 – 3,2 Дж/см^2 происходил распад более крупных капель и образование на их месте кластеров из более мелких капель, чего не наблюдалось при плотности энергии менее 2,6 Дж/см^2. Это явление было связано с изменением модели распыления мишени с термического на гидродинамическое распыление при ИЛН многокомпонентных мишеней с высокой плотностью энергии лазерного излучения с образованием и выбросом жидких капель сферической формы. При исследовании состава ТП *GaInAsP* было определено, что капли состоят из *In*, а основными причинами образования капель являются наличие фракции *In* в жидких каплях на поверхности мишени при распылении, а также высокая поверхностная диффузия *In* из объема ТП к её поверхности. В ходе исследования морфологии поверхности ТП установлено, что капли *In* преимущественно упорядочены вдоль линий, параллельных или перпендикулярных друг другу. Это связано со структурными дефектами пленок в виде дислокаций несоответствия, возникающими из-за рассогласования постоянных решетки ТП *GaInAsP* и подложки *GaAs*.

3. Заключение

Для получения тонких пленок методом ИЛН с минимальной плотностью капель на поверхности с сохранением стехиометрии состава необходимо проводить оптимизацию параметров (плотность энергии и длина волны лазерного излучения, угол между траекторией лазерного излучения и плоскостью поверхности мишени, скорость сканирования лазерного излучения, скорость вращения мишени, давление фонового газа). Среди активных методов снижения капель наименьшую плотность капель $2 \cdot 10^3$ см$^{-2}$ достигается при использовании скоростной фильтрации, однако основным недостатком этого способа является значительное снижение скорости роста ТП более чем на 20%.

Публикация выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН № 122020100326-7.

Библиографический список:

1. **Dikovska, A.** Picosecond Pulsed Laser Deposition of Metals and Metal Oxides / A. Dikovska, G. Atanasova, T. Dilova et al. // Materials. – 2023. – V. 16. – I. 19. – Art. № 6364. – 14 p. DOI: 10.3390/ma16196364.
2. **Pedarnig, J.D.** Ultrashort and short-pulse laser ablation for chemical element analysis and thin film deposition of complex materials / J.D. Pedarnig, S. Keppert, N. Giannakaris et al. // Proceedings SPIE High-Power Laser Ablation VIII. – 2024. – V. 12939. – P. 1293907-1-1293907-5. DOI: 10.1117/12.3010133.
3. **Mohammed, F.K.** Characteristics of aluminium nitride thin film prepared by pulse laser deposition with varying laser pulses / F.K. Mohammed, A. Ramizy, N.M. Ahmed et al. // Optical Materials. – 2024. – V. 153. – Art. № 115622. – 8 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115622.
4. **Khartsev, S.** Electrical and optical properties of a Cu_2O/β-Ga_2O_3 pn-junction / S. Khartsev, A. Sarakovskis, L. Grinberga et al. // Physica Status Solidi (a). – 2024. – V. 221. – I. 10. – Art. № 2300958. – 7 p. DOI: 10.1002/pssa.202300958.

5. **Salaün, M.** Growth and characterization of rubidium titanyl phosphate thin films by pulsed laser deposition / M. Salaün, A. Thiam, S. Kodjikian et al. // Materialia. – 2024. – V. 34. – Art. № 102068. – 8 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102068.
6. **Pashchenko, A.S.** Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on *Si* (001) substrate using pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina et al. // Vacuum. – 2024. – V. 227. – Art. № 113372. – 9 p. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372.
7. **Девицкий, О.В.** Исследование состава пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных методом импульсного лазерного напыления / О.В. Девицкий, А.А. Кравцов, И.А. Сысоев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. - С. 96-105. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096.
8. **Pashchenko, A.S.** Growth of nanotextured thin films of GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions on GaP substrates by pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2023. – V. 14. – I. 5. – P. 601-605. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-601-605.
9. **Salih, E.Y.** Fabrication of CdSe/Si nanostructure for self-powered visible light photodetector / E. Yahya Salih // Materials Letters. – 2024. – V. 371. – Art. № 136930. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136930.
10. **Zhang, J.-Y.** Unveiling the growth mechanism of *FeSeTe* films by pulsed laser deposition technique / J.-Y. Zhang, Y.-X. He, T. He et al. // Superconductor Science and Technology. – 2024. V. 37. – I. 5. – Art. № 055007. – 7. DOI: 10.1088/1361-6668/ad3c9b.
11. **Wu, X.** Effect of laser energy density on microstructure and critical current of *YGBCO* and *HGBCO* films fabricated by PLD / X. Wu // Physica C: Superconductivity and Its Applications. – 2024. – V. 623. – Art. № 1354547. – 8 p DOI: 10.1016/j.physc.2024.1354547.
12. **Raman, T.S.A.** Influence of oxygen pressure during deposition on the microwave dielectric tunability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films in PLD process / T.S. Akhil Raman, B. Arun, C. Shivakumar et al. // Applied Surface Science. – 2024. – Art. № 160477. – 9 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160477.
13. **Park, J.M.** Characterization of polycrystalline $BiFeO_3$ films prepared by magnetic-field-assisted 90° off-axis pulsed laser deposition / J.M. Park, M. Okuyama // Japanese Journal of Applied Physics. – 2024. – V. 63 – I. 6. – Art. № 065502. – 7 p. DOI: 10.35848/1347-4065/ad4ccb.
14. **Fischer, D.** The effect of molecular weight and deposition temperature on the formation of poly(ethylene oxide) films using the femtosecond pulsed laser deposition / D. Fischer // Polymer Crystallization. – 2020. – V. 3. – I. 5. – Art. № e1015. – 15 p. DOI: 10.1002/pcr2.10153.
15. **Lin, C.H.** Control of self-organization of drop-casted Nafion film for improving proton conduction in a polymer-electrolyte-membrane fuel cell to raise its output power density / C.H. Lin, H.H. Chen, K.Y. Zhan et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – I. 68. – P. 26609-26618. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.031.
16. **Caricato, A.P.** MAPLE and MALDI: Theory and experiments / A.P. Caricato // In book: Lasers in Materials Science. Springer Series in Materials Science. – 2014. – V. 191. – P. 295-323. DOI: 10.1007/978-3-319-02898-9_12.
17. **Mustofa, S.** Formation of droplets on thin film surface in pulsed laser deposition using metal targets / S. Mustofa, S. Tsuyuguchi, T. Araki et al. // Quarterly Journal of the Japan Welding Society. – 2003. – V. 21. – I. 3. – 338-343. DOI: 10.2207/qjjws.21.338.
18. **Девицкий, О.В.** Структура и состав тонких пленок $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$, полученных методом импульсного лазерного напыления / О.В. Девицкий // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 593-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.593.
19. **Chen, Y.S.** Indium droplet formation in InGaN thin films with single and double heterojunctions prepared by MOCVD / Y.S. Chen, C.H. Liao, C.T. Kuo et al. // Nanoscale Research Letters. – 2014. – V. 9. – I. 1. – Art. № 334. – 12 p. DOI: 10.1186/1556-276X-9-334.
20. **Lunin, L.S.** Ion-beam deposition of thin AlN films on Al_2O_3 substrate / L.S. Lunin, O.V. Devitskii, I.A. Sysoev et al. // Technical Physics Letters. – 2019. – V. 45. – I. 12. – P. 1237-1240. DOI: 10.1134/S106378501912023X.
21. **Ptak, A.J.** Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy / A.J. Ptak, R. France, D.A. Beaton et al. // Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 338. – I. 1. – P. 107-110. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.10.040.
22. **Koski, K.** Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films / K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 115. – I. 2-3. – P. 163-171. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00172-3.
23. **Yoshitake, T.** Elimination of droplets using a vane velocity filter for pulsed laser ablation of $FeSi_2$ / T. Yoshitake, G. Shiraishi, K. Nagayama // Applied Surface Science. – 2002. – V. 197-198. – P. 379-383.

DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00344-6.
24. **Harris, S.B.** Deep learning with plasma plume image sequences for anomaly detection and prediction of growth kinetics during pulsed laser deposition / S.B. Harris, C.M. Rouleau, K. Xiao et al. // npj Computational Materials. – 2024. – V. 10. – Art. №. 105. – 8 p. DOI: 10.1038/s41524-024-01275-w.
25. **Неволин, В.Н.** Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана / В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, Р.И. Романов // Журнал технической физики. – 2009. – Том. 11. – Вып. 11. - С. 120-127.
26. **Lackner, J.M.** Pulsed laser deposition: a new technique for deposition of amorphous SiO_x thin films / J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner et al. // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 163-164. – P. 300-305. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00612-6.
27. **György, E.** Deposition of particulate-free thin films by two synchronised laser sources: Effects of ambient gas pressure and laser fluence / E. György, I.N. Mihailescu, M. Kompitsas et al. // Thin Solid Films. – 2004. – V. 446. – I. 2. – P. 178-183. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.071.
28. **Prentice, J.J.** Particulate reduction in PLD-grown crystalline films via bi-directional target irradiation / J.J. Prentice, J.A. Grant-Jacob, S.V. Kurilchik et al. // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2019. – V. 125. – I. 2. – Art. № 152. – 8 p. DOI: 10.1007/s00339-019-2456-5.
29. **Yimam, D.T.** Pulsed laser deposited stoichiometric *GaSb* films for optoelectronic and phase change memory applications / D.T. Yimam, H. Zhang, J. Momand, B.J. Kooi // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – V. 133. – Art. № 105965. – 9 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965.
30. **Grant-Jacob, J.A.** Particulate reduction in ternary-compound film growth via pulsed laser deposition from segmented binary-targets / J.A. Grant-Jacob, J.J. Prentice, S.J. Beeche. // Materials Research Express. – V. 5. – № 3. – Art. № 036402. – 8 p. DOI: 10.1088/2053-1591/aab0ef.
31. **Van de Riet, E.** A new method for the reduction of droplet deposition onto laser deposited thin metal films / E. Van de Riet, U.K.P. Biermann, J. Dieleman // Thin Solid Films. – 1994. – V. 241. – I. 1-2. – P. 134-137. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90413-8.
32. **Szörényi, T.** Number density and size distribution of droplets in KrF excimer laser deposited boron carbide films / T. Szörényi, R. Stuck, F. Antoni // Applied Surface Science. – 2005. – V. 247. – I. 1-4. – P. 45-50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.092.
33. **Pashchenko, A.S.** Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition / A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin et al. // Thin Solid Films. – 2022. – V. 743. – Art. № 139064. – 8 p. DOI: 10.1016/J.TSF.2021.139064.

References:

1. Dikovska A., Atanasova G., Dilova T. et al. Picosecond pulsed laser deposition of metals and metal Oxides, *Materials*, 2023, vol. 16, issue 19, art. no. 6364, 14 p. DOI: 10.3390/ma16196364.
2. Pedarnig J.D., Keppert S., Giannakaris N. et al. Ultrashort and short-pulse laser ablation for chemical element analysis and thin film deposition of complex materials, *Proceedings SPIE High-Power Laser Ablation VIII*, 2024, art. no. 12939, 5 p. DOI: 10.1117/12.3010133.
3. Mohammed F.K., Ramizy A., Ahmed N.M. et al. Characteristics of aluminium nitride thin film prepared by pulse laser deposition with varying laser pulses, *Optical Materials*, 2024, vol. 153, art. no. 115622, 8 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115622.
4. Khartsev S., Sarakovskis A., Grinberga L. et al. Electrical and optical properties of a Cu_2O/β-Ga_2O_3 pn-junction, *Physica Status Solidi (a)*, 2024, vol. 221, issue 10, art. no. 2300958, 7 p. DOI: 10.1002/pssa.202300958.
5. Salaün M., Thiam A., Kodjikian S. et al. Growth and characterization of rubidium titanyl phosphate thin films by pulsed laser deposition, *Materialia*, 2024, vol. 34, art. no. 102068, 8 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102068.
6. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunina M.L. et al. Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on Si (001) substrate using pulsed laser deposition, *Vacuum,* 2024, vol. 227, art. no. 113372, 9 p. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372.
7. Devitsky O.V., Kravtsov A.A., Sysoev I.A. Issledovanie sostava plenok $GaAs_{1-y}Bi_y$, poluchennykh metodom impul'snogo lazernogo napyleniya [Study of the composition of $GaAs_{1-y}Bi_y$ films obtained by pulsed laser deposition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 96-105. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096. (In Russian).
8. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S. et al. Growth of nanotextured thin films of GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions on GaP substrates by pulsed laser deposition, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2023, vol. 14, issue 5, pp. 601-605. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-601-605.

9. Salih E.Y. Fabrication of CdSe/Si nanostructure for self-powered visible light photodetector, *Materials Letters*, 2024, vol. 371, art. no. 136930, 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136930.
10. Zhang J.-Y., He Y.-X., He T. et al. Unveiling the growth mechanism of FeSeTe films by pulsed laser deposition technique, *Superconductor Science and Technology*, 2024, vol. 37, issue 5, art. no. 055007, 7 p. DOI: 10.1088/1361-6668/ad3c9b.
11. Wu X. Effect of laser energy density on microstructure and critical current of YGBCO and HGBCO films fabricated by PLD, *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 2024, vol. 623, art. no. 1354547, 8 p. DOI: 10.1016/j.physc.2024.1354547.
12. Raman T.S.A., Arun B., Shivakumar C. et al. Influence of oxygen pressure during deposition on the microwave dielectric tunability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films in PLD process, *Applied Surface Science*, 2024, vol. 669, art. no. 160477, 9 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160477.
13. Park J.M., Okuyama M. Characterization of polycrystalline $BiFeO_3$ films prepared by magnetic-field-assisted 90° off-axis pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2024, vol. 63, issue 6, art. no. 065502, 7 p. DOI: 10.35848/1347-4065/ad4ccb.
14. Fischer D. The effect of molecular weight and deposition temperature on the formation of poly(ethylene oxide) films using the femtosecond pulsed laser deposition, *Polymer Crystallization*, 2020, vol. 3, art. no. e1015, 15 p. DOI: 10.1002/pcr2.10153.
15. Lin C.H., Chen H.H., Zhan K.Y. et al. Control of self-organization of drop-casted Nafion film for improving proton conduction in a polymer-electrolyte-membrane fuel cell to raise its output power density, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, issue 68, pp. 26609-26618. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.031.
16. Caricato A.P. MAPLE and MALDI: theory and experiments, *Lasers in Materials Science. Springer Series in Materials Science*, 2014, vol. 191, pp. 295-323. DOI: 10.1007/978-3-319-02898-9_12.
17. Mustofa S., Tsuyuguchi S., Araki T. et al. Formation of droplets on thin film surface in pulsed laser deposition using metal targets, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 2003, vol. 21, issue 3, pp. 338-343. DOI: 10.2207/qjjws.21.338.
18. Devitsky O.V. Struktura i sostav tonkikh plenok $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$, poluchennykh metodom impul'snogo lazernogo napyleniya [Structure and composition of thin $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$ films produced by pulsed laser deposition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 593-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.593. (In Russian).
19. Chen Y.S., Liao C.H., Kuo C.T. et al. Indium droplet formation in InGaN thin films with single and double heterojunctions prepared by MOCVD, *Nanoscale Research Letters*, 2014, vol. 9, issue 1. art. no. 334, 12 p. DOI: 10.1186/1556-276X-9-334.
20. Lunin L.S., Devitskii O.V., Sysoev I.A. et al. Ion-beam deposition of thin AlN films on Al_2O_3 substrate, *Technical Physics Letters*, 2019, vol. 45, issue 12, pp. 1237-1240. DOI: 10.1134/S106378501912023X.
21. Ptak A.J., France R., Beaton D.A. et al. Kinetically limited growth of GaAsBi by molecular-beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 2012, vol. 338, issue 1, pp. 107-110. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.10.040.
22. Koski K., Hölsä J., Juliet P. Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films, *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 115, issue 2-3, pp. 163-171. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00172-3.
23. Yoshitake T., Shiraishi G., Nagayama K. Elimination of droplets using a vane velocity filter for pulsed laser ablation of $FeSi_2$, *Applied Surface Science*, 2002, vol. 197-198, pp. 379-383. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00344-6.
24. Harris S.B., Rouleau C.M., Xiao K. et al. Deep learning with plasma plume image sequences for anomaly detection and prediction of growth kinetics during pulsed laser deposition, *npj Computational Materials*, 2024, vol. 10, art. no. 105, 8 p. DOI: 10.1038/s41524-024-01275-w.
25. Nevolin V.N., Fominskii V.Y., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Pulsed laser deposition of thin-film coatings using an antidroplet shield, *Technical Physics*, 2009, vol. 54, issue 11, pp. 1681-1688. DOI: 10.1134/S1063784209110218.
26. Lackner J.M., Waldhauser W., Ebner R. et al. Pulsed laser deposition: a new technique for deposition of amorphous SiO_x thin films, *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 163-164, pp. 300-305. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00612-6.
27. György E., Mihailescu I.N.,Kompitsas M. et al. Deposition of particulate-free thin films by two synchronised laser sources: Effects of ambient gas pressure and laser fluence, *Thin Solid Films*, 2004, vol. 446, issue 2, pp. 178-183. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.071.
28. Prentice J.J., Grant-Jacob J.A.,Kurilchik S.V. et al. Particulate reduction in PLD-grown crystalline films via bi-directional target irradiation, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2019, vol. 125, issue 2, art. no. 152, 8 p. DOI: 10.1007/s00339-019-2456-5.

29. Yimam D.T., Zhang H., Momand J., Kooi B.J. Pulsed laser deposited stoichiometric GaSb films for optoelectronic and phase change memory applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, vol. 133, art. no. 105965, 9 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965.
30. Grant-Jacob J.A., Prentice J.J., Beeche S.J. Particulate reduction in ternary-compound film growth via pulsed laser deposition from segmented binary-targets, *Materials Research Express*, vol. 5, no. 3, art. no. 036402, 8 p. DOI: 10.1088/2053-1591/aab0ef.
31. Van de Riet E., Biermann U.K.P., Dieleman J. A new method for the reduction of droplet deposition onto laser deposited thin metal films, *Thin Solid Films*, 1994, vol. 241, issue 1-2, pp. 134-137. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90413-8.
32. Szörényi T., Stuck R., Antoni F. Number density and size distribution of droplets in KrF excimer laser deposited boron carbide films, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 247, issues 1-4, pp. 45-50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.092.
33. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S. et al. Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 2022, vol. 743, art. no. 139064, 8 p. DOI: 10.1016/J.TSF.2021.139064.

Review

Methods for reducing droplet formation density on the surface of thin semiconductor films by pulse laser deposition: review

O.V. Devitsky[1,2]

[1]*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The RAS, Rostov-on-Don, Russia*
[2]*North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.631

Abstract: The review discusses the most effective methods for reducing droplet density on the surface of thin films during pulsed laser deposition. This review highlights pulsed laser deposition as a promising technique for producing thin films from a wide range of materials. However, a significant challenge to its industrial application is the formation of droplets on the thin film surface. The primary causes of the droplet formation are identified, and a classification of methods to reduce the droplet density during pulsed laser deposition is provided. Completely eliminating droplets without compromising the quality or altering the stoichiometric composition of the thin films is exceedingly difficult, and no researchers have achieved this to date. The most effective strategy for reducing the droplet density involves optimizing the pulsed laser deposition parameters for specific material groups. Techniques such as using a segmented crystalline target, periodically rotating it at a specific speed, and employing excimer lasers at the energy densities slightly above the ablation threshold have been shown to reduce the droplet density on the thin film surface to as low as 10^3 cm^{-2}. The physical and chemical processes occurring on the target surface have the greatest impact on the droplet formation. Among active methods, high-speed filtration is the most effective, capable of reducing droplet density to approximately $2 \cdot 10^3$ cm^{-2}.

Keywords: pulsed laser deposition, thin films, droplet density, high-speed filtration, segmented target, dual-pulse laser deposition, laser energy density.

Девицкий Олег Васильевич – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»; доцент кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Oleg V. Devitsky – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the RAS; Associate Professor, Department of Physical Chemistry, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 02.10.2024; принята/accepted 04.10.2024.

УДК 620.179.118.2:539.211 *Оригинальная статья*

О профильных характеристиках технических поверхностей применительно к наношероховатости

В.В. Измайлов, М.В. Новоселова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, Тверь, набережная Афанасия Никитина, 22
iz2v2@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.643

Аннотация. Рассмотрены параметры структуры технической поверхности на наномасштабном уровне, определяемые профильным методом. Показана возможность применения параметров, определяемых в соответствии с отечественными и международными стандартами для профиля шероховатости (микромасштабный уровень), к характеристике поверхности на наномасштабном уровне, выходящем за рамки стандартов. Такую возможность предоставляет лежащая в основе современных стандартов модель профиля технической поверхности как реализации широкополосного случайного нормального процесса. Проведена экспериментальная проверка нормальности процесса сравнением экспериментальных значений интегральной функции распределения вероятности ординат профиля с теоретическими значениями, подчиняющимися нормальному распределению. Приведены экспериментально полученные значения девяти наиболее важных параметров, а также их соотношения, подтверждающие достоверность модели профиля поверхности как нормального случайного процесса. Применение стандартных параметров профиля поверхности позволяет избежать ошибок и недоразумений, связанных с неоднозначной трактовкой того или иного параметра.

Ключевые слова: структура поверхности, наношероховатость, профильный метод, параметры профиля, нормальный случайный процесс.

1. Введение

Различные по назначению и конструкции контактные соединения используются практически в любом современном техническим устройстве. При этом в контакте участвуют технические поверхности, свойства и характеристики которых определяют надежность и эффективность контактного соединения и в конечном счете всего изделия. Направленное изменение этих свойств и характеристик осуществляется методами инженерии поверхности, один из которых заключается в управлении ее топографией [1]. В связи с этим существует потребность в количественных характеристиках топографии технических поверхностей на различных масштабных уровнях – от макроотклонений формы до наношероховатости.

Параметры структуры поверхности, определяемые профильным методом, регламентируются в настоящее время тремя отечественными стандартами: ГОСТ Р ИСО 4287 – 2014 [2], ГОСТ 2789-73 [3] и ГОСТ 25142-82 [4]. Первый из них гармонизирован с международным стандартом ISO 4287:1997 [5], актуальные версии двух других претерпели существенные изменения по сравнению с первоначальными редакциями. В 2021 году на смену международному стандарту ISO 4287:1997 [5] пришла

© В.В. Измайлов, М.В. Новоселова, 2024

серия стандартов ISO 21920, наибольший интерес из которых представляет стандарт ISO 21920-2:2021 [6]. Гармонизированного отечественного стандарта пока нет. Указанные выше стандарты распространяются на два вида отклонений поверхности от заданной формы – шероховатость и волнистость. Однако с развитием нанотехнологий и средств измерений стали использоваться параметры наношероховатости, например, для характеристики морфологии поверхности наноразмерных металлических пленок [7-9] или для оценки влияния наношероховатости на характеристики контакта твердых тел [10]. Авторы ранее рассматривали некоторые характеристики наношероховатости в сравнении с аналогичными характеристиками микрошероховатости в работе [11]. Однако в связи с появлением новых стандартов на характеристики рельефа поверхностей некоторые выводы и результаты этой работы устарели. Поэтому цель настоящей работы – проанализировать основные нормированные параметры наношероховатости в свете актуальных редакций отечественных и международных стандартов.

2. Теоретические предпосылки

В современных стандартах разделение рельефа на шероховатость и волнистость производится с помощью процедуры фильтрации. При этом профиль поверхности рассматривается как широкополосный случайный процесс, содержащий спектр гармоник различной пространственной частоты (длины волны). Параметры шероховатости и волнистости определяются по одним и тем же методикам и алгоритмам. Это дает основания использовать аналогичные параметры на уровне наношероховатости. К наношероховатости (субшероховатости) относят элементы рельефа поверхности высотой менее 25-30 нм [12]. Таковы нижние границы высот неровностей поверхностей в большинстве стандартов. Наиболее важные на наш взгляд параметры рельефа, применимые в том числе к наношероховатости, приведены ниже.

Параметры амплитуды профиля поверхности. В актуальных версиях отечественных стандартов фактически отсутствует усредненная характеристика высоты шероховатого слоя.

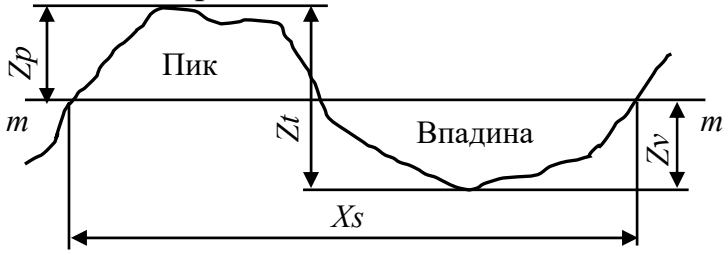


Рис. 1. Элемент профиля, *mm* – средняя линия профиля.

Оценкой высоты шероховатого слоя может служить параметр *Rc* –

средняя высота элементов профиля по [3]. Элементом профиля считается выступ и прилегающая к нему впадина (см. рис. 1). Параметр Rc рассчитывается по формуле $Rc = (1/n_e)\sum_{i=1}^{n_e} Zt_i$, где n_e – число элементов профиля в пределах базовой длины. Следующие четыре параметра являются экстремальными величинами, т.е. определяются единственным значением в пределах базовой длины или длины оценки:

- Rp – максимальная высота пика профиля, равная максимальному значению Zp в пределах базовой длины: $Rp = \max_{i=1\ldots n_e} Zp_i$;
- Rv – наибольшая глубина впадины профиля, равная максимальному значению Zv в пределах базовой длины: $Rv = \max_{i=1\ldots n_e} Zv_i$;
- Rz – максимальная высота профиля: $Rz = Rp + Rv$;
- Rt – общая высота профиля, равная максимальному значению Rz в пределах длины оценки. Очевидно, что для любого профиля $Rt \geq Rz$.

Поскольку на длине оценки обычно укладывается несколько базовых длин, параметры Rp, Rv, Rz могут усредняться по числу базовых длин, что повышает их статистическую устойчивость. Очевидно, что экстремальные параметры Rz и Rt, характеризующие высоту шероховатого слоя, подвержены сильному влиянию случайных единичных аномально высоких пиков и аномально глубоких впадин.

В международный стандарт [6] включены три параметра, характеризующие усредненные амплитудные параметры профиля:

- $R5p$ – five-point peak height (высота пика по пяти точкам) – среднее арифметическое пяти наибольших высот пиков в пределах длины оценки;
- $R5v$ – five-point pit depth (глубина впадин по пяти точкам) – среднее арифметическое пяти наибольших глубин впадин) в пределах длины оценки;
- $R10z$ – ten-point height (высота по десяти точкам), $R10z = R5p + R5v$.

Следующие два параметра статистически наиболее устойчивы и наиболее широко используются в метрологии поверхностей. Это арифметическое среднее отклонение оцениваемого профиля Ra и среднеквадратичное отклонение оцениваемого профиля Rq [3]. Рассчитываются эти параметры по стандартным методикам математической статистики для аналогичных характеристик любой случайной величины. Служить характеристикой высоты шероховатого слоя и многих других эксплуатационных свойств технической поверхности параметры Ra и Rq не могут, так как одному и тому же значению Ra или Rq могут соответствовать совершенно различные параметры размаха

высот элементов профиля Rz, Rp или Rv [13].

Опорная кривая профиля – информативная интегральная характеристика профиля технической поверхности. Фактически она представляет собой интегральную функцию распределения случайной величины – ординаты профиля $Z(x)$ – в пределах длины оценки. Опорная кривая профиля известна также как кривая Эбботта – Файрстоуна по имени авторов статьи, в которой она была предложена в 1934 году. В стандарте [3] она фигурирует как кривая коэффициента смятия профиля $Rmr(c)$ и выражает его зависимость от уровня сечения профиля c. Безразмерная величина $Rmr(c)$ равна отношению суммы длин сечений профиля линией, параллельной средней линии профиля и расположенной на расстоянии c по вертикали от вершины самого высокого выступа. Величина $c = 0$ соответствует вершине самого высокого выступа, а $c = 1$ – дну самой глубокой впадины на длине оценки. Типичный вид опорной кривой профиля представлен на рис. 2 в безразмерных координатах.

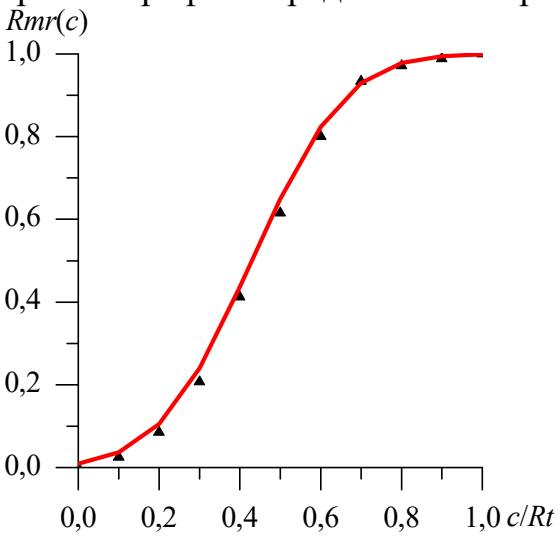


Рис. 2. Кривая коэффициента смятия профиля (кривая Эбботта – Файрстоуна). Линия – теоретическая зависимость, точки – экспериментальные значения.

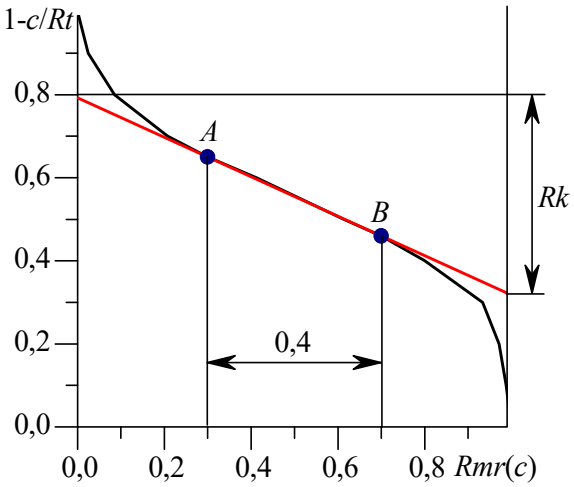


Рис. 3. Опорная кривая профиля и определение параметра Rk.

В таком виде она соответствует своему статистическому смыслу как интегральной функции распределения ординат профиля, но чаще ее изображают в другом виде (см. рис. 3), где вертикальная координата соответствует высоте шероховатого слоя, а горизонтальная – относительной доле материала на данном уровне сечения профиля.

На основании опорной кривой профиля устанавливается еще одна характеристика высоты шероховатого слоя, исключающая случайные выступы и впадины – высота ядра профиля Rk. Для определения параметра Rk вдоль опорной кривой перемещается скользящая секущая AB (см. рис. 3), проекция которой на ось абсцисс должна составлять 40%

от длины оценки. В процессе перемещения находится положение секущей с наименьшим наклоном к оси абсцисс. В этом положении секущая продолжается до пересечения с вертикальными границами графика, соответствующими $Rmr(c)=0$ и $Rmr(c)=1$ (см. рис. 3). Вертикальное расстояние между точками пересечений принимается за величину Rk. Согласно экспериментальным данным, величина Rk определяет, например, износостойкость гильз цилиндров двигателей внутреннего сгорания [13].

3. Образцы и методика исследований

Объектом исследования в данной работе является наношероховатость поверхности высоколегированной термообработанной стали после финишной обработки (доводки). В основном параметры профиля рельефа исследуемой поверхности определялись обработкой профилограмм, полученных с помощью атомного силового микроскопа фирмы «NT-MDT», некоторые параметры определялись средствами штатного программного обеспечения микроскопа. Поскольку рекомендации соответствующих стандартов по выбору базовой длины не распространяются на наномасштабный диапазон рельефа, базовая длина выбиралась из рекомендации наличия на ней от 20 до 40 пересечений профиля средней линией [13]. Длина оценки составляла 5 базовых длин согласно рекомендациям стандартов на шероховатость.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

Первый результат, на который необходимо обратить внимание, это экспериментальное подтверждение применимости нормального (Гауссовского) случайного процесса в качестве модели профиля наношероховатости исследуемой поверхности (см. рис. 1). На рис. 1 сплошная линия – теоретическая интегральная функция распределения ординат профиля, соответствующая нормальному распределению с математическом ожиданием, равным Rp, и среднеквадратичным отклонением, равным Rq (см. Таблицу 1). По оси абсцисс отложена безразмерная случайная величина – относительная ордината профиля c/Rt, а по оси ординат – безразмерный параметр $Rmr(c)$, тождественный вероятности данного значения случайной величины. Точки соответствуют экспериментальным значениям параметра $Rmr(c)$, полученным обработкой профилограмм. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки практически совпадают с теоретической кривой нормального распределения. Числовые значения профильных характеристик наношероховатости исследуемой поверхности приведены в Таблице 1. Доверительные интервалы соответствуют доверительной вероятности 95%, коэффициент вариации равен отношению среднеквадратического

отклонения к среднему значению. Параметры $R10z$, Rk и Rt характеризуются единственным значением на длине оценки, поэтому доверительный интервал и коэффициент вариации для них не рассчитывались.

Таблица 1. Параметры наношероховатости исследованной поверхности.

Характеристика	*Ra*	*Rq*	*Rc*	*Rz*	*Rp*	*Rv*	*R10z*	*Rk*	*Rt*
Среднее значение, нм	2,5	3,2	6,0	17,0	7,4	9,6	6,6	7,8	19,6
Доверительный интервал, нм	0,24	0,23	0,50	2,25	0,75	2,00	–	–	–
Коэффициент вариации, %	7,6	6,1	6,7	10,6	8,1	16,7	–	–	–

Ожидаемо наименьшие значения коэффициентов вариации имеют параметры, усредняемые на базовой длине (Ra, Rq, Rc). Экстремальные параметры – Rz, Rp, Rv – менее стабильны (характеризуются более высокими значениями коэффициентов вариации).

В Таблице 2 приведены соотношения некоторых параметров профиля, из которых можно сделать следующие выводы.

Таблица 2. Соотношения параметров наношероховатости исследованной поверхности.

Характеристика	*Rq/Ra*	*Rz/Rq*	*Rz/Ra*	*Rz/Rc*	*Rz/R10z*	*Rv/Rz*	*R10z/Rc*	*Rt/Rz*	*Rk/Rt*
Среднее значение	1,28	5,2	6,7	2,8	2,6	0,56	1,1	1,15	0,40
Доверительный интервал	0,026	0,50	0,70	0,22	0,28	0,042	–	–	–
Коэффициент вариации, %	1,7	7,7	8,4	6,4	8,5	6,1	–	–	–

Отношение параметров Rq / Ra практически совпадает с теоретическим значением 1,25 для нормального случайного процесса. Согласно известному в статистике правилу «шесть сигма» соотношение $Rz / Rq \approx 6$, что с учетом погрешности близко к экспериментальному значению из Таблицы 2. Полностью соответствует правилу «шесть сигма» соотношение $Rt / Rq = 5{,}98$ (с учетом последнего столбца Таблицы 2). Эти два результата еще раз подтверждают применимость модели случайного нормального процесса к профилю наношероховатости. Вновь появившийся в международном стандарте [6] параметр $R10z$ численно практически совпадает с параметром Rc, при этом определение первого проще, чем последнего. Однако и тот, и другой параметры лишь косвенно характеризуют высоту шероховатого слоя, о чем говорят величины соотношений Rz / Rc и $Rz / R10z$. Величина соотношения Rv / Rz говорит о несимметричности профиля: впадины преобладают по высоте над выступами профиля.

5. Заключение

Результаты проведенного анализа профильных характеристик технической поверхности на наномасштабном уровне свидетельствуют о возможности смещения нижней границы их применимости в область более

коротковолновых составляющих спектра рельефа, т.е. в область наношероховатости. Использование стандартных параметров для описания рельефа наношероховатости позволяет избежать неопределенностей и ошибок, связанных с неправильной трактовкой смысла того или иного параметра.

Библиографический список:

1. **Иванов, И.А.** Поверхность деталей машин и механизмов: учебное пособие для вузов / И.А. Иванов, С.В. Губенко, Д.П. Кононов. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 156 с.
2. Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры поверхности: ГОСТ Р ИСО 4287-2014; введ. 01.01.2016. – М.: Стандартинформ, 2014. – 20 с.
3. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики: ГОСТ 2789-73. – Взамен ГОСТ 2789-59; введ. 01.01.1975. – М.: Стандартинформ, 2018. – 7 с.
4. Шероховатость поверхности. Термины и определения: ГОСТ 25145-82; введ. 01.01.1983. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 20 с.
5. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters: ISO 4287:1997; 1st ed. 01.04.1997. – Geneva: ISO copyright office, 1997. 36 p.
6. Geometrical product specification (GPS) – Surface texture: Profile – Part 2: Terms, definitions, and surface texture parameters: ISO 21920-2:2021; 1st ed. 01.12.2021. – Geneva: ISO copyright office, 2021. 78 p.
7. **Иванов, Д.В.** Фрактальные свойства наноразмерных пленок никеля и хрома / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 138-152. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.138.
8. **Антонов, А.С.** Исследование морфологии рельефа пленок меди на поверхности слюды / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов, К.Б. Подболотов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 19-26. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.019.
9. **Иванов, Д.В.** Различные схемы получения фрактального рельефа наноразмерных пленок платины / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Е.М. Семенова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 156-165. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.156.
10. **Измайлов, В.В.** Влияние нанотопографии поверхностей на характеристики дискретного контакта твердых тел / В.В. Измайлов, М.В. Новоселова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 139-144.
11. **Измайлов, В.В.** О параметрах нанотопографии технической поверхности и её профиля / В.В. Измайлов, М.В. Новоселова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 313-321. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.313.
12. **Григорьев, А.Я.** Физика и микрогеометрия технических поверхностей / А.Я. Григорьев. – Минск: Беларуская навука, 2016. – 247 с.
13. **Уайтхауз, Д.** Метрология поверхностей. Принципы, промышленные методы и приборы / Д. Уайтхауз. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 472 с.

References:

1. Ivanov I.A., Gubenko S.V., Kononov D.P. *Poverkhnost' detalei mashin i mekhanizmov : uchebnoe posobie dlya vuzov* [The surface of machine parts and mechanisms: a textbook for universities]. Sankt-Peterburg: Lan', 2021, 156 p. (In Russian).
2. GOST R ISO 4287-2014. *Geometricheskie kharakteristiki izdelij (GPS). Struktura poverkhnosti. Profil'nyj metod. Terminy, opredeleniya i parametry struktury poverkhnosti* [Russian State Standard ISO 4287-2014 Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture. Profile method. Terms, definitions and surface texture parameters]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 20 p. (In Russian).
3. GOST 2789-73. *Sherokhovatost' poverkhnosti. Parametry i kharakteristi*ki [Surface roughness. Parameters and characteristics]. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 7 p. (In Russian).
4. GOST 25145-82. *Sherokhovatost' poverkhnosti. Terminy i opredeleniya* [Surface roughness. Terms and definitions]. Moscow, Standart Publ., 1982. 20 p. (In Russian).
5. ISO 4287:1997. *Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parame*ters. Geneva, ISO copyright office, 1997. 36 p.

6. ISO 21920-2:2021. *Geometrical product specification (GPS) – Surface texture: Profile – Part 2: Terms, definitions, and surface texture parameters*. Geneva, ISO copyright office, 2021. 78 p.
7. Ivanov D.V., Antonov A.S., Sdobnyakov N.YU. et. al. Fraktal'nye svojstva nanorazmernykh plenok nikelya i khroma [Fractal properties of nano-sized films of nickel and chromium] // *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 138-152. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.138. (In Russian).
8. Antonov A.S., Sdobnyakov N.YU., Ivanov D.V., Podbolotov K.B. Issledovanie morfologii rel'efa plenok medi na poverkhnosti slyudy [Research of morphology of the relief of copper films on the mica surface], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 19-26. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.019. (In Russian).
9. Ivanov D.V., Antonov A.S., Semenova E.M. et. al. Razlichnye skhemy polucheniya fraktal'nogo rel'efa nanorazmernykh plenok platiny [Different schemes for obtaining fractal relief of nanosized platinum films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 156-165. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.156. (In Russian).
10. Izmailov V.V., Novoselova M.V. Vliyanie nanotopografii poverkhnostej na kharakteristiki diskretnogo kontakta tverdykh tel [The influence of surfaces nanotopography on characteristics of solids discrete contact], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2016, issue 8, pp. 139-144. (In Russian).
11. Izmailov V.V., Novoselova M.V. O parametrakh nanotopografii tekhnicheskoj poverkhnosti i eyo profilya [On nanotopographic parameters of engineering surface and its profile], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2018, issue 10, pp. 313-321. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.313. (In Russian).
12. Grigor'ev A.YA. Fizika i mikrogeometriya tekhnicheskikh poverkhnostei [Physics and microgeometry of engineering surfaces]. Minsk: Belaruskaya navuka, 2016, 247 p. (In Russian).
13. Whitehouse D. Surfaces and their measurement. Oxford, Elsevier Science & Technology, 2004. 432 p.

Original paper

On the profile characteristics of technical surfaces as applied to nanoroughness

V.V. Izmailov, M.V. Novoselova
Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.643

Abstract. The parameters of the structure of a technical surface at the nanoscale level, determined by the profile method, are considered. The possibility of applying the parameters determined in accordance with domestic and international standards for the roughness profile (microscale level) to the characteristics of the surface at the nanoscale level, which goes beyond the standards, is shown. This possibility is provided by the model of the profile of a technical surface that underlies modern standards as an implementation of a broadband random normal process. An experimental verification of the normality of the process was carried out by comparing the experimental values of the integral probability distribution function of the profile ordinates with theoretical values that obey the normal distribution. The experimentally obtained values of the nine most important parameters, as well as their some relationships between them, are presented, confirming the reliability of the surface profile model as a normal random process. The use of standard surface profile parameters ensures to avoid errors and misunderstandings associated with ambiguous interpretation of one or another parameter.

Keywords: surface structure, nanoroughness, profile method, profile parameters, normal random process.

Измайлов Владимир Васильевич – д.т.н., профессор кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
Новоселова Марина Вячеславовна – к.т.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Vladimir V. Izmailov – Dr. Sc., Professor, Department of Applied Physics, Tver State Technical University
Marina V. Novoselova – Ph. D., Docent, Department of Applied Physics, Tver State Technical University

Поступила в редакцию/received: 08.06.2024; после рецензирования/revised: 30.06.2024; принята/accepted: 06.07.2024.

УДК539.216.2 *Краткое сообщение*

Моделирование ячеек адаптивного фазосдвигающего фильтра с оптическим управлением на основе многослойных структур фазоизменяемых материалов

А.В. Киселев, В.А. Михалевский, А.А. Невзоров, А.А. Бурцев, В.В. Ионин, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин

ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
murrkiss2009@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.651

Аннотация: В статье представлены результаты моделирования исследований фазового сдвига проходящего оптического пучка, обусловленного формированием слоистой структуры в элементарной управляемой ячейке из фазоизменяемого материала $Ge_2Sb_2Te_5$, подвергнутой управляющему воздействию импульсного лазерного излучения короткой и ультракороткой длительности. На основе термокинетического подхода анализируется кристаллизация тонкой пленки $Ge_2Sb_2Te_5$, учитываются кинетические свойства материала, энергия и длительность воздействующего лазерного излучения, аморфизация верхних слоев пленки при быстром нагреве и зависимость кинетических свойств от температуры. Для каждого воздействующего импульсного излучения построены графики толщины кристаллического слоя в материале пленки. На основе данных о расположении кристаллического слоя рассчитывается фазовый сдвиг проходящего оптического излучения. На основе данных моделирования исследованной элементарной ячейки можно построить фазовый вращатель для преобразования оптического пучка произвольной апертуры. Предложенный метод управления фронтом оптического пучка за счет изменения структурного состояния тонкой пленки может оказаться весьма перспективным, если требуется точная и быстрая перестройка оптической фазовой прозрачности.

Ключевые слова: фазовая модуляция, оптический фильтр, халькогениды, фазоизменяемые материалы, тонкие пленки, кристаллизация.

1. Введение

В последние годы наблюдается взрывной рост применения различных фазоизменяемых материалов (ФИМ) в сфере оптоэлектроники, фотоники, оптического хранения и обработки информации [1-3]. Их использование в энергонезависимых запоминающих устройствах впервые продемонстрировано более 40 лет назад, и продолжает демонстрировать неиссякаемый интерес, поскольку они предлагают возможную замену обычной флэш-памяти на кремниевой основе, используемой в настоящее время в USB-накопителях и других форматах памяти [4]. Другим важным приложением является создание архитектур устройств, отличающихся от традиционной схемы фон Неймана и позволяющих реализовать эффективные вычисления в памяти [5, 6].

Многочисленные применения ФИМ основаны на обратимом фазовом превращении халькогенидного сплава между аморфным и поликристаллическим состояниями с различными оптическими и

© А.В. Киселев, В.А. Михалевский, А.А. Невзоров, А.А. Бурцев, В.В. Ионин, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин, 2024

электрофизическими свойствами [7]. В долгосрочной перспективе открываются и демонстрируются возможности их эффективного применения для динамической модуляции света. Используя различие оптических свойств разных фаз, исследователи разработали настраиваемые модуляторы света на основе материала $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST), оптические ограничители и поляризационные отражатели [8, 9]. Структуры на основе ФИМ продемонстрировали настраиваемое сингулярное поведение фазы световой волны в точке темноты при переходе слоя GST из аморфной в кристаллическую фазу [10]. Данный эффект лежит в основе таких явлений, как эффект Ааронова – Бома и фаза Бери. Соответственно, необходимо комплексное исследование управление фазой отраженного и проходящего света при переключении ячейки ФИМ.

Для отладки и оптимизации устройств на основе ФИМ необходимо иметь достоверную модель, описывающую влияние управляющего воздействия на состояние и динамику свойств таких устройств. Для эффективного описания модель должна учитывать параметры воздействия, свойства разных фазовых состояний материала, распределение энергии по поверхности и в глубине материала и кинетические свойства материала – преобладание зародышеобразования или роста кристаллитов, равномерность их распределения по размерам и по объему материала, гомогенность и гетерогенность процесса кристаллизации, зависимость кинетических свойств от температуры [1, 11-14].

Ранее авторами была разработана модель на основе термокинетического подхода с корректирующими параметрами, которые будут выбираться исходя из полученных экспериментальных данных [15]. Фазовые трансформации анализируются на основе данных просвечивающей электронной микроскопии образцов тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST), облученных лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности с разной плотностью энергии. В данной работе приводятся результаты моделирования по управлению оптической фазой проходящего пучка в тонких пленках ФИМ при разном структурном состоянии активных ячеек.

2. Методы теоретического анализа и математического моделирования

Разработанная модель кристаллизации тонкой пленки GST основана на рассмотрении небольшого участка пленки в приближение, что динамика кристаллизации на каждом участке пленки одинакова. Такой подход позволяет построить дискретную модель фазовых превращений в материале [15]. Элементарной ячейкой выбирается куб со стороной, сопоставимой с минимальным размером кристаллического зародыша. Далее при моделировании размер элементарной ячейки в модели

выбирался 1 нм. При решении уравнения теплопроводности неявным разностным методом учитывалось, что одна сторона параллелепипеда находится в идеальном тепловом контакте с подложкой, а на другую сторону падает лазерной излучение и она находится в контакте с воздухом. Термокинетическая теория разделяет процессы нуклеации и роста кристалла [16]. Каждой элементарной ячейке модели соответствует одно из двух состояний: 0 или положительное число. Нулевые значения соответствуют аморфному состоянию ячейки. Все ячейки с отличными от нуля значениями – кристаллические, остальные аморфны. После каждого шага по времени с расчетом динамики кристаллической фазы снова решается уравнение теплопроводности с учетом изменившихся тепловых коэффициентов. В случае, если каким-либо слоем пленки достигнута температура плавления, то все ячейки слоя приобретают значение 0 (соответствует процессу реаморфизации).

Предлагаемая модель довольно точно описывает как процесс кристаллизации, так и процесс реаморфизации, однако содержит некоторое случайные факторы (случайное расположение кристаллита в слое при нуклеации), влияние которых можно исключить простым усреднением результатов. Динамика доли кристаллической фазы, построенная по разработанной модели, сразу учитывает и перекрываемость кристаллических областей в процессе роста и разрастание кристалла по всем слоям пленки.

В качестве образца модели исследовалась тонкая пленка GST толщиной 100 нм и 180 нм на стеклянной подложке (SiO_2). Кристаллизация пленки проходила под воздействием двух лазерных импульсов, нано- и фемтосекундной длительности (15 нс и 45 фс). После облучения плёнка представляет собой чередующиеся слои аморфной и кристаллической фазы. Далее исследовалась фазовая модуляция проходящего через пленку излучения. Моделирование изменения оптических свойств слоистой структуры проводилось в среде Comsol MultiPhysics [17].

3. Результаты и обсуждение

В качестве управляющего параметра используется плотность энергии лазерных импульсов F. Ниже приводятся расчетные значения толщины кристаллического слоя в зависимости от плотности энергии. Можно заметить, что более низкое значение длительности импульсов обеспечивает энергетическую эффективность [15].

На основе данных о толщине кристаллического слоя и его расположения в материале пленки (верхний слой пленки претерпевает реаморфизацию) проводится расчет модуляции фазы проходящего излучения. Это позволяет построить зависимость изменения фазы в

зависимости от значения плотности энергии воздействующего излучения.

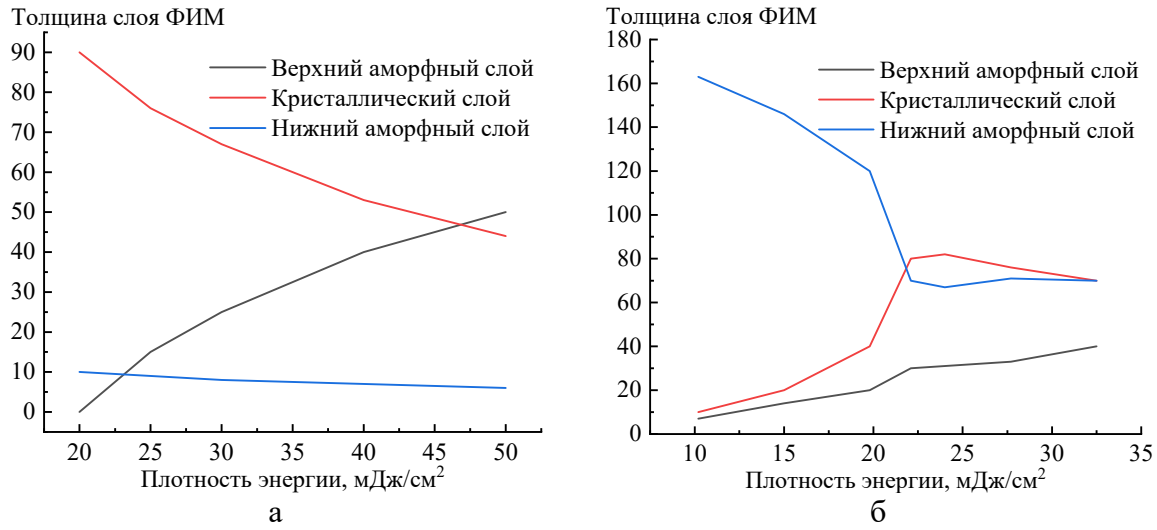


Рис. 1. Расположение кристаллического слоя в аморфной пленке *GST* при облучении двойным импульсом: а – наносекундной длительности, б – фемтосекундной длительности.

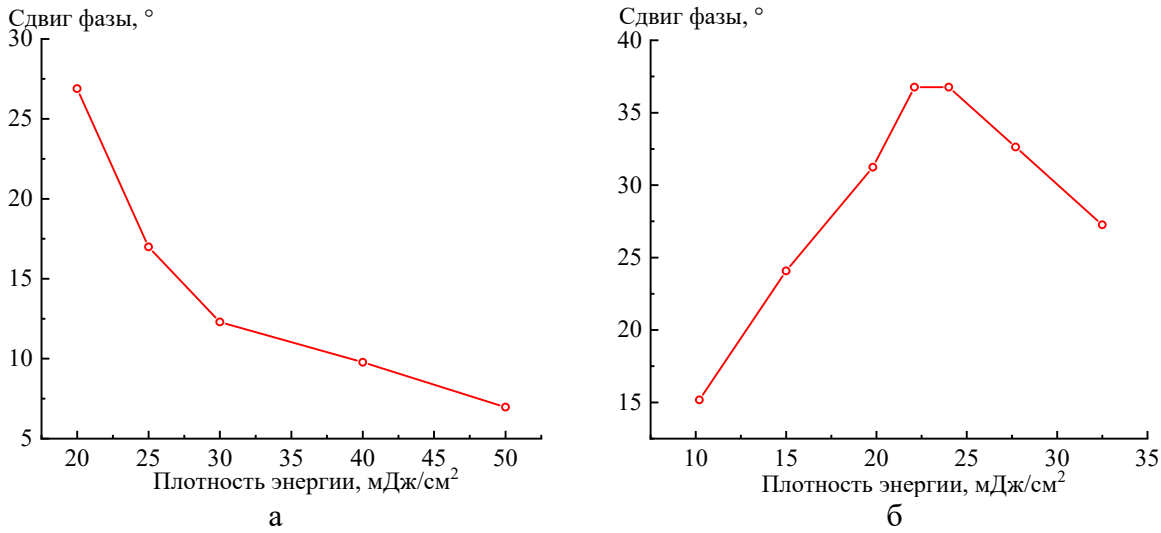


Рис. 2. Зависимость фазового сдвига, проходящего через пленку *GST*, излучения от плотности энергии управляющих лазерных импульсов: а – для наносекундных импульсов, б – для фемтосекундных импульсов.

4. Заключение

На основе данных математического моделирования были проанализированы особенности модуляции проходящего излучения при кристаллизации тонких пленок сплава *GST*. Показано, что можно подобрать оптимальную толщину и параметры воздействия лазерного излучения (энергию и длительность импульсов, диаметр пучка).

На основе исследованной элементарной ячейки можно построить эффективный фазовый вращатель для преобразования оптического пучка произвольной апертуры. Если требуется небольшая и быстрая перестройка

фазовой оптической прозрачности, то предложенный метод управления фронтом оптического пучка может оказаться весьма перспективным. Возможность изменять оптические свойства, сохраняя структурное состояние материала, позволит быстро и гибко настраивать оптические прозрачности. Преимущественными характеристиками этого устройства являются широкая полоса спектральной модуляции и способность быстро перенастраиваться под воздействием лазерного излучения.

Более широкое применение методов математического моделирования и анализа данных позволит найти более энергоэффективные устройства оптики и интегральной фотоники для модуляции, обработки и хранения информации, а также получать стабильные перестраиваемые метаповерхности. Физико-химические свойства и технологические операции получения тонких пленок халькогенидных фазоизменяемых материалов, а также методы управления действием лазерного излучения хорошо изучены и отработаны.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту № 23-29-00878.

Библиографический список:

1. Phase change materials: science and applications / ed. by S. Raoux, M. Wutting. – New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
2. **Abdollahramezani, S.** Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials / S. Abdollahramezani, O. Hemmatyar, H. Taghinejad et al.// Nanophotonics. – 2020. – V. 9. – I. 5. – P. 1189-1241. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0039.
3. **Sarwat, S.G.** Materials science and engineering of phase change random access memory / S.G. Sarwat // Materials Science and Technology. – 2017. – V. 33. – I. 16. – P. 1890-1906. DOI: 10.1080/02670836.2017.1341723.
4. **Wuttig, M.** The science and technology of phase change materials / M. Wuttig, S. Raoux // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2012. – V. 638. – I. 15. – P. 2455-2465. DOI: 10.1002/zaac.201200448.
5. **Lian, C.** Photonic (computational) memories: tunable nanophotonics for data storage and computing / C. Lian, C. Vagionas, T. Alexoudi et. al. // Nanophotonics. – 2022. – V. 11. – I. 17. – P. 3823-3854. DOI: 10.1515/nanoph-2022-0089.
6. **Zhang, W.** Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing/ W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma // Nature Reviews Materials. – 2019. – V. 4. – I. 3. – P. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
7. **Kolobov, A.V.** Chalcogenides: metastability and phase change phenomena / A.V. Kolobov, J. Tominaga. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – XVI+284 p. DOI: 10.1007/978-3-642-28705-3.
8. **Guo, P.** A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators / P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha // Applied sciences. – 2019. – V. 9. – I. 3. – Art. № 530. – 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
9**. Cao, T.** Fundamentals and applications of chalcogenide phase-change material photonics / T. Cao, M. Cen // Advanced Theory and Simulations. – 2019. – V. 2. – I. 8. – Art. № 1900094. – 17 p. DOI: 10.1002/adts.201900094.
10. **Sreekanth, K.V.** New directions in thin film nanophotonics / K.V. Sreekanth, M. ElKabbash, V. Caligiuri et al. – Singapore: Springer, 2019. – X+172 p. DOI: 10.1007/978-981-13-8891-0.
11. **Zhou, G.F.** Materials aspects in phase change optical recording/ G.F. Zhou // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 304-306. – P. 73-80. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01448-9.
12. **Weidenhof, V.** Laser induced crystallization of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ films / V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – I. 6. – P. 3168-3176. DOI:

10.1063/1.1351868.
13. **Yang, I**. Effect of doped nitrogen on the crystallization behaviors of $Ge_2Sb_2Te_5$ / I. Yang, K. Do, H.J. Chang et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – I. 4. – P. H483-H486. DOI 10.1149/1.3321759.
14. **Ashwin, P.** Fast simulation of phase-change processes in chalcogenide alloys using a Gillespie-type cellular automata approach / P. Ashwin, B.S.V. Patnaik, C.D. Wright // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – I. 8. – Art. № 084901. – 8 p. DOI: 10.1063/1.2978334.
15. **Nevzorov, A.A.** Discrete thermokinetic computational model of laser-induced phase transitions in phase-changing materials / A.A. Nevzorov, V.A. Mikhalevsky, N.N. Eliseev et al. // Applied Physics Letters. – 2023. – V. 122. – I. 19. – Art. № 191106. – 7 p. DOI: 10.1063/5.0147844.
16. **Orava, J.** Classical-nucleation-theory analysis of priming in chalcogenide phase-change memory / J. Orava, A.L. Greer // Acta Materialia. – 2017. – V. 139. – P. 226-235. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.013.
17. **Abdelghfar, A.** Electrostatically tuned optical filters based on hybrid plasmonic-dielectric thin films for hyperspectral imaging / A. Abdelghfar, M.A. Mousa, B.M. Fouad et al. // Micromachines. – 2021. – V. 12. – I. 7. – Art. № 767. – 14 p. DOI: 10.3390/mi12070767.

References:

1. *Phase change materials: science and applications*, ed. by S. Raoux and M. Wutting. New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2009, 450 p. DOI: 10.1007/978-0-387-84874-7.
2. Abdollahramezani S., Hemmatyar O., Taghinejad H. et al. Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials, *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, issue 5, pp. 1189-1241. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0039.
3. Sarwat S.G. Materials science and engineering of phase change random access memory, *Materials Science and Technology*, 2017, vol. 33, issue 16, pp. 1890-1906. DOI: 10.1080/02670836.2017.1341723.
4. Wuttig M., Raoux S. The science and technology of phase change materials, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012, vol. 638, issue 15, pp. 2455-2465. DOI: 10.1002/zaac.201200448.
5. Lian C., Vagionas C., Alexoudi T. et al. Photonic (computational) memories: tunable nanophotonics for data storage and computing, *Nanophotonics*, 2022, vol. 11, issue 17, pp. 3823-3854. DOI: 10.1515/nanoph-2022-0089.
6. Zhang W., Mazzarello R., Wuttig M., Ma E. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing, *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, issue 3, pp. 150-168. DOI: 10.1038/s41578-018-0076-x.
7. Kolobov A.V., Tominaga J. *Chalcogenides: metastability and phase change phenomena*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2012, XVI+284 p. DOI: 10.1007/978-3-642-28705-3.
8. Guo P., Sarangan A. M., Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators, *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, issue 3, art. no. 530, 26 p. DOI: 10.3390/app9030530.
9. Cao T., Cen M. Fundamentals and applications of chalcogenide phase-change material photonics, *Advanced Theory and Simulations,* 2019, vol. 2, issue 8, art. no. 1900094, 17 p. DOI: 10.1002/adts.201900094.
10. Sreekanth K.V., ElKabbash M., Caligiuri V. et al. *New directions in thin film nanophotonics*, Singapore, Springer, 2019, X+172 p. DOI: 10.1007/978-981-13-8891-0.
11. Zhou G.F. Materials aspects in phase change optical recording, *Materials Science and Engineering: A*, 2001, vol. 304-306, pp. 73-80. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01448-9.
12. Weidenhof V., Friedrich I., Ziegler S., Wuttig M. Laser induced crystallization of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ films, *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, issue 6, pp. 3168-3176. DOI: 10.1063/1.1351868.
13. Yang I., Do K., Chang H.J. et al. Effect of doped nitrogen on the crystallization behaviors of $Ge_2Sb_2Te_5$, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 4, pp. H483-H486. DOI 10.1149/1.3321759.
14. Ashwin P., Patnaik B.S.V., Wright C.D. Fast simulation of phase-change processes in chalcogenide alloys using a Gillespie-type cellular automata approach, *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 104, issue 8, art. no 084901, 8 p. DOI: 10.1063/1.2978334.
15. Nevzorov A.A., Mikhalevsky V.A., Eliseev N.N., et al. Discrete thermokinetic computational model of laser-induced phase transitions in phase-changing materials, *Applied Physics Letters*, 2023, vol. 122, issue 19, art. no. 191106, 7 p. DOI: 10.1063/5.0147844
16. Orava J., Greer, A.L. Classical-nucleation-theory analysis of priming in chalcogenide phase-change memory, *Acta Materialia*, 2017, vol. 139, pp. 226-235. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.013.
17. Abdelghfar A., Mousa M.A., Fouad B.M. et al. Electrostatically tuned optical filters based on hybrid plasmonic-dielectric thin films for hyperspectral imaging, *Micromachines*, 2021, vol. 12, issue 7, art. № 767, 14 p. DOI: 10.3390/mi12070767.

Short Communication

Modelling of adaptive phase-shifting filter cells with optical control based on multilayer structures of phase-change materials

A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, A.A. Burtsev, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.651

Abstract: The paper presents the results of modelling the phase shift of a passing optical beam caused by the formation of a layered structure in a controllable cell made of the phase-change material $Ge_2Sb_2Te_5$ induced by the controlling influence of pulsed laser radiation of short and ultrashort duration. The crystallization of a thin film of $Ge_2Sb_2Te_5$ is analyzed on the basis of the thermokinetic approach, taking into account the kinetic properties of the material, the energy and duration of the applied laser radiation, the amorphization of the upper layers of the film during rapid heating and the temperature dependence of the kinetic properties. Graphs of the thickness of the crystalline layer in the film material were plotted for each influencing pulsed radiation. From the data on the position of the crystalline layer, the phase shift of the transmitted optical radiation is calculated. Based on the modelling data of the investigated cell, a phase shifter can be constructed to transform an optical beam of arbitrary aperture. The proposed method of controlling the optical beam front by changing the structural state of a thin film can be very promising when accurate and fast tuning of the optical phase transparency is required.

Keywords: phase shift, optical filters, chalcogenides, phase change materials, thin films, crystallization.

Киселев Алексей Владимирович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Михалевский Владимир Александрович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Невзоров Алексей Алексеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Бурцев Антон Андреевич – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Ионин Виталий Вячеславович – научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Елисеев Николай Николаевич – младший научный сотрудник ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Лотин Андрей Анатольевич – к.ф.-м.н., заместитель руководителя отделения, ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Alexey V. Kiselev – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vladimir A. Mikhalevsky – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Alexey A. Nevzorov – Ph. D., Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Anton A. Burtsev – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Vitaly V. Ionin – Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Nikolay N. Eliseev – Junior Researcher, National Research Centre «Kurchatov Institute»
Andrey A. Lotin – Ph. D., Deputy Head of the branch, National Research Centre «Kurchatov Institute»

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 29.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.

УДК 620.171.2:620.186.8 *Оригинальная статья*

Электростимулированная пластичность титана при растяжении

О.Е. Корольков, А.А. Мисоченко, В.В. Столяров
ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»
101000, Россия, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4
korolkov_oleg@vk.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.658

Аннотация: В работе подтверждена возможность электростимулирования пластичности, обнаруженная ранее в ультрамелкозернистом титане. Экспериментально определены режимы импульсного тока при растяжении, позволяющие значительно повысить относительное удлинение до разрушения в технически чистом крупнозернистом титане Grade 4. Показано, что введение одиночных импульсов тока амплитудной плотностью 300-400 А/мм^2 с переменной длительностью от 100 до 1000 мкс и скважностью от 1000 до 10000 в процессе растяжения способствует снижению предела прочности с 845 до 750 МПа и одновременному повышению относительного удлинения с 10 до 21%. Структурные исследования методом оптической микроскопии показали, что растяжение с током не влияет на средний размер зерен, однако приводит к измельчению крупных частиц и частичному растворению мелких включений. Результаты структурных исследований, измерения температуры и особенности деформационного поведения при отключении тока подтверждают преимущественно атермическую природу повышения пластичности.
Ключевые слова: электропластический эффект, растяжение, импульсный ток, титан, деформационное поведение, пластичность, структура, релаксация.

1. Введение

Возможность управления механическими свойствами металлов и сплавов является одной из первоочередных задач для исследователей в области материаловедения и обработки металлов давлением (ОМД). Титан и его сплавы являются одним из основных конструкционных материалов, применяемых в настоящее время во многих отраслях промышленности и в медицине. Широкое их использование связано с присущими титану комплексу свойств – высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, биосовместимость [1]. Особенностью кристаллической ГПУ решетки титана является ограниченное количество систем скольжения при комнатной температуре в отличие от ГЦК металлов, что приводит к пониженной пластичности/деформируемости и необходимости применения горячей деформации. Однако горячая деформация приводит к росту зерен, снижая прочностные свойства и эксплуатационные характеристики. Кроме того, высокотемпературный нагрев вызывает рост окисной пленки и необходимость ее удаления, что усложняет и удорожает технологию изготовления готового изделия [1]. Одним из перспективных направлений повышения пластичности титана может быть совместное использование пластической деформации и импульсного тока [2]. Известно, что импульсный ток в процессе пластической деформации повышает деформируемость труднообратываемых и хрупких сплавов [3]

© О.Е. Корольков, А.А. Мисоченко, В.В. Столяров, 2024

без воздействия нагрева и промежуточных отжигов [4], а также способствует улучшению качества поверхности (снижению шероховатости, отсутствию окалины и трещин) [5]. Предполагается, что это обусловлено атермическим вкладом электропластического эффекта (ЭПЭ) [2]. Тем не менее, в действительности часто возникают ситуации, когда при растяжении с током ожидаемого повышения пластичности не наблюдается из-за локализации деформации и образования шейки [6]. Более того, наблюдаются «аномалии» деформационного поведения в виде эффекта упрочнения в титановых сплавах при использовании тока высокой скважности [6, 7]. Наблюдаемые особенности вызывают интерес и перспективы дальнейшего исследования титана. Актуальной остается необходимость поиска оптимальных режимов импульсного тока, которые обеспечат не только должное качество поверхности чистого титана, но и приведут к повышению его деформируемости при сохранении/повышении прочности. Одним из вариантов решения этой задачи может быть растяжение с остановками [8] и/или попеременным отключением тока в процессе деформирования [9], что может способствовать релаксации внутренних напряжений и повышению пластичности, обнаруженному авторами ранее на ультрамелкозернистом (УМЗ) титане [9]. Предполагается, что попеременное изменение параметров тока при растяжении, прежде всего скважности, может иметь похожий эффект.

Целью работы является исследование деформационного поведения титана при растяжении с током различной плотности с переменной длительностью импульса (скважностью).

2. Материалы и методы исследований

Материалом исследования был выбран технически чистый титан Grade 4 в виде прутка диаметром 6 мм. Для снятия внутренних напряжений пруток подвергался отжигу при 350°С в течении часа. Химический состав сплава представлен в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав Grade 4, вес. %.

Материал	*N*	*C*	*H*	*Fe*	*O*	*Ti*
Grade 4	0,01	0,04	0,012	0,42	0,36	остальное

Форма и размеры образцов для растяжения показана на рис. 1. Для растяжения была использована горизонтальная разрывная машина ИР - 5081/20. Скорость растяжения составляла 0,8 мм/мин. Испытания проводились согласно блок-схеме (см. рис. 2) в следующей последовательности: без тока (образец № 1), затем при плотности $j = 200$, 300 и 400 А/мм^2 (образцы № 2-4). Отдельные импульсы длительностью 100; 500; 1000 мкс при одинаковой частоте 1 Гц последовательно вводились в процессе растяжения каждого образца. Генератор

импульсного тока включался одновременно с запуском растяжения. Скважность составляла $q = T / \tau = 1 / \nu\tau = 10000$; 2000; 1000, где ν, T, τ – частота, период и длительность импульса, соответственно (см. рис. 2). Плотности тока выбирались, исходя из условия $j > j_{crit}$ (критическая плотность тока, ниже которой не наблюдается проявление ЭПЭ).

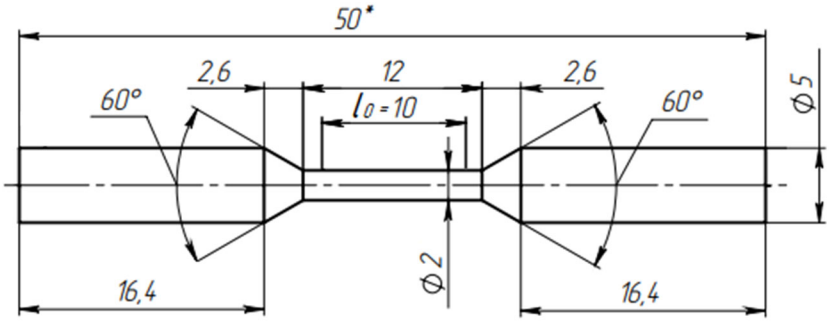


Рис. 1. Форма и размеры образцов для растяжения.

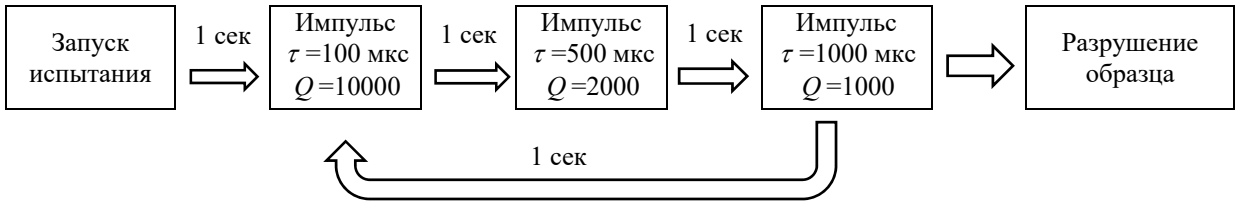
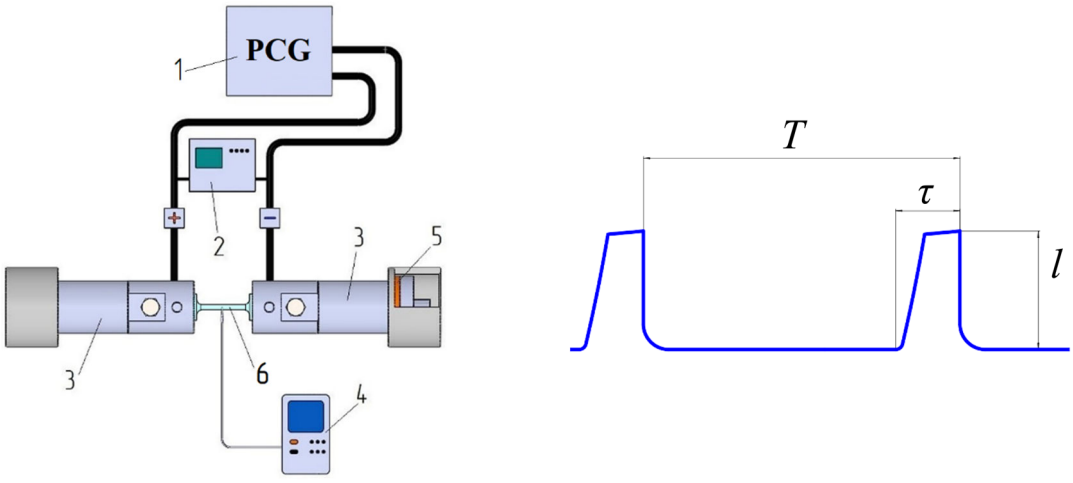


Рис. 2. Блок-схема последовательности изменения режима тока при растяжении с постоянной плотностью тока.



а б

Рис. 3. Схема испытательной установки: 1 – генератор импульсного тока, 2 – осциллограф, 3 – захваты, 4 – термопара, 5 – изоляция, 6 – образец.

Захваты образцов изолировались от машины проставками из стеклотекстолита. Температуру образца в процессе растяжения контролировали прибором UNI-T Digital Thermometers UT320 Series и хромель-алюмелевой термопарой в центре образца с точностью ±2°C. Амплитудную плотность тока контролировали с помощью цифрового

осциллографа INSTRUSTAR ISDS205. Схема испытательного стенда установки показана на рис. 3.

Микроструктура образцов исследовалась в исходном и деформированном (вблизи области разрушения) состояниях в продольном и поперечном сечении методом оптической микроскопии на микроскопе Dr. Focal при увеличении ×500. Образцы предварительно подготавливали механической шлифовкой, полировкой и химическим травлением в смеси плавиковой и азотной кислот в воде в соотношении 1:3:6.

3. Результаты исследования

На рис. 4 показаны результаты *механических испытаний* титана Grade 4 при растяжении без тока и с током разных режимов. Растяжение без тока (см. рис. 4, кривая 1) характеризуется максимальным пределом прочности (σ_v=845 МПа), наличием площадки текучести, заметным деформационным упрочнением, относительно высокой локализацией деформации в шейке и минимальным относительным удлинением до разрушения $\delta = 10\%$. Введение импульсного тока плотностью $j = 200$ А/мм^2 (см. рис. 4, кривая 2) приводит к снижению напряжения течения на 30 МПа и сопровождается отдельными скачками напряжения вниз амплитудой σ_a до 7 МПа при длительности импульса τ = 1 мс. При меньшей длительности импульса скачки не наблюдались. Дальнейшее повышение плотности тока до j = 300 А/мм^2 (см. рис. 4, кривая 3) сопровождается повышением σ_a до 15 МПа, при это скачки напряжения возникают только при τ = 500 и 1000 мкс. Кривая также характеризуется снижением напряжения течения, но этот эффект становится больше (≈ 40 МПа) по сравнению с меньшей плотностью тока. Особенностью этого режима является длительная стадия установившихся напряжений, снижение коэффициента деформационного упрочнения и увеличение относительного удлинения до разрушения до 21 %. Выключение тока на установившейся стадии сопровождается неожиданным скачкообразным увеличением напряжения течения, формированием шейки и последующим разрушением.

Увеличение плотности тока до j = 400 А/мм^2 (см. рис. 4, кривая 4) привело к дополнительному снижению напряжения течения на 110 МПа по сравнению с растяжением без тока и выходом на плато. Минимальная длительность импульса 100 мкс, как и в ранее упомянутых режимах, не привела к скачкам напряжения. На кривой 4 ток не отключался, что привело к росту амплитуды скачков на стадии образования шейки, предшествующему разрушению образца. Отметим, что использование плотности тока j = 300 и 400 А/мм^2 (см. рис. 4, кривые 3 и 4) привело к

сдвигу формирования шейки в область более высоких деформаций, что сопровождается двукратным ростом относительного удлинения до разрушения.

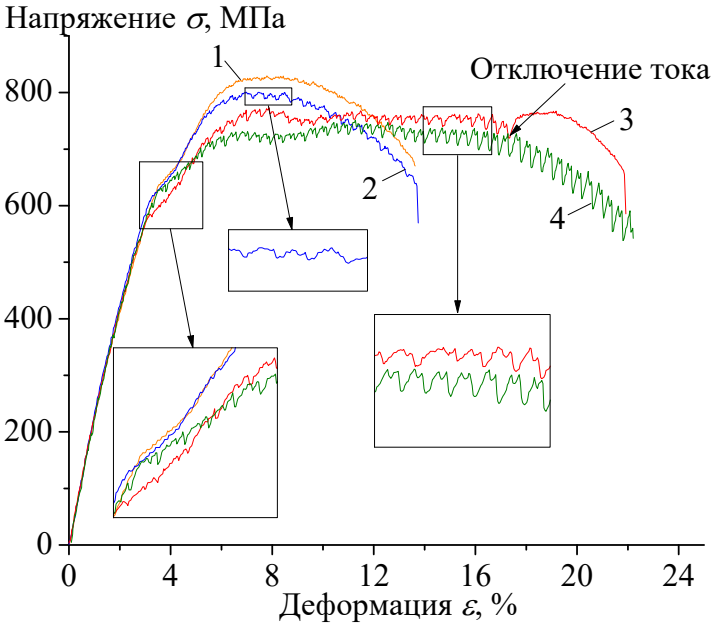


Рис. 4. Кривые напряжение-деформация КЗ Grade 4: 1 – без тока, T = 25°C; 2 – j = 200 А/мм^2, T = 32°C; 3 – j = 300 А/мм^2, T = 50°C; 4 – j = 400 А/мм^2, T = 72°C.

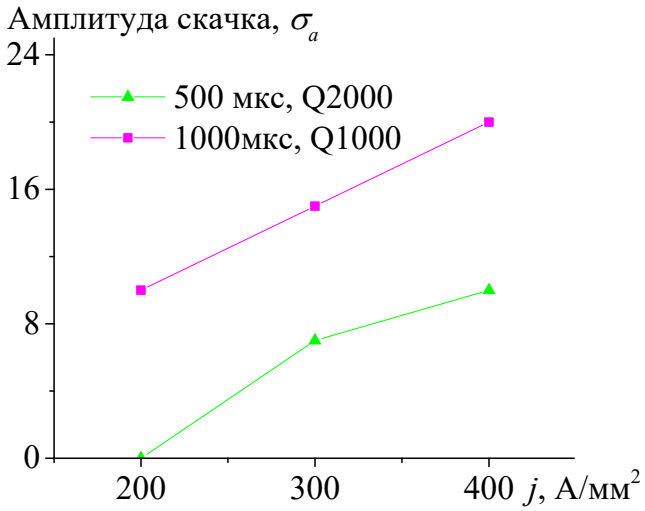


Рис. 5. Амплитуда скачков напряжения в Grade 4 в зависимости от плотности тока и длительности (скважности) импульса.

Амплитуда скачков σ_a в зависимости от плотности тока и длительности импульса (скважности) показана на рис. 5. Видно ее закономерное повышение при повышении плотности тока. При этом увеличение скважности с 1000 до 2000 повышает j_{crit} до 200 А/мм^2, соответственно.

В Таблице 2 показаны режимы тока и механические свойства Grade 4. Температура образца при повышении плотности тока

увеличивается от 32°С при 200 А/мм^2 до 72°С при 400 А/мм^2. Относительное удлинение до разрушения слабо изменяется при j =200 А/мм^2, но двукратно повышается при увеличении плотности тока до 300 и 400 А/мм^2. Пределы прочности и текучести снижаются постепенно с повышением j .

Таблица 2. Режимы испытаний, амплитуда скачка напряжений и механические свойства Grade 4.

№	j , А/мм^2	t , °С	σ_a, МПа			σ_v , МПа	σ_{02} , МПа	δ , %
			τ =100мкс (q =10000)	τ =500мкс (q =2000)	τ =1000мкс (q =1000)			
1	0	23	0	0	0	845	612	10
2	200	32			10	800	611	11
3	300	50		7	15	770	584	19
4	400	72		10	20	751	610	21

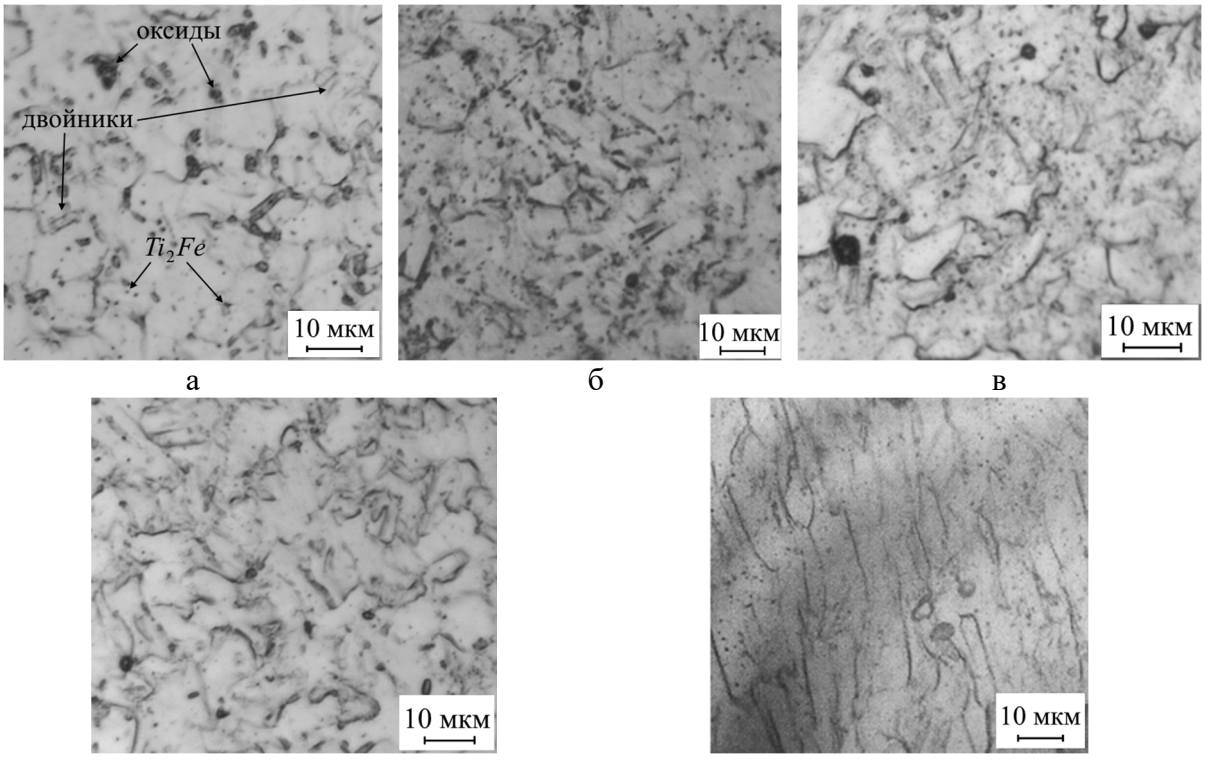


Рис. 6. Микроструктура сплава Grade 4 в исходном состоянии (а) и после растяжения: б – без тока (поперечное сечение), в – с током j = 200 А/мм^2 (поперечное сечение), г – с током j = 400 А/мм^2 (поперечное сечение), д – с током j = 400 А/мм^2 (продольное сечение).

На рис. 6 а показана микроструктура титана Grade 4 в исходном состоянии, которая характеризуется равноосными рекристаллизованными зернами со средним размером 9 мкм, наличием внутризеренных двойников и мелкодисперсных включений внутри и на границах зерен в количестве

не более 3%. Заметны также отдельные крупные включения размерами порядка 0,5 – 1 мкм.

Растяжение без использования тока приводит к изменению формы и уменьшению размера зерен в поперечном сечении до 5-6 мкм, повидимо это связано с их слабым удлинением в направлении растяжения (см. рис. 6 б). Объемная доля частиц визуально не изменилась, однако заметно измельчение интерметаллидов под действием деформации и их преимущественное расположение по границам зерен. Микроструктура после растяжения с током ($j = 200$ А/мм^2) характеризуется неоднородным распределением зерен по размерам в диапазоне 8-15 мкм (см. рис. 6 в), что близко к размерам исходного недеформированного состояния и заметно крупнее, чем после растяжения без тока. Характерным является общая тенденция к измельчению включений и их частичному растворению, особенно внутри наиболее крупных зерен. Повышение плотности тока до 400 А/мм^2 усиливает процесс растворения мелких включений внутри зерен, но не влияет на форму и размер зерен (см. рис. 6 г). При этом в продольном сечении вытянутость зерен сохраняется (см. рис. 6 д). Одиночные крупные включения сохраняются в структуре в независимости от наличия тока, мелкие частицы почти полностью растворены.

4. Обсуждение результатов

Как и в предыдущих работах [6, 9], ЭПЭ при растяжении проявляется в снижении напряжений течения и/или появлении скачков напряжения. При этом характерным является зависимость критической плотности тока не только от материала, но и от других характеристик тока (длительности импульса и скважности) (см. рис. 5). Различия в величине критической плотности могут достигать значительных величин в литературе. Так, например, в работе [10] критическая плотность тока была на порядок выше, поскольку в настоящей работе, использовались большие длительности импульса. К критическим параметрам проявления ЭПЭ можно отнести и длительность импульса, поскольку скачки напряжения в данной работе появляются при $\tau > 100$ мкс (см. Таблицу 2), а при плотности тока 200 А/мм^2 скачки напряжения появляются только для длительности импульса 1000 мкс. Особенностью режима при $j = 300$ А/мм^2 является выключение тока при достижении деформации 17%. При этом наблюдаемый резкий рост напряжений в момент отключения подтверждает ранее установленный механизм действия тока in situ [11] и свидетельствует об обратимости ЭПЭ. Это подтверждают и структурные исследования, которые указывают на идентичность структуры после растяжения с плотностью тока 200 и 400 А/мм^2 (см. рис. 6 в, г). Увеличение амплитуды скачков на участке шейкообразования объясняется

увеличением плотности тока, связанного с уменьшением площади поперечного сечения образца.

Несмотря на устоявшееся мнение о стимулирующем влиянии электрического тока на пластичность материалов при растяжении [12-14], в реальности часто наблюдается противоположное явление [6] – заметное уменьшение относительного удлинения при растяжении, иногда обусловленное образованием шейки. В данной работе импульсный ток в виде одиночных импульсов плотностью 300 и 400 А/мм^2 привел к незначительному снижению напряжений течения, сопровождающемуся двукратным повышением относительного удлинения. Рассмотрим некоторые причины, которые могли бы привести к такому результату: нагрев образца до температур первичной и собирательной рекристаллизации (в нашем случае не наблюдается), выделение/растворение вторичных фаз (частицы интерметаллидов, оксидов), изменение дислокационной структуры/плотности дислокаций, компенсирующее действие деформации и тока.

Температура образца при самом интенсивном воздействии тока составляла 72°С и не могла вызвать значимые структурные изменения, что предполагает преимущественно атермическую природу наблюдаемых явлений. Структурные исследования в оптическом микроскопе подтверждают этот вывод. Сохранившиеся даже при самом интенсивном режиме тока вытянутые в продольном сечении зерна является свидетельством отсутствия рекристаллизации и значительного температурного воздействия. Однако, уровни напряжения, величина амплитуды «скачка» и относительного удлинения отличаются заметно (см. рис. 4, кривые 3 и 4). Для объяснения причин различного поведения необходим более тонкий структурный анализ с привлечением методов просвечивающей электронной микрокопии, однако уже сейчас можно сделать вывод о нетепловой природе наблюдаемых явлений.

Введение импульсов тока в процессе растяжения не приводит к росту зерна, однако ведет к растворению мелких частиц, по-видимому интерметаллидов железа Ti_2Fe [15]. При это более крупные частицы, по-видимому оксиды, сохраняются. Несмотря на то, что средняя температура образца достаточно низкая для растворения интерметаллидов (32-72°С при j = 200-400 А/мм^2), авторы не исключают возможность более высоких локальных температур на структурных неоднородностях в момент действия импульса тока. Короткого импульса большой плотности может оказаться достаточно для растворения предварительно измельченных деформацией интерметаллидов. Этот факт может способствовать релаксации напряжений и воздействовать на деформационное поведение, облегчая деформацию, поскольку любая частица является концентратором

напряжений и местом закрепления дислокаций в процессе деформации.

Однако наиболее интересной на наш взгляд причиной наблюдаемого аномального прироста относительного удлинения может быть влияние электрического поля на дислокационную структуру материала. Подобное влияние отмечено, например, в работе [16], где авторы изучали влияние приложенного электрического потенциала в процессе ползучести чистого алюминия. Отмечается образование более совершенной дислокационной структуры при наличии электрического поля (сетчатая дислокационная структура по сравнению с хаотической без тока). В нашем случае в процессе растяжения происходит попеременное включение и выключение тока, что ведет к постоянному процессу перестройки дислокационной структуры из более хаотической к более совершенной и наоборот. При этом происходит отсрочка процессов разрушения и прирост пластичности. Такое, своего рода циклическое воздействие тока наблюдали ранее в работе [7], где при растяжении чистого титана в режиме одиночных импульсов наблюдалась другая аномалия – упрочнение под действием тока.

Еще одной предполагаемой причиной повышения относительного удлинения может быть компенсирующее действие тока и деформационного упрочнения при данных режимах. Деформация сопровождается накоплением дислокаций, а импульсы тока приводят к уменьшению их плотности. При этом разная длительность импульса с постепенным ее повышением способствует «смягчению» такого режима, сдвигу процесса шейкообразования в область больших деформаций и, как следствие, приросту пластичности.

Авторы не исключают возможность проявления механизма зернограничного проскальзывания, несмотря на низкую температуру и большой размер зерен, как дополнительного механизма деформации. Действительно, тепловой эффект на границах зерен может способствовать локальному их разогреву до температур, характерных для сверхпластичности микрозернистого титана [11].

5. Заключение

В работе экспериментально определены режимы импульсного тока при растяжении, повышающие относительное удлинение до разрушения в сплаве Grade 4. Показано, что введение импульсов тока плотностью 300-400 А/мм^2 с попеременно увеличивающейся длительностью от 100 до 1000 мкс и скважностью от 1000 до 10000 в процессе растяжения способствует двукратному повышению относительного удлинения при снижении прочности не более чем на 12%. ЭПЭ в форме снижения напряжений течения и скачков напряжения вниз в титане Grade 4

проявляется при длительности импульса τ = 500 и 1000 мкс и критической плотности тока 200 А/мм^2. Проявляемый ЭПЭ сопровождается растворением частиц вторых фаз и имеет преимущественно атермическую природу, поскольку максимальная температура образца в условиях эксперимента не сильно отличалась от комнатной, а зёренная структура практически не изменяется. Двукратное увеличение относительного удлинения до разрушения указывает на возможность применения импульсного тока для повышения деформируемости титана в процессах обработки металлов давлением. При этом явление электростимулированного прироста пластичности обнаружено как в крупнозернистом титане, так и в УМЗ [9]. Однако выбор оптимальных режимов тока требует дальнейшего изучения с привлечением более тонких структурных методов исследования.

Библиографический список:

1. **Илларионов, А.Г.** Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов / А.Г. Илларионов, А.А. Попов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. фед. ун-та, 2014. – 137 с.
2. **Stolyarov, V**. A pulsed current application to the deformation processing of materials / V. Stolyarov, A. Misochenko // Materials. – 2023. – V. 16. – I. 18. – Art. № 6270. – 20 p. DOI: 10.3390/ma16186270.
3. **Wang, R.** Design high-performance AZ31 ultrathin strip through multi-pass electroplastic rolling without off-line annealing / R. Wang, Z. Xu, Y. Jiang et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2022. – V. 862. – Art. № 144510. – 8 p. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144510.
4. **Ghiotti, A.** Electroplastic effect on AA1050 aluminium alloy formability / A. Ghiotti, S. Bruschi , E. Simonetto et al. // CIRP Annals. – 2018. – V. 67. – I. 1. – P. 289-292. DOI: 10.1016/j.cirp.2018.04.054.
5. **Корольков, О.Е**. Исследование и применение электрического тока для медицинских имплантатов / О.Е. Корольков, В. В. Столяров // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2021. – № 6. – С. 96-104. DOI: 10.31857/S0235711921060122.
6. **Корольков, О.Е.** Электропластический эффект в титановых сплавах при их растяжении / О.Е. Корольков, М. А. Пахомов, В. В. Столяров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 10. – С. 73-82. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-73-82.
7. **Stolyarov, V.V.** Atypical hardening caused by current and plastic deformation / V.V. Stolyarov // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. – 2024. – V. 53. – I. 3. – P. 212-217. DOI: 10.1134/S1052618824700080.
8. **Eipert, I.** Improvement in ductility in commercially pure titanium alloys by stress relaxation at room temperature / I. Eipert, G. Sivaswamy, R. Bhattacharya et al. // Key Engineering Materials. – 2014. – V. 611-612. – P. 92-98. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.611-612.92.
9. **Корольков, О.Е**. Релаксация напряжений при растяжении, сопровождаемом током в ультрамелкозернистом титане / О.Е. Корольков, В.В. Столяров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 135-147. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.135.
10. **Herbst, S**. Electroplasticity Mechanisms in hcp Materials / S. Herbst, E. Karsten, G. Gerstein et al. // Advanced Engineering Materials. – 2023. – V. 25. – Art. № 2201912. – 12 p. DOI: 10.1002/adem.202201912.
11. **Tang, Y.** Microstructural modification and mechanical improvement of ultrafine-grained Ti alloy through electron wind force: An innovative approach / Y. Tang, Y. Ju, S. Gu et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2024. – V. 891. – Art. № 145845. – 10 p. DOI: 10.1016/j.msea.2023.145845
12. **Sheng, Y.** Application of high-density electropulsing to improve the performance of metallic materials: mechanisms, microstructure and properties / Y. Sheng, Y. Hua, X. Wang et al. // Materials. – 2018. – V. 11. – I. 2. – Art. № 185. – 25 p. DOI: 10.3390/ma11020185.
13. **Jiang, B.** Numerical simulation and experiment of electrically-assisted incremental forming of thin TC4 titanium alloy sheet / B. Jiang, W. Yang, Z. Zhang et al. // Materials. – 2020. – V. 13. – I. 6. – Art. № 1335. – 8 p. DOI: 10.3390/ma13061335.
14. **Ao, D.-W.** Hot tensile behaviors and microstructure evolution of Ti-6Al-4V titanium alloy under

electropulsing / D.-W. Ao, X.-R. Chu, S.-X. Lin et al. // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2018. – V. 31. – I. 12. – P. 1287-1296. DOI: 10.1007/s40195-018-0735-3.
15. **Резяпова, Л.Р.** Исследование выделений вторых фаз в наноструктурном технически чистом титане / Л.Р. Резяпова, Р.Р. Валиев, В.Д. Ситдиков, Р.З. Валиев // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11. – № 3. – С. 345-350. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-345-350.
16. **Столбоушкина, О.А.** Особенности формирования дислокационной субструктуры при ползучести алюминия в условиях приложенного потенциала / О.А. Столбоушкина, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов // Перспективные материалы. – 2011. – №1. – С. 47-52.

References:

1. Illarionov A.G., Popov A.A. *Tekhnologicheskie i ekspluatatsionnye svojstva titanovykh splavov* [Technological and operational properties of titanium alloys], Ekaterinburg, Ural Federal University Publ., 2014, 137 p. (in Russian).
2. Stolyarov V., Misochenko A. A pulsed current application to the deformation processing of materials, *Materials*, 2023, vol. 16, issue 18, art. no. 6270, 20 p. DOI: 10.3390/ma16186270.
3. Wang R., Xu Z., Jiang Y. et al. Design high-performance AZ31 ultrathin strip through multi-pass electroplastic rolling without off-line annealing, *Materials Science and Engineering: A*, 2022, vol. 862, art. no.144510, 8 p. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144510.
4. Ghiotti A., Bruschi S., Simonetto E. et al. Electroplastic effect on AA1050 aluminium alloy formability, *CIRP Annals*, 2018, vol. 67, issue 1, pp. 289-292. DOI: 10.1016/j.cirp.2018.04.054.
5. Korol'kov O.E., Stolyarov V.V. Study and application of an electric current for medical implants, *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2021, vol. 50, issue 6. pp. 554-561. DOI: 10.3103/S1052618821060121.
6. Korolkov O.E., Pakhomov M.A., Stolyarov VV. Elektroplasticheskij effekt v titanovykh splavakh pri ikh rastyazhenii [The electroplastic effect in titanium alloys under tension], *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2022, vol. 88, no. 10, pp. 73-82. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-73-82 (In Russian).
7. Stolyarov V.V. Atypical hardening caused by current and plastic deformation, *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2024, vol. 53, issue 3, pp. 212-217. DOI: 10.1134/S1052618824700080.
8. Eipert I., Sivaswamy G., Bhattacharya R. et al. Improvement in ductility in commercially pure titanium alloys by stress relaxation at room temperature, *Key Engineering Materials,* 2014, vol. 611-612, pp. 92-98. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.611-612.92.
9. Korolkov O.E., Stolyarov V.V. *Relaksatsiya napryazhenij pri rastyazhenii, soprovozhdaemom tokom v ul'tramelkozernistom titane* [Stress relaxation under tension by accompanyed current in ultrafine-grain titanium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 135-147. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.135. (In Russian).
10. Herbst S., Karsten E., Gerstein G. et al. Electroplasticity mechanisms in hcp materials, *Advanced Engineering Materials*, 2023, vol. 25, art. no. 2201912, 12 p. DOI: 10.1002/adem.202201912.
11. Tang Y., Ju Y., Gu S. et al. Microstructural modification and mechanical improvement of ultrafine-grained Ti alloy through electron wind force: An innovative approach, *Materials Science and Engineering: A*, 2024, vol. 891, art. no. 145845, 10 p. DOI: 10.1016/j.msea.2023.145845.
12. Sheng Y., Hua Y., Wang X. et al. Application of high-density electropulsing to improve the performance of metallic materials: mechanisms, microstructure and properties, *Materials,* 2018. vol. 11, issue 2, art. no. 185, 25 p. DOI: 10.3390/ma11020185.
13. Jiang B., Yang W., Zhang Z. et al. Numerical simulation and experiment of electrically-assisted incremental forming of thin TC4 titanium alloy sheet, *Materials*, 2020, vol. 13, issue 6, art. no. 1335, 8 p. DOI: 10.3390/ma13061335.
14. Ao D.-W., Chu X.-R., Lin S.-X. et al. Hot tensile behaviors and microstructure evolution of Ti-6Al-4V titanium alloy under, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters),* 2018, vol. 31, issue 12, pp. 1287-1296. DOI: 10.1007/s40195-018-0735-3.
15. Rezyapova L.R., Valiev R.R., Sitdikov V.D., Valiev R.Z. Issledovanie vydelenij vtorykh faz v nanostrukturnom tekhnicheski chistom titane [Study of second phase precipitates in nanostructured commercially pure titanium], *Pis'ma o materialakh [Letters on Materials]*, 2021, vol. 11, no. 3, pp. 345-350. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-345-350. (In Russian).
16. Stolboushkina O.A., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Gromov V.E. Osobennosti formirovaniya dislokatsionnoj substruktury pri polzuchesti alyuminiya v usloviyakh prilozhennogo potentsiala [Features of the

formation of a dislocation substructure during creep of aluminum under conditions of an applied potential], *Perspektivnye Materialy [Prospective materials]*, 2011, no 1. pp. 47-52. (In Russian).

Original paper

Electrostimulated plasticity of titanium under tension

O.E. Korolkov, A.A. Misochenko, V.V. Stolyarov
Mechanical Engineering Research Institute of RAS, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.658

Abstract: The paper confirms the possibility of electrical stimulation of plasticity, previously discovered in ultrafine-grained titanium. The regimes of pulsed current during tension have been experimentally determined, which make it possible to significantly increase the elongation to failure in commercially pure coarse-grained titanium Grade 4. It is shown that the introduction of single current pulses with an amplitude density of 300-400 A/mm^2 with a variable duration from 100 to 1000 μs and a duty cycle from 1000 to 10000 during tension helps to reduce the ultimate tensile strength from 845 to 750 MPa and simultaneously increase the elongation from 10 to 21%. Structural studies using optical microscopy have shown that tension accompanied current does not affect the average grain size, but leads to reducing large particles and a partial dissolution of small inclusions. The results of structural studies, temperature measurements and features of deformation behavior when the current is turned off confirm the predominantly athermal nature of the increase in plasticity.

Keywords: electroplastic effect, tension, pulsed current, titanium, deformation behavior, plasticity, microstructure, stress relaxation

Корольков Олег Евгеньевич – научный сотрудник ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»
Мисоченко Анна Александровна – к.т.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»
Столяров Владимир Владимирович – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»

Oleg E. Korolkov – Researcher, Mechanical Engineering Research Institute of RAS
Anna A. Misochenko – PhD, Senior Researcher, Mechanical Engineering Research Institute of RAS
Vladimir V. Stolyarov – Dr. Sc., Chief Researcher, Mechanical Engineering Research Institute of RAS

Поступила в редакцию/received: 16.07.2024; после рецензирования/revised: 13.08.2024; принята/accepted: 15.08.2024.

УДК 539.67 *Оригинальная статья*

Внутреннее трение на границах зерен в нанокристаллическом материале с порами

В.Г. Кульков, В.В. Кулькова
Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский Энергетический Институт» в городе Волжском
404110, Россия, Волгоградская обл., г. Волжский, пр-т Ленина, 69
vikulkov@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.670

Аннотация: Рассматривается математическая модель внутреннего трения в поликристаллическом материале с наномасштабным размером зерен. Их границы содержат поры, как в тройных стыках зерен, так и между ними. Под действием переменных нормальных границе напряжений плоские участки границы являются периодически действующими источниками и стоками вакансий. Вследствие наличия этих потоков осуществляется взаимное смещение смежных зерен. В зависимости от температуры диффузионная длина вакансий меньше, либо сравнивается с расстоянием между порами. На графике зависимости внутреннего трения от температуры имеется излом между прямолинейными участками. Из положения излома можно оценить средний размер плоских участков границы. Эффективная энергия активации процесса в этих случаях зависит от температуры и различается в два раза. При температурах, когда концентрация тепловых вакансий в границе превышает геометрически необходимую величину концентрации структурных вакансий, энергия активации еще более увеличивается. Температура перехода к этому значению определяется степенью неравновесности структуры границы.

Ключевые слова: нанокристаллический материал, границы зерен, диффузионная длина, поры, вакансии, внутреннее трение, энергия активации.

1. Введение

Принято считать, что нанокристаллические материалы характеризуются очень малым размером зерен, не более 100 нм. В таком состоянии значительная доля атомов всего образца принадлежит зернограничной фазе [1-3]. Например, при размере зерен 10 нм расчеты показывают, что почти 25% материала присутствует на границах зерен и тройных стыках [3]. Атомное строение межкристаллитных границ в значительной степени определяется методом приготовления образцов [4]. Их структура может иметь сравнительно низкую энергию и не содержать в себе избыточных поглощенных дефектов, таких, например, как дислокации или дисклинации. Обычно они мало изменяют с течением времени своего атомного строения. В известной мере их можно считать равновесными. Другие границы имеют повышенную энергию, содержат в себе поглощенные из решетки дефекты, могут обладать дальнодействующими напряжениями. Границы зерен второго типа называют неравновесными [5, 6]. Отличительной их чертой является то, что они имеют избыточный свободный объем [2, 3, 7].

После определенного времени выдержки при температурах отжига,

© В.Г. Кульков, В.В. Кулькова, 2024

которые могут быть ниже таковых для поликристаллов с большим размером зерна, структура неравновесных границ приближается к структуре первого типа. Релаксация границ зерен приводит к увеличению твердости, предела прочности при растяжении, усталостной стойкости [2, 8]. Все это существенно улучшает термодинамическую стабильность наноструктур. При исследовании методом рентгеновской дифракции после релаксации наблюдалось уменьшение межплоскостного расстояния. Это было связано с диффузией и устранением избыточных вакансий на границах зерен и тройных стыков [9].

Некоторые технологии получения нанокристаллических материалов приводят к появлению в конечном продукте определенной величины пористости [4, 10]. Экспериментальные исследования показывают [11], что часто поры располагаются на границах зерен или в их тройных стыках. Термодинамическим стимулом этого является стремление к уменьшению свободной энергии системы [12]. Исследование параметров пористой структуры материала можно проводить с использованием метода внутреннего трения [13, 14]. В работе [15] применен новый подход, основанный на механической спектроскопии образцов микронного размера, проводимой в колонне сканирующего электронного микроскопа. Было обнаружено снижение внутреннего трения в ультрамелкозернистых материалах примерно на 50% после отжига образцов и релаксации границ зерен от исходного сильно неравновесного состояния к равновесному.

Целью настоящей работы является описание модели фона внутреннего трения в нанокристаллическом материале, границы зерен в котором содержат поры, а также определение величины энергии активации процесса в различных температурных интервалах в зависимости от состояния границ.

2. Описание модели

В качестве модельного рассмотрим плоский участок границы, ограниченный с обеих сторон тройными стыками с расположенными вдоль них цилиндрическими порами. Внутренняя область границы также содержит параллельные стыкам цилиндрические поры того же радиуса r. Подобная пористая структура часто используется в качестве модельной при рассмотрении границы зерен в наноструктурных материалах [16, 17].

Задача имеет одномерный характер. Сечение границы изображено на рис. 1. Ось x направим вдоль границы от точки O к точке B. Нормально к границе приложено переменное напряжение $\sigma(t)$. В результате его действия участки, подобные OB, являются периодически действующими с частотой ω источниками вакансий плотности $A\exp(i\omega t)$. Напряжения в точках O и B обращаются в ноль.

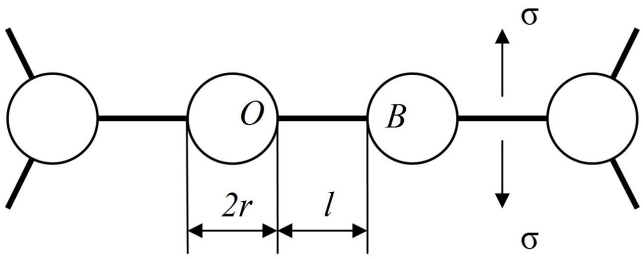


Рис. 1. Схематическое изображение участка границы.

Вакансии, генерируемые на границе, движутся вдоль нее, поскольку диффузией их в объем пренебрегаем вследствие малости объемного коэффициента диффузии в сравнении с зернограничным. Уравнение их неоднородной диффузии можно записать в виде:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + A\exp(i\omega t). \qquad (1)$$

Здесь $c(x,t)$ – избыточная по сравнению с равновесной концентрация вакансий на границе зерна, D_b – коэффициент зернограничной диффузии вакансий, t – время. Нулевые граничные условия имеют вид: $c(0,t) = c(l,t) = 0$.

Решением (1) является функция

$$c(x,t) = \exp(i\omega t)\sum_m \frac{4Al^2 \exp(-i\varphi_m)\sin\left(\dfrac{\pi m x}{l}\right)}{\pi^3 D_b m\sqrt{m^4 + Z^2}}. \qquad (2)$$

Здесь введены обозначения $Z = \dfrac{\omega l^2}{\pi^2 D_b}$, $\mathrm{tg}\varphi_m = \dfrac{\omega l^2}{D_b \pi^2 m^2}$, m = 1, 3, 5,...

Избыточная концентрация вакансий в границе линейно связана с распределенным вдоль границы нормальным напряжением:

$$\sigma_n(x,t) = c(x,t)kT \Big/ c_0\Omega. \qquad (3)$$

Здесь c_0 – равновесная в границе концентрация вакансий, Ω – атомный объем, k – фактор Больцмана. С учетом (2) выражение (3) принимает вид:

$$\sigma_n(x,t) = \exp(i\omega t)\frac{4Al^2 kT}{\pi^3 D_b c_0 \Omega}\sum_m \frac{\exp(-i\varphi_m)\sin\dfrac{\pi m x}{l}}{m\sqrt{m^4 + Z^2}}. \qquad (4)$$

В выражениях (2) и (4) множитель A можно определить из равенства приложенной к границе внешней силы полной распределенной по участку OB внутренней силе: $\left|\sigma_0 l \exp(i(\omega t - \varphi))\right| = \left|\int_0^l \sigma_n(x,t)dx\right|$, где σ_0 – амплитуда приложенного к границе напряжения, которое в общем случае не совпадает по фазе φ с распределенным источником вакансий. Прямые

скобки обозначают модуль величины. Выполнив интегрирование, получаем для множителя A выражение:

$$A = \frac{\pi^2 \sigma_0 c_0 \Omega \omega}{4kT}\left(\left(\sum_m \frac{Z}{m^4+Z^2}\right)^2 + \left(\sum_m \frac{Z^2}{m^2\left(m^4+Z^2\right)}\right)^2\right)^{-1/2}.$$

Скорость взаимного движения зерен под действием напряжения определяется суммарным потоком вакансий j из участка OB через обе его границы $v = \frac{j\delta\Omega}{l}$, где δ – диффузионная толщина границы зерна.

$$j = D_b\left(\frac{\partial c(0,t)}{\partial x} - \frac{\partial c(l,t)}{\partial x}\right) = -D_b\int_0^l \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}dx. \quad (5)$$

Воспользовавшись (1), находим скорость взаимного смещения:

$$v = A\delta\Omega\exp(i\omega t) - \frac{i\omega\sigma_0 c_0 \delta\Omega^2}{kT}\exp(i\omega t - \varphi). \quad (6)$$

Внутреннее трение найдем [18] из выражения $Q_1^{-1} = \frac{\Delta W_1}{2\pi W}$, где $W = \frac{V_0\sigma_0^{\,2}}{2E}$ – упругая энергия, запасенная в объеме зерна V_0, E – модуль Юнга, а величина рассеянной за цикл энергии дается выражением:

$$\Delta W_1 = R\int_0^l \int_0^{2\pi/\omega} \mathrm{Re}(\sigma(x,t))\,\mathrm{Re}(v(t))\,dxdt. \quad (7)$$

Здесь Re означает действительную часть комплексного числа. Интегрируя (7) с учетом выражения для A, получим

$$Q^{-1} = \frac{\pi^2\beta E(2r+l)^2 c_0\delta\Omega^2}{kTRl^2}F(Z), \quad (8)$$

$$F(Z) = \frac{1}{Z}\sum_m \frac{1}{m^4+Z^2}\left(\left(\sum_m \frac{1}{m^4+Z^2}\right)^2 + \left(\sum_m \frac{Z}{m^2\left(m^4+Z^2\right)}\right)^2\right)^{-1}.$$

В этом выражении учтено, что отношение объема зерна к площади одного участка границы между стыками с размером $L \approx R$ порядка R^{-1}, где R – средний размер зерна. На одном таком участке может находиться $L/(2r+l)$ рассмотренных элементов структуры, состоящих из одной поры и примыкающего к ней плоского фрагмента границы. Поскольку зерна сопрягаются между собой только на длине l, а пора противодействия внешнему усилию не оказывает, эффективная величина напряжения и скорости будут больше каждая в $(2r+l)/l$ раз. Коэффициент β в (8) учитывает ориентацию фрагментов границы и реальную форму зерен.

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 изображен график зависимости $\lg F(Z)$ от $\lg Z$. Учитывая

приведенные выше выражения для $F(Z)$ и Z, можно считать, что на рисунке изображена зависимость $Q^{-1} \cdot T$ от обратной температуры, как это обычно делается, с точностью до постоянного слагаемого.

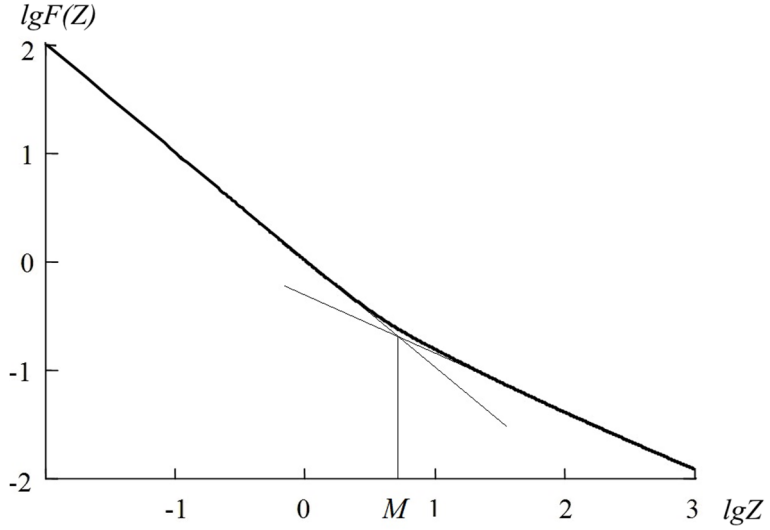


Рис. 2. Зависимость величины $\lg F(Z)$ от $\lg Z$.

Как видно из рисунка график зависимости состоит из двух явно выраженных прямолинейных участков с двумя различными наклонами. Наличие одного излома на зависимости $Q^{-1} \cdot T$ от обратной температуры в аморфных и поликристаллических образцах обсуждалось в ряде работ [19-21]. Его возникновение связывается с ростом диффузионной длины вакансий при увеличении температуры и достижении ее значения, равного размеру плоских участков границы. При дальнейшем росте температуры диффузионная длина более не изменяется. Из положения излома можно оценить размер плоских участков. С учетом выражения для Z имеем:

$$\lg Z = M\,,\ L = \pi\sqrt{\frac{D_b}{\omega}\exp(2{,}3M)}\,.$$

Тангенс угла наклона определяет энергию активации процесса. Коэффициент диффузии вакансий в границе имеет вид $D_b = D_{0b}\exp\left(-U_m/kT\right)$, где U_m – энергия активации миграции вакансий. Учитывая наличие в границе зерна избыточного свободного объема в достаточном количестве даже в равновесном состоянии, для диффузии вакансий нет необходимости их генерировать, достаточно структурных зернограничных вакансий, поэтому энергия активации диффузии содержит только энергию их миграции U_m. Высокие температуры реализуют диффузионный процесс в полной мере. При низких температурах процесс реализуется частично, поэтому эффективная энергия активации внутреннего трения равна лишь половине этой величины $U_m/2$.

Концентрация структурных вакансий в равновесной границе постоянна и практически не зависит от температуры. Концентрация же тепловых вакансий в границе зерна определяется выражением $c_T = c_{0T} \exp\left(-{U_f}/{kT}\right)$, где U_f – энергия их образования, c_{0T} – постоянная порядка единицы. Эта концентрация может превысить концентрацию структурных вакансий лишь при температурах выше некоторой критической, впрочем, достаточно близкой к температуре плавления. Тогда энергия активации внутреннего трения будет равна $U_f + U_m$. На графике в этом случае вблизи температуры плавления появляется еще один излом с увеличенным значением тангенса угла наклона. Как показано в начале статьи, большая доля границ зерен в нанокристаллическом материале находится в неравновесном состоянии, предполагающем наличие в них избыточного в сравнении с равновесным состоянием свободного объема, т.е. повышенной концентрации вакансий. Превышение концентрации тепловых вакансий тогда произойдет при более высоких значениях температур. Если степень неравновесности будет высока, то новый излом может вообще не появиться вплоть до температуры плавления. Температурное положение этого излома позволяет оценить степень неравновесности межзеренной границы.

4. Заключение

Предложенная модель внутреннего трения объясняет наблюдаемые в эксперименте различные значения энергии активации одних и тех же процессов рассеяния энергии в зависимости от температуры и состояния границ зерен.

Показано, что энергия активации может принимать значения, равные половине энергии активации зернограничной миграции вакансий при низких температурах, ее целой величине при более высоких температурах и энергии активации граничной диффузии их при наиболее высоких температурах. Температура перехода к последнему режиму зависит от степени неравновесности атомной структуры границы.

Библиографический список:

1. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

2. **Matsui, I.** Relationship between grain boundary relaxation strengthening and orientation in electrodeposited bulk nanocrystalline Ni alloys / I. Matsui, M. Kanetake, H. Mori, Y. Takigawa, K. Higashi // Materials Letters. – 2017. – V. 205. – P. 211-214. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.06.094.

3. **Varshney, P.** Effect of grain boundary relaxation on the corrosion behaviour of nanocrystalline Ni-P alloy / P. Varshney, S. Chhangani, M.J.N.V. Prasad, S. Pati, S. Gollapudi // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 830. – Art. № 154616. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154616.

4. **Мулюков, Р.Р.** Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии / Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров и др.; под ред. Р.Р. Мулюкова и др. – М.: Наука, 2014. – 284 с.

5. **Nazarov, A.A.** On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries / A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev // Acta Metallurgica et Materialia. – 1993. – V. 41. – I. 4. – P. 1033-1040. DOI: 10.1016/0956-7151(93)90152-I.
6. **Чувильдеев, В.Н.** Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В.Н. Чувильдеев. – М.: Физматлит, 2004. – 304 с.
7. **Shabashov, V.A.** Deformation-induced nonequilibrium grain-boundary phase in submicrocrystalline iron/ V.A. Shabashov, V.V. Ovchinnikov, R.R. Mulyukov, R.Z. Valiev, N.P. Filippova // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 11. – I. 8. – P. 1017-1029. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00383-9.
8. **Андриевский, Р.А.** Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – Вып. 337. – С. 337-358. DOI: 10.3367/UFNr.0179.200904a.0337.
9. **Chai, Z..** The kinetics of nanostructural relaxation in electrodeposited Ni upon low-temperature annealing: an in-situ X-ray diffraction investigation / Z. Chai, Z. Yu, X. Chen // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – V. 18. – P. 4099-4103. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.04.098.
10. **Бетехтин, В.И.** Влияние противодавления при равноканальном угловом прессовании на образование нанопористости в ультрамелкозернистой меди / В.И. Бетехтин, Е.Д. Табачникова, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, R. Lapovok // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – Вып. 16. – С. 52-55.
11. **Бетехтин, В.И.** Нанопористость ультракристаллических алюминия и сплава на его основе / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, V. Sklenicka, I. Saxl // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 10. – С. 1787-1790.
12. **Hartland, P.** Grain growth with boundary pores / P. Hartland, A.G. Crocker, M.O. Tucke // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – V. 152. – I. 2-3. – P. 310-322. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90342-X.
13. **Blanter, M.S.** Internal friction in metallic materials. A handbook / M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning // In: Springer Series in Materials Science. – V. 90. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007, – XVII, 542 p. DOI: 10.1007/978-3-540-68758-0.
14. **Дешевых, В.В.** Высокотемпературный фон внутреннего трения в нанокомпозиционном материале / В.В. Дешевых, В.Г. Кульков, Л.Н. Коротков, Д.П. Тарасов // Композиты и наноструктуры. – 2012. – № 2 (14). – С. 24-34.
15. **Alfreider, M.** Probing defect relaxation in ultra-fine grained Ta using micromechanical spectroscopy / M. Alfreider, I. Issa, O. Renk, D. Kiener // Acta Materialia. – 2020. – V. 185. – P. 309-319. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.12.011.
16. **Кульков, В.Г.** Зернограничное внутреннее трение в пористом ультрамелкозернистом материале / В.Г. Кульков, В.В. Кулькова // Альтернативная энергетика и экология. – 2015. – № 17-18. – С. 100-104. DOI: 10.15518/isjaee.2015.17-18.014.
17. **Кульков, В.Г.** Внутреннее трение на границах зерен, содержащих протяженные поры / В.Г. Кульков, А.А. Сыщиков // Письма в журнал технической физики. – 2019. – Т 45. – Вып. 3. – С. 23-25. DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47267.17580.
18. **Новик, А.** Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, Б. Берри; пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
19. **Золотухин, И.В.** О высокотемпературном фоне внутреннего трения в кристаллических и аморфных твердых телах / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – Вып. 2. – С. 536-545.
20. **Калинин, Ю.Е.** Высокотемпературный фон внутреннего трения в твердых телах / Ю.Е. Калинин, Б.М. Даринский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 5. – С. 15-18.
21. **Гриднев, С.А.** О вакансионной природе высокотемпературного фона внутреннего трения в твердых телах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – Вып. 2.– С. 242-249. DOI: 10.21883/jtf.2022.02.52013.146-21.

References:

1. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies],* Moscow, Fizmatlit Publ., 2005, 416 p. (In Russian).
2. Matsui I., Kanetake M., Mori H., Takigawa Y., Higashi K. Relationship between grain boundary relaxation strengthening and orientation in electrodeposited bulk nanocrystalline Ni alloys, *Materials Letters,* 2017, vol. 205, pp. 211-214. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.06.094.
3. Varshney P., Chhangani S., Prasad M.J.N.V., Pati S., Gollapudi S. Effect of grain boundary relaxation on the corrosion behaviour of nanocrystalline Ni-P alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 830, art. no. 154616, 9 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154616.

4. Mulyukov R.R., Imaev R.M., Nazarov A.A. et al. *Sverkhplastichnost' ul'tramelkozernistykh splavov: Eksperiment, teoriya, tekhnologii [Superplasticity of ultrafine-grained alloys: Experiment, theory, technology],* Moscow, Nauka Publ., 2014, 284 p. (In Russian).
5. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, vol. 41, issue 4, pp. 1033-1040. DOI: 10.1016/0956-7151(93)90152-I.
6. Chuvil'deev V.N. *Neravnovesnye granitsy zeren v metallakh. Teoriya i prilozheniya [Nonequilibrium grain boundaries in metals. Theory and Applications]*, Moscow, Fizmatlit Publ., 2004, 304 p. (In Russian)
7. Shabashov V.A., Ovchinnikov V.V., Mulyukov R.R., Valiev R.Z., Filippova N.P. Deformation-induced nonequilibrium grain-boundary phase in submicrocrystalline iron, *Nanostructured Materials,* 1999, vol. 11, issue 8, pp. 1017-1029. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00383-9.
8. Andrievski R.A., Glezer A.M. Strength of nanostructures, *Physics-Uspekhi*, 2009, vol. 52, issue 4, pp. 315-334. DOI: 10.3367/UFNe.0179.200904a.0337.
9. Chai Z.., Yu Z., Chen X. The kinetics of nanostructural relaxation in electrodeposited Ni upon low-temperature annealing: an in-situ X-ray diffraction investigation, *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 18, pp. 4099-4103. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.04.098.
10. Betekhtin V.I., Tabachnikova E.D., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Lapovok R. Effect of counterpressure during equal-channel angular pressing on nanoporosity formation in ultrafine-grained copper, *Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37, issue 8, pp. 767-768. DOI: 10.1134/S1063785011080189.
11. Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G., Sklenicka V., Saxl I. Nanoporosity of fine-crystalline aluminum and an aluminum-based alloy, *Physics of the Solid State*, 2007, vol. 49, issue 10, pp. 1874-1877. DOI: 10.1134/S1063783407100101.
12. Hartland P., Crocker A.G., Tucker M.O. Grain growth with boundary pores*, Journal of Nuclear Materials,* 1988, vol. 152, issue 2-3, pp. 310-322. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90342-X.
13. Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhauser H. Sinning H.-R. *Internal friction in metallic materials. A handbook, Springer Series in Materials Science,* vol. 90*.* Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2007, XVII, 542 p. DOI: 10.1007/978-3-540-68758-0.
14. Deshevyh V.V., Kul'kov V.G., Korotkov L.N., Tarasov D.P. Vysokotemperaturnyj fon vnutrennego treniya v nanokompozitsionnom materiale [High-temperature internal friction background in nanocomposite material], *Kompozity i nanostruktury [Composites and Nanostructures]*, 2012, no. 2, pp. 24-34. (In Russian).
15. Alfreider M., Issa I., Renk O., Kiener D. Probing defect relaxation in ultra-fine grained Ta using micromechanical spectroscopy, *Acta Materialia*, 2020, vol. 185, pp. 309-319 DOI: 10.1016/j.actamat.2019.12.011.
16. Kul'kov V.G., Kul'kova V.V. Zernogranichnoe vnutrennee trenie v poristom ul'tramelkozernistom materiale [The grain boundary internal friction in a porous ultra-fine grained material], Al'ternativnaya energetika i ekologiya [*Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)],* 2015, vol. 17-18, pp. 100-104. DOI: 10.15518/isjaee.2015.17-18.014. (In Russian).
17. Kul'kov, V.G., Syshchikov, A.A. Internal friction at the grain boundaries with elongated pores, *Technical Physics Letters,* 2019, vol. 45, issue 2, pp. 82-84. DOI: 10.1134/S106378501902010X.
18. Nowick A.S., Berry B.S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*, New York, London, Academic Press Publ., 1972, 677 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-522650-9.X5001-0.
19. Zolotukhin, I.V., Kalinin, Yu.E. O vysokotemperaturnom fone vnutrennego treniya v kristallicheskikh i amorfnykh tverdykh telakh [On the high-temperature background of internal friction in crystalline and amorphous solids], *Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State]*, 1995, vol. 37, issue 2, pp. 536-545. (In Russian).
20. Kalinin Yu.E., Darinskii B.M. High-temperature background of internal friction in alloys, *Metal Science and Heat Treatment,* 2012, vol. 54, issue 5-6, pp. 221-223. DOI: 10.1007/s11041-012-9485-4.
21. Gridnev S.A., Kalinin Y.E. On the vacancy nature of the high-temperature background of internal friction in solids, *Technical Physics*, 2022, vol. 92, issue 2, pp. 196-202. DOI: 10.21883/TP.2022.02.52947.146-21.

Original paper

Internal friction at grain boundaries in nanocrystalline material with pores

V.G. Kul'kov, V.V. Kul'kova

Branch of the National Research University «Moscow Power Engineering Institute» in Volzhsky, Volzhsky, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.670

Abstract: A mathematical model of the internal friction in a polycrystalline material with the

nanoscale grain size is considered. Their boundaries contain pores, both in the triple joints of the grains and between them. Under the influence of the alternating normal boundary stresses, flat sections of the boundary are periodically active sources and sinks for vacancies. Due to the presence of these flows, the mutual displacement of adjacent grains is carried out. Depending on temperature, the diffusion length of the vacancies is smaller or compared with the distance between the pores. In the graph of the dependence of the internal friction on temperature, there is a break between the rectilinear sections. From the position of the fracture, the average size of the flat sections of the border can be estimated. The effective activation energy of the process in these cases depends on temperature and differs twice. At temperatures when the concentration of thermal vacancies in the boundary exceeds the geometrically necessary value of the concentration of structural vacancies, the activation energy increases even more. The transition temperature to this value is determined by the degree of imbalance of the boundary structure.*Keywords: nanocrystalline material, grain boundaries, diffusion length, pores, vacancies, internal friction, activation energy.*

Кульков Виктор Геннадьевич – д.ф.-м.н., профессор филиала ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский Энергетический Институт» в городе Волжском
Кулькова Валентина Викторовна – к.ф.-м.н., доцент филиала ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский Энергетический Институт» в городе Волжском

Viktor G. Kul'kov – Dr. Sc., Professor, Branch of the National Research University «Moscow Power Engineering Institute» in Volzhsky
Valentina V. Kul'kova – Ph. D., Associate Professor, Branch of the National Research University «Moscow Power Engineering Institute» in Volzhsky

Поступила в редакцию/received: 20.08.2024; после рецензирования/revised: 06.09.2024; принята/accepted 09.09.2024.

УДК 539.5 *Краткое сообщение*

Динамическое торможение дислокаций в состаренных алюминиевых сплавах в условиях лазерного облучения

В.В. Малашенко
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
283114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
malashenko@donfti.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.679

Аннотация: Теоретически проанализировано надбарьерное скольжение дислокаций под действием лазерных импульсов в состаренных алюминиевых сплавах, содержащих наноразмерные дефекты (зоны Гинье-Престона). Для решения поставленной задачи использовалась теория динамического взаимодействия дефектов. Получены аналитические выражения зависимости динамического предела текучести от концентрации атомов меди и плотности дислокаций в состаренном алюминиевом сплаве. Проанализированы условия возникновения экстремумов функций, описывающих зависимость динамического предела текучести алюминиевого сплава от концентрации атомов меди и плотности дислокаций. Проведенный анализ подтверждает выводы теории динамического взаимодействия дефектов об условиях возникновения немонотонных зависимостей механических свойств металлов и сплавов от концентрации структурных дефектов. Максимум имеет место в точке, где происходит смена главного вклада в формирование спектральной щели. Минимум находится в точке, где сменяется главный вклад в динамическое торможение дислокаций. Показано, что для возникновения двух экстремумов этих зависимостей важную роль играют наноразмерные дефекты (зоны Гинье-Престона). Существование и положение экстремумов определяется конкуренцией взаимодействия движущейся дислокации с другими дислокациями ансамбля, атомами меди и зонами Гинье-Престона. Выполнены численные оценки объёмной концентрации зон Гинье-Престона, при которой возможно существование двух экстремумов. Согласно оценкам величина концентрации зон Гинье-Престона составляет 10^{23}-10^{24} м$^{-3}$.

Ключевые слова: высокоскоростная деформация, дислокации, зоны Гинье-Престона, точечные дефекты, наноматериалы.

1. Введение

Алюминиевые сплавы находят широкое применение в промышленности, в частности, в авиастроении [1, 2]. Для улучшения механических свойств их подвергают естественному или искусственному старению. В результате на первой стадии старения происходит образование зон Гинье-Престона. В медно-алюминиевом сплаве зона Гинье-Престона представляет собой диск обычно моноатомной толщины и радиусом от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров, состоящий из атомов меди. Взаимодействуя с движущимися дислокациями и препятствуя их перемещению по кристаллу, эти зоны оказывают существенное влияние на формирование механических свойств сплава. При обработке заготовок из алюминиевого сплава всё чаще применяются лазерные технологии, отличающиеся повышенной точностью, высокой

© В.В. Малашенко, 2024

скоростью и минимальным количеством отходов. Если мощность лазерного импульса превышает 10^7-10^8 Вт/см^2, кинетическая энергия дислокации превышает высоту потенциальных барьеров, создаваемых структурными дефектами. Дислокация в этом случае совершает надбарьерное скольжение, преодолевая структурные дефекты динамическим образом без помощи тепловых флуктуаций. Реализуется высокоскоростная деформация кристалла, которая существенным образом отличается от квазистатической деформации, поскольку механизм диссипации претерпевает существенные изменения, а роль эффектов коллективного взаимодействия структурных дефектов с дислокацией значительно возрастает [3-5]. При высокоскоростной деформации характер влияния структурных дефектов, в частности зон Гинье-Престона, на движение дислокаций и формирование механических свойств имеет существенные особенности. При этом характер влияния различных дефектов и условий деформирования на величину силы динамического торможения имеет некоторые общие закономерности. Соответственно общие закономерности имеют и зависимости механических свойств, в частности, динамического предела текучести, от концентрации различных дефектов. Анализу этих закономерностей и посвящена настоящая работа.

2. Постановка задачи и результаты

Проанализировать общие черты формирования концентрационных зависимостей механических свойств позволяет теория динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [6-8].

Пусть внешнее сдвиговое напряжение σ_{xy}^0 приводит в движение ансамбль бесконечных краевых дислокаций в плоскостях скольжения параллельных *XOZ*. Дислокации движутся с постоянной скоростью v в алюминиевом сплаве, содержащем атомы меди и состоящие из этих атомов зоны Гинье-Престона, хаотически распределённые в плоскостях параллельных плоскостям дислокационного скольжения. Линии дислокаций параллельны оси *OZ*, их векторы Бюргерса параллельны оси *OX*.

Уравнение движения k-ой дислокации имеет вид

$$m\left\{\frac{\partial^2 S_k}{\partial t^2}-c^2\frac{\partial^2 S_k}{\partial z^2}\right\}=b\left[\sigma_{xy}^{Cu}+\sigma_{xy}^{G}+\sigma_{xy}^{dis}+\sigma_{xy}^{0}\right]-B\frac{\partial S_k}{\partial t}. \qquad (1)$$

Здесь m – масса единицы длины дислокации, $S_k(z,t)$ – функция, определяющая положение k-ой дислокации ансамбля, b – модуль вектора Бюргерса дислокации, c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, σ_{xy}^{Cu} – компонента тензора напряжений, создаваемых на линии *к*-й дислокации атомами меди, σ_{xy}^{G} – создаваемых там же зонами

Гинье-Престона, σ_{xy}^{dis} – создаваемых другими дислокациями, B – константа демпфирования, обусловленная фононными механизмами диссипации.

В рамках теории ДВД сила динамического торможения дислокации структурными дефектами может быть вычислена по формуле

$$F_d = \frac{n_d b^2}{8\pi^2 m}\int d^3q\,|q_x|\cdot\left|\sigma_{xy}^d(\mathbf{q})\right|^2\,\delta(q_x^2v^2-\omega^2(q_z))\,, \qquad (2)$$

где n_d – объемная концентрация соответствующих дефектов, $\left|\sigma_{xy}^d(\mathbf{q})\right|$ – Фурье-образ компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом данного типа, $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний.

Вид спектра дислокационных колебаний весьма важен при анализе надбарьерного движения дислокаций, поскольку возбуждение колебаний дислокаций является основным каналом диссипации в этой области скоростей, и эффективность торможения определяется эффективностью этого возбуждения, которая в свою очередь зависит от вида дислокационного спектра, прежде всего от наличия в нём щели, ограничивающей амплитуду колебаний. Наличие щели означает, что дислокация колеблется в потенциальной параболической яме, перемещающейся по кристаллу вместе с дислокацией. Эта подвижная параболическая яма чаще всего возникает в результате коллективного взаимодействия с движущейся дислокацией точечных дефектов либо коллективного взаимодействия с ней других дислокаций ансамбля.

Теория ДВД является теорией конкурирующих взаимодействий. Механические свойства кристаллов в значительной мере определяются силой динамического торможения. Эта сила состоит из суммы вкладов отдельных дефектов, конкуренция которых определяется в первую очередь их концентрациями. Вклад каждого типа дефектов зависит от вида спектра, в первую очередь от вида спектральной щели. Вид щели также определяется конкуренцией различного типа дефектов. Эти два типа конкуренции определяют появление экстремумов на зависимостях механических свойств от структурных дефектов.

Наличие наноразмерных дефектов в кристалле, таких, как зоны Гинье-Престона, приводит к возникновению дополнительных экстремумов на таких зависимостях. Воспользовавшись результатами теории ДВД, получим зависимость динамического предела текучести алюминиевого сплава от плотности дислокаций

$$\tau = \alpha\mu b\sqrt{\rho} + \frac{n_{Cu}\mu\chi^2\dot{\varepsilon}}{\rho(\rho+\rho_0)b^3c} + \frac{\mu n_G bR}{\sqrt{\rho+\rho_0}}\,. \qquad (3)$$

В этом выражении первое слагаемое представляет собой тейлоровское упрочнение, второе описывает вклад атомов меди, третье – вклад зон Гинье-Престона. Здесь α – безразмерный параметр порядка единицы, μ –

модуль сдвига, ρ – плотность дислокаций, n_{Cu} – безразмерная концентрация атомов меди, χ – параметр размерного несоответствия атомов меди и алюминия, $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации, n_G – объемная концентрация зон Гинье-Престона, R – средний радиус зоны.

Величина критической плотности дислокаций определяется выражением

$$\rho_0 = \frac{\sqrt{n_{Cu}\chi^2}}{b^2}. \quad (4)$$

Максимум этой зависимости имеет место при значениях плотности порядка ρ_0, положение минимума определяется выражением

$$\rho_{\min} = \left(\frac{2\dot{\varepsilon}\rho_0}{\alpha c}\right)^{2/3}. \quad (5)$$

Этот результат является подтверждением вывода, сделанного ранее в рамках теории ДВД: максимум предела текучести имеет место при смене доминирующего вклада в формирование спектральной щели, минимум – при смене доминирующего вклада дефектов в полное торможение дислокаций. В рассмотренном нами случае положение максимума соответствует значению плотности дислокаций, при которой доминирующий вклад атомов меди в формирование щели сменяется доминирующим вкладом дислокаций. Минимум имеет место при переходе от доминирования динамического торможения дислокации атомами меди к доминированию торможения другими дислокациями.

Проанализируем теперь зависимость динамического предела текучести алюминиевого сплава от концентрации атомов меди. В рамках теории ДВД эта зависимость может быть представлена в следующем виде

$$\tau = \frac{n_G \mu b_0 R}{\sqrt{\rho\left(1+\sqrt{n_{Cu}/n_0}\right)}} + \frac{n_{Cu}\mu\chi^2\dot{\varepsilon}}{(1+\sqrt{n_{Cu}/n_0})\rho^2 b^3 c} + \frac{B\dot{\varepsilon}}{\rho b^2}. \quad (6)$$

Величина критической концентрации атомов меди может быть описана выражением

$$n_0 = \left(\frac{\rho b^2}{\chi}\right)^2. \quad (7)$$

Представленная зависимость также подтверждает условия возникновения экстремумов, полученные ранее в рамках теории ДВД для других случаев высокоскоростной деформации. Она имеет максимум и минимум. При этом максимум имеет место при значении концентрации n_0, т.е. в точке, где доминирующий вклад дислокаций в формирование спектральной щели сменяется доминированием вклада атомов меди. Минимум возникает при переходе от доминирования вклада зон Гинье-Престона в полную силу динамического торможения дислокаций к

доминированию вклада атомов меди. Это происходит при значении концентрации

$$n_2 = \sqrt[3]{\left(\frac{n_G b^3 R \rho c}{\dot{\varepsilon} \chi^{3/2}} \right)^4} . \quad (8)$$

Таким образом, оба рассмотренных в статье случая подтверждают выводы теории ДВД об условиях возникновения экстремумов. Отметим также, что для реализации этих условий в обоих случаях важную роль играют наноразмерные дефекты – зоны Гинье-Престона, без которых возникновение двух экстремумов было бы невозможным.

Выполним численные оценки. Для возникновения двух экстремумов зависимости динамического предела текучести от концентрации точечных дефектов при значениях $\rho = 6 \cdot 10^{15}$ м$^{-2}$, $\dot{\varepsilon} = 10^6$ с$^{-1}$ необходима весьма высокая концентрация наноразмерных дефектов (в нашем случае зон Гинье-Престона) – $n_G = 10^{23}$-10^{24} м$^{-3}$.

3. Заключение

Анализ полученных в статье результатов позволяет сделать вывод о том, что условия возникновения экстремумов на зависимостях механических свойств функциональных материалов, сформулированные в рамках теории ДВД, являются весьма универсальными. В частности, они выполняются для такого практически важного случая, как лазерная обработка алюминиевых сплавов. Эти результаты являются подтверждением того факта, что теория ДВД, несмотря на то, что она является феноменологической и содержит ряд упрощающих допущений, адекватно отражает основные моменты высокоскоростной деформации, что позволяет использовать её для решения широкого круга задач по дислокационной динамике. Кроме того, в статье показана важная роль наноразмерных дефектов для возникновения двух экстремумов на зависимостях механических свойств, в частности, это касается зависимости динамического предела текучести от концентрации точечных дефектов и плотности дислокаций.

Полученные результаты могут быть полезными при анализе влияния лазерной обработки сплавов на их механические свойства [9].

Библиографический список:

1. **Prabhakaran, S**. Laser shock peening without coating induced residual stress distribution, wettability characteristics and enhanced pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel / S. Prabhakaran, A. Kulkarni, G. Vasanth et al. // Applied Surface Science. – 2017. – V. 428. – P. 17-30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.138.

2. **Li, P**. The life prediction of notched aluminum alloy specimens after laser shock peening by TCD / P. Li, L. Susmel, M. Ma // International Journal of Fatigue. – 2023. – V. 176. – Art. № 107795. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2023.107795.

3. **Tramontina, D.** Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum / D. Tramontina, E. Bringa, P. Erhart et al. // High Energy Density Physics. – 2014. – V. 10. – P. 9-15. DOI: 10.1016/j.hedp.2013.10.007.
4. **Lee, J.H.** High strain rate deformation of layered nanocomposites / J.H. Lee, D. Veysset, J.P. Singer, et al. // Nature Communications. – 2012. – V. 3. – Art. № 1164. – 9 p. DOI: 10.1038/ncomms2166.
5. **Smith, R.F.** High strain-rate plastic flow in Al and Fe / R.F. Smith, J.H. Eggert, R.E. Rudd, et al. // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110. – I. 12. – P. 123515-1-123515-11. DOI: 10.1063/1.3670001.
6. **Малашенко, В.В.** Влияние наноразмерных дефектов на динамический предел текучести сплавов / В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 136-141. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.136.
7. **Малашенко, В.В.** Влияние плотности дислокаций на динамический предел текучести облученных металлов с гигантской магнитострикцией / В.В. Малашенко // Физика твёрдого тела. – 2024. – Т. 66. – Вып. 8. – С. 1403-1407. DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58607.60.
8. **Malashenko, V.V.** Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects / V.V. Malashenko // Physica B: Condensed Matter. – 2009. – V. 404. – I. 21. – P. 3890-3893. DOI: 10.1016/j.physb.2009.07.122.
9. **Sabzi, H.E.** Composition and process parameter dependence of yield strength in laser powder bed fusion alloys / H.E. Sabzi, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo // Materials & Design. – 2020. – V. 195. – Art. № 109024. – 11 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109024.

References:

1. Prabhakaran S., Kulkarni A., Vasanth G. et al. Laser shock peening without coating induced residual stress distribution, wettability characteristics and enhanced pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel, *Applied Surface Science,* 2017, vol. 428, pp. 17-30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.138.
2. Li P., Susmel L., Ma M. The life prediction of notched aluminum alloy specimens after laser shock peening by TCD, *International Journal of Fatigue*, 2023, vol. 176, art. no. 107795, DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2023.107795.
3. Tramontina D., Bringa E., Erhart P. et al. Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum**,** *High Energy Density Physics*, 2014, vol. 10, pp. 9-15. DOI: 10.1016/j.hedp.2013.10.007.
4. Lee J.H., Veysset D., Singer J.P. et al. High strain rate deformation of layered nanocomposites, *Nature Communication*s, 2012, vol. 3, art. no. 1164, 9 p. DOI: 10.1038/ncomms2166.
5. Smith R.F., Eggert J.H., Rudd R.E. et al. High strain-rate plastic flow in Al and Fe, *Journal of Applied Physics***,** 2011, vol. 110, issue 12, pp. 123515-1-123515-11. DOI: 10.1063/1.3670001.
6. Malashenko V.V., Malashenko T.I. Vliyanie nanorazmernykh defektov na dinamicheskij predel tekuchesti splavov [The effect of nanoscale defects on the dynamic yield stress of alloys], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 136-141. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.136. (In Russian).
7. Malashenko V.V. Influence of dislocation density on the dynamic yield strength of irradiated metals with giant magnetostriction, *Physics of the Solid State*, 2024 vol. 66, issue 8, pp. 1346-1350. DOI: 10.61011/PSS.2024.08.59059.60.
8. Malashenko V.V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects, *Physica B: Condensed Matter*, 2009, vol. 404, issue 21, pp. 3890-3893. DOI: 10.1016/j.physb.2009.07.122.
9. Sabzi H.E., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. Composition and process parameter dependence of yield strength in laser powder bed fusion alloys, *Materials & Design*, 2020, vol. 195, art. no. 109024, 11 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109024.

Short Communication

Dynamic drag of dislocations in aged aluminum alloys under laser irradiation

V.V. Malashenko

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.679

Abstract: The above-barrier glide of dislocations under the action of laser pulses in aged aluminum alloys containing nanoscale defects (Guinier-Preston zones) is theoretically analyzed. The problem is solved using a theory of dynamic interaction of defects. Analytical expressions for the dependence of the dynamic yield strength on the concentration of copper atoms and the dislocation density in the aged aluminum alloy has been obtained. The conditions for the occurrence of extrema of the functions

describing the dependence of the dynamic yield strength of the aluminum alloy on the concentration of copper atoms and the dislocation density are analyzed. The analysis confirms the conclusions of the dynamic interaction of defects theory on the conditions for the occurrence of non-monotonic dependences of the mechanical properties of metals and alloys on the concentration of structural defects. The maximum occurs at the point where the main contribution to the formation of the spectral gap changes. The minimum is at the point where the main contribution to the dynamic drag of dislocations changes. It is shown that the nanoscale defects (Guinier-Preston zones) play an important role in the occurrence of two extrema of these dependences. The existence and position of the extrema are determined by the competition of the interaction of the moving dislocation with other dislocations of the ensemble, copper atoms and Guinier-Preston zones. Numerical estimates of the volume concentration of Guinier-Preston zones, at which the existence of two extrema is possible, are performed. According to estimates, the concentration of Guinier-Preston zones is of 10^{23}-10^{24} m^{-3}.
Keywords: high strain rate deformation, dislocations, Guinier-Preston zones, point defects, nanomaterials.

Малашенко Вадим Викторович – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник отдела «Теория кинетических и электронных свойств нелинейных систем», ГБУ «Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина»

Vadim V. Malashenko – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher of the Department «Theory of kinetic and electronic properties of nonlinear systems», Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

Поступила в редакцию/received: 02.09.2024; после рецензирования/revised: 03.10.2024; принята/accepted 04.10.2024.

УДК 544.022.22: 546.302 *Обзор*

Металлические мембраны для очистки водорода: проблемы, тенденции и перспективы применения

В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова
ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»
620016, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
p.valery47@yandex.ru, esveta100@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.686

Аннотация: Проблемы, связанные с глобальным потеплением из-за выбросов парниковых газов в результате деятельности человека, заставляют искать пути к созданию новых технологий сокращения выбросов CO_2 при сжигании ископаемого топлива. Водород является чистым и эффективным энергоносителем, поэтому водородная энергетика рассматривается как одно из стратегических направлений развития энергетической безопасности и устойчивости. Хотя водород можно производить путем электролиза воды, в настоящее время большая часть производимого во всем мире водорода по экономическим причинам поступает из парового риформинга природного газа, который должен быть подвергнут очистке от примесей до сверхвысокой чистоты. Традиционные методы, основанные на абсорбции–десорбции при переменном давлении с помощью криогенной дистилляции, являются энергоемкими, что побуждает разрабатывать новые высокоселективные и энергоэффективные технологии очистки H_2. К таким технологиям относится быстро развивающаяся мембранная технология, которая на данный момент, еще не достигла того уровня, который необходим для ее повсеместного промышленного применения. В данной обзорной статье проанализированы основные аспекты текущих исследований в области технологии очистки водорода с помощью плотных металлических мембран с акцентом на их технологическую устойчивость за счет подбора их химического состава (в том числе мультикомпонентного) и оптимизации структурного состояния. Рассматриваются также перспективы дальнейшего развития и использования этой технологии для нужд экономики.

Ключевые слова: мембранное разделение газов, очистка водорода, ОЦК-структура, ГЦК-структура, высокоэнтропийные сплавы, аморфные сплавы, растворимость, проницаемость водорода, диффузия, термостабильность, хрупкость.

1. Введение

Способность водорода проникать через объемные металлы было обнаружено еще в 1863 году [1]. И лишь столетие спустя возможность использования палладиевых мембран для отделения водорода в газовых смесях привлекла большое внимание со стороны научного сообщества [1], значительно возросшее в последние годы из-за необходимости создания новых природосберегающих технологий [2] в которых водороду уделяется значимая роль в качестве важного энергетического вектора.

В самом широком смысле мембрана – это барьер, который позволяет избирательно проникать сквозь него определенным молекулам. Применительно к технологии очистки и разделения газообразного H_2 это означает, что молекулы водорода избирательно взаимодействуют с

© В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова, 2024

мембраной, проникая сквозь нее. Металлические мембраны обычно представлены плотными листами или пленками, через которые проникает H_2 в виде его компонентов — протонов и электронов [3]. Механизм проникновения требует проводимости свободных электронов и наличия определенных каталитических поверхностей для диссоциации H_2 на стороне потока сырого газа и повторной ассоциации протонов и электронов на стороне продукта (см. рис. 1). Он включает следующие шесть элементарных ступеней:

1) адсорбцию молекулы водорода на поверхности мембраны со стороны подачи,

2) диссоциацию молекулярного водорода на атомы на поверхности мембраны,

3) растворение атомарного водорода в междоузлиях кристаллической решетки металла,

4) диффузию атома водорода через мембрану,

5) рекомбинацию двух атомов водорода с образованием молекул водорода на поверхности со стороны пермеата,

6) десорбцию с поверхности в виде молекулы [4].

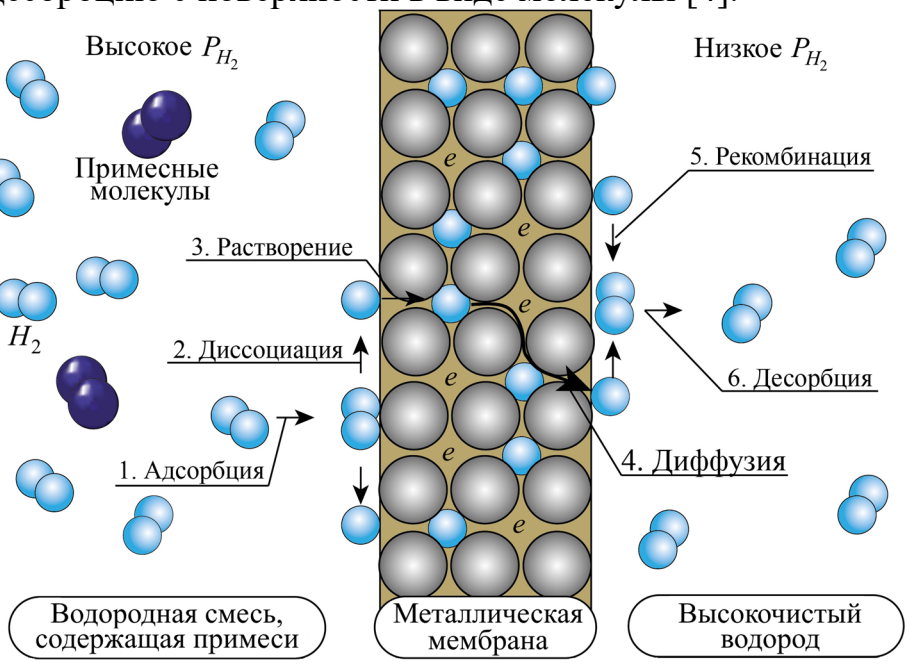


Рис. 1. Ступенчатый механизм диффузии водорода через плотные металлические мембраны [4].

Селективность водорода в металлических мембранах обычно очень высока, поскольку плотная структура предотвращает прохождение крупных атомов и молекул, таких как угарный или углекислый газ, кислород, азот и др. Металлические мембраны обладают не только высокой селективностью, обеспечивающей получение высокочистого водорода, но и повышенной термической стабильностью при высоких

рабочих температурах.

Для промышленных применений водородопроницаемые мембраны должны обладать следующими характеристиками:

1) высокая селективность по отношению к водороду,

2) высокая водородопроницаемость при эксплуатации в диапазоне температур 300-700°C,

3) устойчивость к термоциклированию,

4) высокая механическая и химическая стабильность,

5) экономичность.

В настоящее время разработкой мембран занимается множество научных коллективов по всему миру. Проводится большое количество экспериментальных и теоретических исследований, включая разработку современных технологий производства водорода с использованием мембран и мембранных реакторов [5, 6]. Движущей силой для исследований и разработок современных мембранных материалов для очистки водорода является высокий спрос на высококачественные водородные продукты [7]. Быстро развивающаяся мембранная технология демонстрирует несомненные преимущества энергоэффективности, рентабельности и экологической привлекательности по сравнению с традиционными методами разделения. В этой статье мы проанализировали современное состояние исследований одного из направлений мембранных технологий для очистки водорода - плотных металлических мембран, рассмотрели проблемы и перспективы их будущего применения.

2. Подбор элементов для плотных металлических мембран

Наиболее подходящими для мембранного разделения водорода являются металлы, имеющие высокую проницаемость H_2 [8] высокую диффузию или растворимость [9] и хорошую термическую стабильность при повышенных температурах [10]. К ним относятся прежде всего палладий и его сплавы, а также никель, платина и металлы IV–V групп периодической таблицы.

2.1. Палладий и его сплавы

Водородопроницаемые металлические мембраны из палладия и его сплавов наиболее широко изучены из-за их высокой водородопроницаемости, химической совместимости со многими углеводородсодержащими газовыми потоками и теоретически бесконечной водородной селективности (см. обзоры 11-14]. Использование чистого *Pd* имеет ограничения: при температуре около 300°C и повышенном давлении (2 МПа) происходят взаимные превращения α и β гидридных фаз, приводящие к разрушению мембран после нескольких

циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода [15]. Температуру фазового перехода снижают путем легирования палладия другими металлами, такими как Ag, Cu, Au, Ni. В результате легирования разрушения мембраны не происходит, поскольку разница между размером решетки в обеих α и β фазах мала. При этом проницаемость водорода достигает или превышает проницаемость чистого Pd [14, 16]. Этот эффект связывают с расширением решетки за счет внедрения более крупных атомов [17].

Бинарные сплавы Pd с серебром, золотом и медью имеют как существенные преимущества, так и значительные недостатки по сравнению с чистым Pd. Сплавы палладия с серебром являются наиболее изученными материалами для водородпроницаемой мембраны. Проницаемость водорода в них изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра ~15-25% [11]. Так, например, в сплаве $PdAg$ растворимость водорода увеличивается с увеличением серебра до 23 ат.%, а проницаемость водорода в 1,7 раза выше, чем у чистого палладия при 623 К [18]. В то же время в этом сплаве уменьшается коэффициент диффузии, а также устойчивость к отравлению соединениями, содержащими серу и углерод [18]. В сплавах $PdAu$ с увеличением Au (оптимальное содержание Au – ~8 ат.%) повышается устойчивость мембран к отравлению соединениями серы, CO, CO_2 и одновременно повышается проницаемость водорода [19]. Восстановление проницаемости после отравления мембраны можно легко восстановить нагревом при 400-500°С [20, 21]. Для системы $PdCu$ проницаемость водорода зависит от типа кристаллической фазы, которая, в зависимости от состава и температуры, может быть либо ОЦК (объемно-центрированная кубическая) либо ГЦК (гранецентрированная кубическая) [22]. Система показывает максимальную проницаемость при содержании меди 53 ат.% в ОЦК-фазе [22], в то время ГЦК-фаза с меньшим содержанием меди оказалась более устойчивой к отравлению [22]. Преимуществом сплавов $Pd-Rh$ является возможность использования их при более низких температурах по сравнению с другими сплавами (ниже 200°С) [23], что попутно является фактором, повышающим устойчивость к отравлению H_2S [23]. К недостаткам можно отнести снижение селективности к H_2 при 550°С и образование пузырьков на поверхности зерен [24]. По данным исследования [25] мембрана $Pd_{82}-Ni_{18}$ в чистом водороде, а также в смеси с другими загрязняющими газами, показала бесконечную селективность по отношению к N_2, пониженную проницаемость в чистом водороде по сравнению с мембранами $Pd-Ni$, имеющих более высокую концентрацию Pd, и снижение проницаемости

примерно на 50% в присутствии загрязняющих веществ, таких как CO и CO_2 [25]. Рабочие характеристики мембраны были стабильными в течение 150 ч испытаний. Снижение стоимости такой мембраны на 38% по сравнению с мембраной из чистого Pd делает ее экономически более эффективной [25].

Большое внимание уделяется разработке тройных сплавов на основе Pd [26], поскольку сочетание определенных элементов, таких как Cu, Au, Ag, Ta, Ru, Y, Nb и Mo, может улучшить проницаемость водорода и устойчивость к сероводороду [23, 27-29]. В последние десятилетия тройные сплавы $Pd-Cu-Au$, $Pd-Cu-Ag$ и $Pd-Ag-Au$ были подробно изучены для их возможного применения в качестве селективных мембран [26, 30, 31]. Эти тройные системы могут представлять различные кристаллические структуры, а использование элементов с большим межплоскостным расстоянием способствует увеличению проницаемости водорода. В то время как тройная система $PdAgAu$ образует ГЦК структуру во всем диапазоне составов, системы $PdCuAg$ и $PdCuAu$ демонстрируют сложные фазовые диаграммы в зависимости от состава и температуры, будучи способными образовывать структуры ОЦК, ГЦК и тетрагональную фазы. Фазовое состояние критически влияет на водородопроницаемость и устойчивость к некоторым химическим веществам (H_2S, CO, CO_2, H_2O) [26]. Скорость диффузии водорода также зависит от параметра элементарной ячейки: с увеличением параметра ячейки, который, в свою очередь, зависит от концентрации каждого металла, скорость диффузии увеличивается. По данным [26], хотя водородопроницаемость в тройных сплавах ($PdAgAu$, $PdCuAg$ и $PdCuAu$) существенно не изменялась по сравнению с чистым палладием или его бинарными сплавами ($PdAg$, $PdAu$), все же удалось повысить химическую устойчивость и механическую прочность [26].

Escalante и др. [32] испытали четыре мембраны $Pd-Ni-Au$ с процентным содержанием никеля от 29 до 54%, которые показали почти бесконечную селективную стабильность к N_2 и хорошую термическую стабильность после циклов гидрирования/дегидрирования при различных температурах. Как и ожидалось, концентрация палладия оказала самое сильное влияние на проницаемость. С целью расширить решетку и увеличить тем самым междоузельные поры Chen и др. [33] подготовили две мембраны $Pd-Ru-In$ с концентрациями индия 1 и 2%. За счет расширения решетки водородопроницаемость мембран $Pd-Ru-In$ увеличилась в 1,6-2,2 раза по сравнению с мембраной $Pd-Ru$.

Исследования сплавов палладия с редкоземельными металлами, включая их использование в качестве мембран для проникновения

водорода начались еще в 70-х годах после сообщения Doyle M.L. с коллегами [34]. Редкоземельные элементы обладают ограниченной растворимостью в кристаллической структуре Pd [34]. Большая разница атомных радиусов палладия и редкоземельных металлов в твердых растворах предсказывала расширение кристаллической решетки, что должно было способствовать повышению проникновения водорода, и упрочнению мембраны. В работах [35-38] была найдена оптимальная концентрация допантов Tm, Gd и Y (6-8 ат.%), значительно улучшающая водородопроницаемость по сравнению с проницаемостью сплава $Pd_{75}Ag_{25}$. А именно, сплав $PdTm_7$ имел проницаемость в ~1,77 раза выше таковой для $Pd_{75}Ag_{25}$ [37], PdY_7 – выше в 4,09 раза [38], $PdGd_8$ – в 4,86 раза [36]. Сплав $PdCe_{5,7}$ показал самую низкую проницаемость, сравнимую с проницаемостью $Pd_{75}Ag_{25}$ [37]. Хотя мембраны $Pd-Y$ показали высокую водородопроницаемость и улучшение механических свойств из-за отсутствия теплового расширения и нивелирования разницы размеров ячейки α и β фаз [35], они показали низкую устойчивость к окислению и отравлению CO и углеводородов [39]. Допирование бинарного сплава $Pd_{95}Ag_5$ 6,3 ат.% Gd или Y увеличивало водородопроницаемость в 2-2,5 раза [36].

Сплавление палладия с редкоземельными элементами La, Nd, Sm, Lu (до 2 масс.%) также улучшило рабочие характеристики мембран: водородопроницаемость палладия повысилась в 1,5-2 раза в области температур 450-700 К, температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного фазового перехода палладия сместилась в область более высоких температур [15]. Из всех редкоземельных металлов (РЗМ) самарий показал максимальный упрочняющий эффект при сохранении пластичности, близкой к пластичности чистого Pd. К недостаткам этого сплава можно отнести повышенную окисляемость, которая препятствует непосредственному использованию его в качестве мембран [15]. Наибольшую коррозионноустойчивость среди редкоземельных металлов показал лютеций. При этом сплавы $Pd-Sm$ показывают повышенную твердость при сохранении приемлемой пластичности и высокой водородопроницаемости. Сплав $PdLu_{7,7}$ при циклическом нагреве и охлаждении в атмосфере водорода в интервале температур 300-500°С показал высокую и стабильную водородопроницаемость (~3,5 $нм^3 \cdot мм/(м^2 \cdot ч \cdot МПа^{0,5})$ при 500°С [40].

С целью поиска новых элементов, повышающих водородопроницаемость мембран $Pd_{96}M_4$, Kang и др. [37] использовали вычислительные методы, которые показали, что наиболее

предпочтительными легирующими элементами являются тулий и европий. Более подробный обзор мембранных сплавов Pd-РЗМ выполнен в обзорах [6, 11, 12, 26, 29].

В литературе представлено несколько технико-экономических оценок использования палладиевых мембран для очистки H_2 [41] В целом, они подтверждают экономическую целесообразность использования этих мембран, особенно при использовании в мелкомасштабном производстве [1].

2.2. Металлы IV-V групп

Некоторые металлы, относящиеся к четвертой (Zr, Ti, Hf) и пятой (V, Nb, Ta) группам, демонстрируют высокую водородопроницаемость, поэтому они интенсивно изучаются в качестве мембран для очистки/разделения водорода и являются альтернативой дорогим Pd-мембранам. Основными задачами этих исследований является не только снижение стоимости Pd-мембран, но и повышение устойчивости, а также увеличение производительности [3, 4, 42, 43]. Установлено, что металлы Nb, Zr, V, Ta имеют значительно более высокую водородопроницаемость, чем Pd. Эти металлы кристаллизуются в ОЦК-структуре, наиболее благоприятной для проникновения водорода (за исключением Zr, который при температурах ниже 550°C имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру с содержанием водорода 7-57%) [44]. Существенным недостатком без-палладиевых («non-Pd») мембран являются слишком медленные процессы диссоциации/ассоциации H_2 на их поверхностях при высоких скоростях потока [43]. Кроме того, на поверхности мембран могут образовываться оксиды, препятствующие диссоциации молекул H_2, последующему растворению атомов H в металле [45]. Это ограничивает их использование в качестве мембран для разделения H_2, если поверхностное сопротивление каким-либо образом не устранить или не изменить. Наиболее распространенным способом преодоления этих проблем с улучшением служебных свойств (например, водородопроницаемости, прочности, долговечности, устойчивости к деградации) является легирование сплавов элементами с близкими конфигурациями атомов с сохранением однофазной ОЦК-структуры [46]. Спектр легирующих элементов широк, он включает такие элементы, как Ti, Co, Cr и Al в бинарных и тройных сплавах [47-50]. Также используются Fe, Mn, Mo, Cu, Ni, Ga, Ge, Sn, Si, W, La и Be [51-53]. Концентрация вторых или третьих элементов, которые могут быть добавлены для образования однофазного ОЦК-сплава с V, Nb, Ta или Zr легко подбираются в соответствие с фазовыми диаграммами бинарных и

тройных систем [54, 55]. Эффективными добавками для предотвращения образования гидридов, то есть подавления охрупчивания, являются металлы Zr, Mo, Ru и Rh [48, 52, 53, 56-59]. Для предотвращения отравления поверхности мембран газообразными примесями (H_2S, Co, H_2O) используют добавки таких элементов, как Cu, Ni, Ag или Fe [44, 51, 53].

Систематические исследования мембран на основе металлов пятой группы проводят исследователи Suzuki, Matsumoto и др. [59, 60], которые предложили методологию подбора элементов и их концентраций. Они установили, что переход из пластичного в хрупкое состояние происходит резко при достижении некоторой концентрации водорода. Например, в интервале температур от 573 до 773 К для чистого ниобия значение концентрации водорода в металле H/M составило около 0,25, а для чистого ванадия значение H/M – около 0,22. Эти концентрации они назвали пороговыми или, более точно, «концентрация водорода при переходе от пластичного состояния к хрупкому» («ductile-to-brittle transition hydrogen concentration (DBTC)» [61, 62]. Чтобы предотвратить водородную хрупкость, концентрацию водорода необходимо снизить до уровня ниже пороговой. Они провели теоретическое исследование влияния параметров на проницаемость и охрупчивание в основе которых лежало построение изотерм $P-C_H-T$ (P – давление, C_H – концентрация H, T – температура) [61, 62]. В результате авторы разработали следующие рекомендации. Для повышения устойчивости процессов газового разделения и производительности по выходу водорода необходимо, во-первых, наращивать разницу концентраций водорода на входе и выходе, во вторых – ускорить процессы сорбции/десорбции водорода и его поглощаемость и, в третьих, контролировать уровень концентрации и наклон рассчитываемой кривой дифференциальной зависимости $d\ln(P/P^0)/dC_H$ [62]. Лучшим способом добиться оптимальных условий является смещение кривой $P-C_H-T$ в верхнюю левую область, что можно сделать путем легирования [62]. Тогда не только концентрация водорода подавляется ниже DBTC, но и наклон кривой $P-C_H-T$ ($d\ln(P/P^0)/dC_H$) становится круче усиливая потока водорода. Таким образом, чтобы усилить высокий поток водорода, предотвращая при этом водородную хрупкость, необходимо подобрать легирующие добавки и их концентрации в соответствие с оптимальными углом наклона и положением кривой $P-C_H-T$ при заданных температуре и давлении [62].

На основе вышеописанной концепции было разработано несколько мембранных сплавов с превосходными свойствами. Сплав V-10 моль.% Fe, разработанный для низкой рабочей температуры, продемонстрировал

высокую и стабильную водородопроницаемость в течение как минимум 1000 часов при 573 K без хрупкого разрушения [62]. Сплав ниобия Nb–5 моль.%W–5 моль.%Mo показал примерно в пять раз выше водородопроницаемость, чем для мембраны из сплава Pd–26 моль.%Ag при сохранении пластичности. Разработанный сплав V–5 моль.% W–5 моль.%Mo показал проницаемость примерно в 4~5 раз выше, чем у сплавов Pd–25 масс.% Ag, V–15 моль.%Ni и Nb–30 моль.% Ti–30 моль.%Ni при 673~773 K [4]. Установлено также, что добавление рутения, вольфрама и молибдена (5 моль.% и 8 моль.%) в ниобий повышает коэффициент диффузии водорода при низких температурах [63].

3. Мультикомпонентные высокоэнтропийные мембранные сплавы

Мультикомпонентные сплавы, содержащие четыре и более элементов в эквимолярном и не только эквимолярном соотношении, известные как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), также рассматриваются как эффективные мембранные материалы [64]. Сообщалось, что ВЭС отличаются превосходными механическими свойствами в широком диапазоне температур, хорошей износостойкостью, химической устойчивостью, фазовой стабильностью и низкими скоростями деградации [65]. Было показано, что сплавы $Nb-Ni-Ti-Zr-Co$ могут проявлять высокую водородопроницаемость до 10^{-8} моль $H_2 \cdot м^{-1} \cdot с^{-1} \cdot Па^{-0,5}$ [66, 67]. Эти сплавы не представляли собой однофазный материал, они содержали в качестве основной ОЦК- мультикомпонентный неупорядоченный твердый раствор, обогащенный Nb, а также вторичные фазы $TiNi$, $ZrNi$, $ZrCo$ [66]. Было выявлено, что элементный состав фаз и микроструктура существенно влияют на водородопроницаемость и механические свойства сплавов.

Авторы [64] получили сплавы $Nb-Ni-Ti-Zr-Co$ с высоким, низким содержанием Nb, а также эквиатомный сплав и изучили влияние состава на микроструктуру, фазовый состав, постоянные решетки, твердость и водородопроницаемость. Было обнаружено, что в сплаве $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ образуются две ОЦК фазы: одна из них – близкая к эквимолярному ОЦК-(Nb, Ni, Ti, Zr, Co) (84 об.%) фаза, вторая – ОЦК, обогащенная Nb. Сплав $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ содержал 95 об.% обогащенной ниобием ОЦК, вторая – ОЦК-(Nb, Ni, Ti, Zr, Co). В сплаве $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ наряду с ОЦК-фазой содержались вторичные фазы B2 – $CoZr$ и B2 – Ni (Ti, Zr) [64]. Испытания на водородопроницаемость показали, что сплавы $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ и $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ демонстрируют высокую водородопроницаемость при 400°C, что делает их перспективными для мембран очистки водорода. Показано, что эквиатомный сплав проявляет наибольшую устойчивость к водородной хрупкости, в то время как сплавы

с высоким содержанием Nb подвержены охрупчиванию [64].

Серию высокоэнтропийных мембранных сплавов $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}M_5$ ($M = Al$, Co, Cu или Pd) с мультифазной, преимущественно ОЦК – структурой получил Tang с соавторами [67]. Сплав $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}Al_5$ состоял из фаз ОЦК-(Nb, Ti, Zr), B2-(Ti, Zr)Ni и $ZrNi$. Остальные сплавы содержали в основном ОЦК-(Nb, Ti, Zr) фазу, а также фазу B2-(Ti, Zr)Ni. Сплавы $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}M_5$ ($M = Al$, Pd), хотя были хрупкими, но проницаемы для водорода. Сплавы $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}M_5$ ($M = Cu$, Co) показали хорошую пластичность. Значения проницаемости для сплавов с Al и Co при 673 K составили $3{,}73\times10^{-8}$ и $3{,}82\times10^{-8}$ [моль H_2 м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1/2}$] соответственно, что выше, чем у базового сплава ($Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{30}$). Металлы Cu и Pd оказали незначительное влияние на водородопроницаемость. Сплав $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}Co_5$ показал самую высокую водородопроницаемость, пластичность и стойкость к водородному охрупчиванию среди всех исследованных сплавов [67].

Мультикомпонентные сплавы $V_{35-x}Nb_xTi_{32,5}Co_{32,5}$ (x = 0, 5, … 35), синтезированные Yan с сотрудниками, также имели мультифазную структуру. Наряду с основной ОЦК-фазой наблюдались вторичные фазы $Co_2(V,Nb)_3$ и Co_7Nb_6. По мере замещения ванадия на Nb проницаемость сначала снижалась, затем увеличивалась. Несмотря на наличие вторичных фаз полученные аморфные сплавы обладают превосходными комплексными свойствами [68].

4. Аморфные мембранные сплавы

Аморфные мембранные сплавы являются многообещающей альтернативой мембранам из Pd и его сплавов из-за их более низкой стоимости и сопоставимой водородопроницаемости. Сообщается, что аморфные сплавы демонстрируют повышенную прочность, пластичность, коррозионную стойкость и многое другое. Для улучшения рабочих характеристик, а также для стабилизации аморфного состояния в аморфные металлические сплавы, такие как $Ni-Nb$, $Ni-Zr$ и $Ni-Nb-Zr$, добавляют легирующие элементы: Hf, Ta, Co, Cu, Mo, Ti и Al [45, 69-72]. Известно, что добавление кобальта снижает водородную хрупкость [69], а металлы Nb, Hf и Ta повышают термическую стабильность [45, 70, 71], титан снижает температуру кристаллизации [70]. Проблематичными оказались металлы Mo и W из-за ограниченной растворимости и повышенной склонностью к охрупчиванию [70].

Теоретические и экспериментальные исследования показывают перспективность использования аморфных сплавов в мембранных

технологиях при условии тонкой настройки химического состава. Серию мембранных аморфных сплавов составов $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$, $(Ni_{0,6}Nb_{0,4})_{100-x}Zr_x$ и $(Ni_{0,6}Nb_{0,3}Ta_{0,1})_{100-x}Zr_x$ (x = 0, 10, 20, 30) с нанесенным на поверхность тонким (500 нм) слоем Pd синтезировали Paglieri и др. [71]. Сплавы продемонстрировали превосходные рабочие характеристики [71]. Среди этих сплавов самой высокой проницаемостью обладал состав $(Ni_{0,6}Nb_{0,4})_{70}Zr_{30}$ ($1{,}4\times10^{-8}$ моль·м$^{-1}$·с$^{-1}$·Па$^{-0,5}$) при 450°C. Увеличение содержания Zr повышало проницаемость, но вместе с тем повышалось и охрупчивание; добавление Ta немного увеличило термическую стабильность, но снижало водородопроницаемость [71]. Nayebossadri с соавторами синтезировали аморфные сплавы $Zr_{56,2}Cu_{43,8}$, $Zr_{30}Cu_{57,7}Y_{12,3}$ и $Zr_{32}Cu_{57,3}Ti_{10,7}$ с водородопроницаемостью сопоставимой для Pd-мембран, однако их плохая термическая стабильность под воздействием водорода, по-видимому, ограничивает их применение в качестве мембран для очистки водорода [73].

Мультикомпонентные сплавы с аморфной структурой также рассматривались в качестве водородопроницаемых мембран. Shimpo с сотрудниками получили мембраны методом одновалкового формования из расплава с нанесенными на обе ее стороны палладия в качестве катализатора диссоциации водорода [74]. Испытания показали, что водородопроницаемость аморфных сплавов $Ni-Nb-Zr-Co$ увеличивалась с ростом температуры и была намного больше, чем у сплава $Pd-Ag$ и почти не уменьшалась при 573 К даже после 100 часов, хотя при 673 К проницаемость значительно уменьшалась со временем [74]. Yamaura с сотрудниками синтезировали мультикомпонентный сплав $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{12,5}Pd_5$ в трех различных состояниях: переохлажденная жидкость квазикристаллическое состояние с диспергированными частицами и кристаллическое состояние [75]. Самую высокую водородопроницаемость показал образец со структурой переохлажденной жидкости, а самой низкой – с кристаллической структурой. Образец со стеклообразной структурой с диспергированными в ней квазикристаллическими частицами, показал промежуточную проницаемость. Авторы связали снижение проницаемости с тем, что содержание Zr в остаточной стеклообразной фазе уменьшалось после первичного осаждения икосаэдрической фазы (i-фазы).

Количество уже исследованных водородопроницаемых аморфных сплавов для разделения H_2 довольно велико. В то же время, теоретически, существует почти неограниченное число комбинаций по составу и структуре, что подразумевает обширное поле для будущих исследований

новых материалов с тонко настраиваемыми свойствами. Подробный обзор аморфных металлических мембран можно найти в [76].

5. Особенности диффузии водорода в металлических мембранах в различном структурно-фазовом состоянии

Отличительными особенностями диффузии водорода в металлических мембранах от диффузии других атомов внедрения, например, азота, углерода, кислорода и др. являются уникально высокая диффузионная подвижность растворенного H, малая энергия активации и квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком температурном интервале вплоть до комнатной температуры. В высокотемпературной области (область рабочих температур) были обнаружены положительные отклонения от закона Аррениуса, которые могут быть вызваны, например, вкладом надбарьерных состояний и многократных перескоков, или благодаря росту концентрации решеточных вакансий, вкладом новых путей диффузии [77].

Механизм диффузии плотных металлических мембран тесно связан не только с реакционной способностью металлов по отношению к H_2, но и с их кристаллической структурой. Сплавы с ОЦК и ГЦК структурами демонстрируют исключительно высокие значения проницаемости водорода. ГЦК-структуру имеют металлы Ni, Pd, Cu, Pt; ряд переходных металлов, такие как V, Nb, Ta, Cr, Rb, Fe, Mo, W и др. образуют кристаллическую структуру ОЦК. Механизм перемещения атомов водорода в кристаллической структуре состоит в переходе водорода из одних междоузлий (пор) в соседние. Обе кристаллические структуры имеют октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, которые могут быть заняты растворенным одноатомным водородом. В ГЦК структуре октаэдрическое междоузлие (октапора) окружено шестью атомами двух соседних протноупакованных слоев, образующими правильный октаэдр. Октапоры находятся в центре элементарной ячейки и на серединах ее ребер. Радиус октапоры равен ~0,41 R (R – радиус атома). Радиус тетраэдрического междоузлия (тетрапоры) равен ~0,22 R, она окружена четырьмя атомами двух соседних протноупакованных слоев, которые образуют правильный тетраэдр. В решетке ОЦК также имеются окта- и тетрапоры, но октаэдры и тетраэдры уже не являются правильными. Центры октапор расположены в плоскостях наиболее плотной упаковки {110} и лежат в центрах граней и ребер элементарной ячейки. Образованный шестью атомами октаэдр сплюснут вдоль одной из осей, поэтому различают октапоры x-, y- и z-типа. Размер октапоры вдоль короткой оси равен 0,15 R, вдоль длинной – 0,63 R. Тетраэдрические поры лежат внутри октаэдрических пор, их центры расположены на гранях

элементарной ячейки, размер тетрапор – 0,29 R [44]. Структура ОЦК и ГЦК решеток с междоузельными порами изображена на рис. 2.

Расчеты на основе теоретических моделей [43] показали, для большинства ГЦК металлов диффузия водорода происходит по октаэдрическим междоузлиям, в то время как для ОЦК металлов равновесными обычно являются тетраэдрические междоузлия. В то же время, существуют теоретические и экспериментальные исследования, подтверждающие диффузию водорода по обеим тетра- и октапорам как в ОЦК, так и в ГЦК структурах [44, 78]. Методом молекулярной динамики было доказано, что механизм диффузии водорода в монокристаллическом палладии (ГЦК структура) состоит в последовательности переходов атома водорода по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам [44, 78]. Mclennan и др. теоретически и с помощью метода нейтронной дифракции с применением дейтерия показали, что около трети атомов дейтерия заселяют тетраэдрические пустоты палладия [79]. Система ОЦК $Nb-H$ была исследована в [80] с помощью расчета функции рассеяния нейтронов для водорода, диффундирующего прыжками между междоузлиями решетки. В этой работе был сделан вывод, что выше 150°C водород диффундирует прыжками между окто- и тетрапорами.

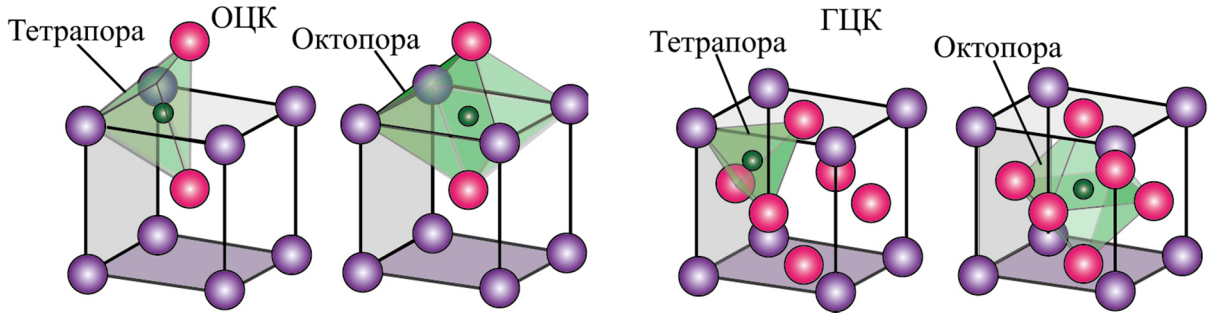


Рис. 2 Схематическое изображение расположения междоузлий в ОЦК (а) и ГЦК (б) структурах: пурпурные шары – атомы металла, находящиеся в вершинах кристаллической решетки, красные шары – атомы металла, находящиеся в центре элементарной ячейки (ОЦК-структура) или в центре граней (ГЦК-структура), зеленые шары – атомы водорода, находящиеся в центре окта- или тетрапор [12].

Растворимость водорода в аморфных и нанокристаллических сплавах, как правило выше, чем в поликристаллических образцах того же состава. Так, растворимость в нанокристаллическом палладии может на два порядка превосходить его растворимость в монокристаллическом палладии [81]. Другой важной особенностью является более сильная зависимость коэффициента диффузии от концентрации водорода в системах с кристаллическим беспорядком. Например, коэффициент диффузии водорода в аморфных сплавах на основе Pd и Ti растет с ростом

концентрации водорода и при определенном его содержании может превосходить соответствующий коэффициент для сплавов с кристаллическим порядком [82]. В нанокристаллическом палладии проницаемость водорода также быстро растет с ростом концентрации водорода [81], тогда как коэффициент диффузии практически не зависит от его концентрации.

Эти особенности качественно объясняют наличие позиций, занятых атомами водорода в неупорядоченных материалах, с различными энергиями. С ростом концентрации сначала идет заполнение водородом позиций с наименьшей энергией, а диффузия протекает по местам с низкой энергией активации. В результате, с ростом концентрации водорода и по мере заполнения глубоких потенциальных ям, происходит увеличение его эффективного коэффициента диффузии.

Характерной особенностью аморфных сплавов является отклонение температурного хода коэффициента диффузии от аррениусовского, что свидетельствует о том, что по своему характеру массоперенос близок к диффузии в несовершенных кристаллах, а места для размещения его атомов в структуре можно называть «квазимеждоузлиями».

В нанокристаллических системах наблюдаются размерные эффекты [83]. Это связано с возрастающей ролью межзеренных дефектов, большим различием структуры границ в наноматериалах по сравнению с обычными материалами, а также с тем, что размер частиц сравним с характеристической длиной какого-либо физического процесса [84].

Аморфные и нанокристаллические мембраны, образованные комбинацией *Ni* с другими переходными металлами, представляют особый интерес из-за их способности усиливать механизмы диффузии и устойчивости к повреждениям, благодаря наличию избыточных объёмов между кластерными и нанокристаллическими конфигурациями, формирующимися непосредственно из расплавленного состояния при закалке. Особо важным аспектом является механизм сочетания открытых аморфных и нанокристаллических ОЦК-структур. При длительной эксплуатации вследствие возникновения плотных кластерных конфигураций среднего упорядочения сокращались диффузионные каналы и снижался поток транспорта водорода через них [85].

6. Заключение

Мы изложили некоторые основные требования и концепции, которые являются ключевыми для создания эффективных металлических водородопроницаемых мембран, пригодных к использованию в качестве источника энергии для водородной экономики Было проведено краткое обсуждение экспериментальных и теоретических данных, касающихся

проблемы диффузии водорода в кристаллически упорядоченных и неупорядоченных металлах и сплавах.

Мембраны на основе палладия, по сравнению с другими, наиболее разработаны и уже имеют некоторое промышленное применение. Они работают по механизму сорбции-диффузии, но, несмотря на их чрезвычайно высокую селективность к H_2, они подвержены химическому отравлению CO и соединениями серы. Недостатком Pd-мембран является дороговизна палладия, что серьезно ограничивает их широкое применение в крупномасштабном промышленном производстве. В связи с этим, многие исследования в последние годы были сосредоточены на сплавлении палладия с другими металлами (такими как, Cu, Au, Ag, Ta, Ru, Y, Nb, Mo, а также ряд редкоземельных металлов) для снижения цены и повышения химической стойкости мембран. Необходимо упомянуть, что в настоящее время разрабатываются и другие способы защиты мембран от коррозии: нанесение пористых защитных слоев (цеолит, керамика) на поверхность мембран. Кроме того, ведется разработка сверхтонких экономически эффективных мембран с очень высоким потоком проницаемости водорода.

Металлические мембраны для разделения H_2, содержащие металлы группы IV (Ti, Zr, Hf) и группы V (V, Nb, Ta) с ОЦК структурой, находятся в центре внимания исследователей, так как они демонстрируют высокую водородопроницаемость, повышенную химическая устойчивость, высокую производительность, а также экономичность по сравнению с Pd-мембранами. Последнее обстоятельство делает их привлекательными для масштабного производства. Однако, охрупчивание в процессе эксплуатации является серьезной технологической проблемой. Для преодоления этой проблемы используется легирование этих сплавов широким спектром элементов: Fe, Mn, Mo, Cu, Ni, Ga, Ge, Sn, Si, W, La и Be. Проектирование составов для тонкой настройки эксплуатационных характеристик можно выполнять с помощью разработанной методики, основанной на измерении кривых зависимости давления от состава построением изотерм $P-C_H-T$. Методика хорошо зарекомендовала себя при создании сплавов на основе Nb, Ta и V.

Мультикомпонентные высокоэнтропийные сплавы обладают превосходными механическими свойствами, которые сохраняются в широком диапазоне температур, хорошей износостойкостью и коррозионной стойкостью, фазовой стабильностью и низкими скоростями деградации. Фазовое состояние ВЭСов отличается от обычных сплавов: помимо основной, как правило, ОЦК фазы, они имеют вторичные фазы. Именно с помощью элементной и фазовой комбинаций добиваются

повышенных эксплуатационных характеристик мембранных ВЭС.

Аморфные сплавы обладают более высокой механической прочностью и устойчивостью к охрупчиванию, хотя пока неизвестно, могут ли они производить более высокие потоки H_2 или демонстрировать более высокую термическую стабильность, чем их кристаллические аналоги.

Технология мембранного разделения призвана сыграть важную роль в очистке H_2 в недалеком будущем. Наряду с другими альтернативными высокоэффективными мембранными технологиями, металлические мембраны обладают высоким потенциалом для промышленного внедрения благодаря своей настраиваемой природе и стабильности при высоких температурах и давлениях.

Работа выполнена по государственному заданию ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН».

Библиографический список:

1. **Bernardo, G.** Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification / G. Bernardo, T. Araújo, T.S. Lopes, J. Sousa, A. Mendes // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 7313-7338. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.162.
2. Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications: principles, energy production and other applications; ed. by A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos, E. Kakaras // Woodhead Publishing Series in Energy. – V. 68. – Amsterdam: Woodhead Publishing, 2014. – 402 p. DOI: 10.1016/C2013-0-16496-3.
3. **Ockwig, N.W.** Membranes for hydrogen Separation / N.W. Ockwig, T.M. Nenoff // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – I. 10. – P. 4078-4110. DOI: 10.1021/cr0501792.
4. **Yukawa H.** 13 - Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement / H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto // Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution; ed. by A. Basile, A. Iulianelli. In: Woodhead Publishing Series in Energy. – V. 63. – Amsterdam: Woodhead Publishing, 2014. – P. 341-367. DOI: 10.1533/9780857097736.3.341.
5. **Stenina, I.** Modern technologies of hydrogen production / I. Stenina, A. Yaroslavtsev // Processes. – 2023. – V. 11. – I. 1. – Art. № 56. – 34 p. DOI: 10.3390/pr11010056.
6. **Cerone, N.** Recent advancements in Pd-based membranes for hydrogen separation / N. Cerone, G.D. Zito, C. Florio, L. Fabbiano, F. Zimbardi // Energies. – 2024. – V. 17. – I. 16. – Art. № 4095. – 15 p. DOI: 10.3390/en17164095.
7. **Li, P.** Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification / P. Li, Z. Wang, Z. Qiao et al. // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 495. – P. 130-168. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.010.
8. **Buxbaum, R.E.** Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium / R.E. Buxbaum, A.B. Kinney // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – V. 35. – I. 2. – P. 530-537. DOI: 10.1021/ie950105o.
9. **Wipf, H.** Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys / H. Wipf // Physica Scripta. – 2001. – V. 2001. – № T94. – P. 43-51. DOI: 10.1238/Physica.Topical.094a00043.
10. **Lewis, F.A.** Solubility of hydrogen in metals / F.A. Lewis // Pure and Applied Chemistry. – 1990. – V. 62. – № 11. – P. 2091-2096. DOI: 10.1351/pac199062112091.
11. **Paglieri, S.N.** Innovations in palladium membrane research / S.N. Paglieri, J.D. Way // Separation and Purification Methods. – 2002. – V. 31. – I. 1. – P. 1-169. DOI: 10.1081/SPM-120006115.
12. **Al-Mufachi, N.A.** Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes / Al- N.A. Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 47. – P. 540-551. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.026.
13. **Rahimpour, M.R.** Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review / M.R. Rahimpour, F. Samimi, A. Babapoor, T. Tohidian, S. Mohebi // Chemical

Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – V. 121. – P. 24-49. DOI: 10.1016/j.cep.2017.07.021.
14. **Bosko, M.L.** New PdNiAu ternary alloys as potential material for hydrogen separation processes / M.L. Bosko, A.D. Fontana, L. Cornaglia, A.M. Tarditi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – I. 22. – P. 11589-11600. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.179.
15. **Бурханов, Г.С.** Сплавы палладия для водородной энергетики / Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 4. – С. 36-41.
16. **Ma, Y.H.** Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes / Y.H. Ma, B.C. Akis, M.E. Ayturk et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2004. – V. 43. – I. 12. – P. 2936-2945. DOI: 10.1021/ie034002e.
17. **Yun, S.** Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review / S. Yun, S.T. Oyama // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 375. – I. 1-2. – P. 28-45. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.057.
18. **Peters, T.A.** Hydrogen transport through a selection of thin Pd-alloy membranes: Membrane stability, H_2S inhibition, and flux recovery in hydrogen and simulated WGS mixtures / T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen // Catalysis Today. – 2012. – V. 193. – I. 1. – P. 8-19. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.12.028.
19. **Gade, S.K.** Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique / S.K. Gade, S.J. DeVoss, K.E. Coulter et al. // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 378. – I. 1-2. – P. 35-41. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.044.
20. **Acha, E.** Thin PdCu membrane for hydrogen purification from in-situ produced methane reforming complex mixtures containing H_2S / E. Acha, Y.C. van Delft, J.F. Cambra, P.L. Arias // Chemical Engineering Science. – 2018. – V. 176. – P. 429-438. DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.019.
21. **Fontana, A.D.** Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO_2 and H_2S / A.D. Fontana, N. Sirini, L.M. Cornaglia, A.M. Tarditi // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 563. – P. 351-359. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.001.
22. **Howard, B.H.** Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures / B.H. Howard, R.P. Killmeyer, K.S. Rothenberger et al. // Journal of Membrane Science. – 2004. – V. 241. – I. 2. – P. 207-218. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.031.
23. **Lee, S.M.** Palladium/ruthenium composite membrane for hydrogen separation from the off-gas of solar cell production via chemical vapor deposition / S.M. Lee, N. Xu, S.S. Kim et al. // Journal of Membrane Science. – 2017. – V. 541. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.093.
24. **Liu, J.** Hydrogen permeation and stability in ultra-thin PdRu supported membranes / J. Liu, S. Bellini, N.C.A. Nooijer et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 7455-7467. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.212.
25. **Omidifar, M.** H_2 permeance and surface characterization of a thin (2 μm) Pd-Ni composite membrane prepared by electroless plating / M. Omidifar, A.A. Babaluo, S. Jamshidi // Chemical Engineering Science. – 2024. – V. 283. – Art. № 119370. – 14 p. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119370.
26. **Bosko, M.L.** Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys / M.L. Bosko, A.D. Fontana, A. Tarditi, L. Cornaglia // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. – 46. – I. 29. – P. 15572-15594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.082.
27. **Kim, D.-W.** Study on the perm-selectivity of thin Pd–Cu–Ni ternary alloy membrane for hydrogen purification and separation / D.-W. Kim, Y.J. Park, B.-I. Woo, S.-M. Kang, J.-S. Park // Japanese Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 49. – № 1R. – P. 018003-1-018003-3. DOI: 10.1143/JJAP.49.018003.
28. **Nayebossadri, S.** A novel Pd–Cu–Zr hydrogen separation membrane with a high tolerance to sulphur poisoning / S. Nayebossadri, J.D. Speight, D. Book // Chemical Communications. – 2015. – V. 51. – I. 87. – P. 15842-15845. DOI: 10.1039/C5CC04327A.
29. **Conde, J.J.** Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties / J.J. Conde, M. Maroño, J.M. Sánchez-Hervás // Separation & Purification Reviews. – 2017. – V. 46. – I. 2. – P. 152-177. DOI: 10.1080/15422119.2016.1212379.
30. **Nooijer, N.** Influence of H_2S on the hydrogen flux of thin-film PdAgAu membranes / N. Nooijer, J.D. Sanchez, J. Melendez et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 7303-7312. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.194.
31. **Nayebossadri, S.** Effects of low Ag additions on the hydrogen permeability of Pd–Cu–Ag hydrogen separation membranes / S. Nayebossadri, J. Speight, D. Book // Journal of Membrane Science. – 2014. – V. 451. – P. 216-225. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.002.
32. **Escalante, Y.** Thermally stable membranes based on PdNiAu systems with high nickel content for hydrogen separation / Y. Escalante, A.M. Tarditi // Journal of Membrane Science. – 2023. – V. 676. – Art. № 121581. – 11 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121581.
33. **Chen, Z.** High hydrogen permeability of Pd-Ru-In membranes prepared by electroless co-deposition /

Z. Chen, Z. Yang, Y. Tong, Z.Yin, S. Li // Separation and Purification Technology. – 2024. – V. 343. – Art. № 127073. – 10 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127073.
34. **Doyle, M.L.** Palladium-rare earth alloys. Their order-disorder transformations and behaviour with hydrogen / M.L. Doyle, I.R. Harris // Platinum Metals Review. – 1988. – V. 32. – I. 3. – P. 130-140. DOI: 10.1595/003214088X323130140.
35. **Hughes, D.T.** Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solid solution Alloys / D.T. Hughes, I.R. Harris // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – 1979. – V. 117. – I. 117. – P. 185-193. DOI: 10.1524/zpch.1979.117.117.185.
36. **Sakamoto, Y.** Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys / Y. Sakamoto, F.L. Chen, M. Furnkawa, M. Noguchi // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – V. 185. – I. 2. – P. 191-205. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.
37. **Kang, S.G.** Identifying Metal Alloys with High Hydrogen Permeability Using High Throughput Theory and Experimental Testing / S.G. Kang, K.E. Coulter, S.K. Gade, J.D. Way, D.S. Sholl // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – V. 2. – I. 24. – P. 3040-3044. DOI: 10.1021/jz201393t.
38. **Burkhanov, G.S.** Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures / G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina et al. // Platinum Metals Review. – 2011. – V. 55. – I. 1. – P. 3-12. DOI: 10.1595/147106711X540346.
39. **Al-Shammary, A.F.Y.** Palladium-based diffusion membranes as catalysts in ethylene hydrogenation / Al- A.F.Y. Shammary, I.T. Caga, J.M. Winterbottom, A.Y. Tata, I.R. Harris // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 1991. – V. 52. – I. 4. – P. 571-585. DOI: 10.1002/jctb.280520414.
40. **Kol'chugina, N.B.** Membrane Pd–7.70 Wt % Lu alloy for the preparation and purification of hydrogen / N.B. Kol'chugina, S.V. Gorbunov, N.R. Roshan et al. // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – V. 122. – I. 1. – P. 54-59. DOI: 10.1134/S0031918X21010075.
41. **Roses, L.** Techno-economic assessment of membrane reactor technologies for pure hydrogen production for fuel cell vehicle fleets / L. Roses, G. Manzolini, S. Campanari, E.D. Wit, M. Walter // Energy & Fuels. – 2013. – V. 27. – I. 8. – P. 4423-4431. DOI: 10.1021/ef301960e.
42. **Shi, F.** Microscopic structure, hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance of Nb-Hf-Ni eutectic alloy / F. Shi, X. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – I. 1. – P. 1330-1333. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.007.
43. **Phair, J.W.** Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation / J.W. Phair, R. Donelson // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – I. 16. – P. 5657-5674. DOI: 10.1021/ie051333d.
44. **Dolan, M.D.** Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation / M.D. Dolan // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 362. – I. 1-2. – P. 12-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.068.
45. **Rothenberger, K.S.** Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures / K.S. Rothenberger, B.H. Howard, R.P. Killmeyer et al. // Journal of Membrane Science. – 2003. – V. 218. – I. 1-2. – P. 19-37. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00134-0.
46. **Белякова, Р.М.** Мембраны на основе Nb–Ni и V–Ni для получения сверхчистого водорода / Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова, Н.И. Сидоров, В.А. Полухин // Расплавы. – 2022. – № 2. – С. 124-140. DOI: 10.31857/S0235010622020025.
47. **Ishikawa, K.** Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two-phase alloys formed by forging and rolling / K. Ishikawa, S. Tokui, K. Aoki // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – I. 16. – P. 11411-11421. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.127.
48. **Yan, E.** Design and characterizations of novel Nb-ZrCo hydrogen permeation alloys for hydrogen separation applications / E. Yan, H. Huang, R. Min et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V. – 212. – P. 282-291. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.059.
49. **Huang, F.** Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability / F. Huang, X. Li, X. Shan et al. // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 240. – Art. № 116654. – 9 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116654.
50. **Zhang, Y.** Hydrogen permeation characteristics of vanadium–aluminium alloys / Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, C. Nishimura // Scripta Materialia. – 2002. – V. 47. – I. 9. – P. 601-606. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00218-X.
50. **Santucci**, **A.** 4 - Alternatives to palladium in membranes for hydrogen separation: nickel, niobium and vanadium alloys, ceramic supports for metal alloys and porous glass membranes / A. Santucci, S. Tosti, A. Basile // Handbook of Membrane Reactors Fundamental Materials Science, Design and Optimisation; ed. by A. Basile. In: Woodhead Publishing Series in Energy. – V. 1. – Oxford: Woodhead Publishing, 2013. – P. 183-217. DOI: 10.1533/9780857097330.1.183.
52. **Yan, X.F.** Effects of doping with a third element (Pd, Ru, Ta) on the structure and hydrogen permeation

properties of V–10Mo solid solutions / X.F. Yan, Z. Wang, F. Wang et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 7. – P. 4635-4643. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.026.
53. **Alimov, V.N.** Bcc V–Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect / V.N. Alimov, A.O. Busnyuk, S.R. Kuzenov, E.U. Peredistov, A.I. Livshits // Journal of Membrane Science. – 2022. – V. 644. – Art. №. 120159. – 8 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120159.
54. Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set); ed. by P. Villars, Prince, H. Okamoto. – Materials Park, Ohio: ASM International, 1995. – 15000 p.
55. Binary alloy phase diagrams (3 volume set); ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. – Materials Park, Ohio: ASM International, 1990. – XXII+3589 pp.
56. **Komiya, K.** Alloying effects on the hydriding properties of niobium metal / K. Komiya, S. Ito, H. Yukawa et al. // Materials Transactions. – 2003. – V. 44. – I. 9. – P. 1686-1689. DOI: 10.2320/matertrans.44.1686.
57. **Yukawa, H.** Alloying effects on the phase stability of hydrides formed in vanadium alloys / H. Yukawa, D. Yamashita, S. Ito et al. // Materials Transactions. – 2002. – V. 43. – I. 11. – P. 2757-2762. DOI: 10.2320/matertrans.43.2757.
58. **Santos, D.S.** The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys / D.S. Santos, P.E.V. Miranda // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 232-234. – P. 133-139. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00487-6.
59. **Suzuki, A.** Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membranes / A. Suzuki, H. Yukawa, S. Ijiri et al. // Materials Transactions. – 2015. – V. 56. – I. 10. – P. 1688-1692. DOI: 10.2320/matertrans.MAW201511.
60. **Matsumoto, Y.** Determination of ductile-to-brittle transition hydrogen concentrations (DBTC) for group 5 hydrogen permeable membranes using in-situ small punch test / Y. Matsumoto, H. Yukawa, T. Nambu // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. – 2013. – V. 77. – I. 12. – P. 585-592. DOI: 10.2320/jinstmet.JC201313.
61. **Suzuki, A.** Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) alloy membranes based on hydrogen chemical potential / A. Suzuki, H. Yukawa // Membranes. – 2021. – V. 11. – I. 1. – Art. № 67. – 20 p. DOI: 10.3390/membranes11010067.
62. **Suzuki, A.** A review for consistent analysis of hydrogen permeability through dense metallic membranes / A. Suzuki, H. Yukawa // Membranes. – 2020. – V. 10. – I. 6. – Art. № 120. – 20 p. DOI: 10.3390/membranes10060120.
63. **Suzuki, A.** Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential / A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645. – Suppl. 1. – P. S107-S111. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.265.
64. **Kashkarov, E.B.** Effect of high and low Nb content in multicomponent Nb–Ni–Ti–Zr–Co alloy on its structure, hardness and hydrogen permeability / E.B. Kashkarov, L.A. Svyatkin, K.S. Gusev et al. // Intermetallics. – 2024. – V. 166. – Art. № 108180. – 9 p. DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108180.
65. **Cheng, C.-Y.** Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys / C.-Y. Cheng, Y.-C. Yang, Y.-Z. Zhong et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2017. – V. 21. – I. 6. – P. 299-311. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.09.002.
66. **Kashkarov, E.** Microstructure and hydrogen permeability of Nb-Ni-Ti-Zr-Co high entropy alloys / E. Kashkarov, D. Krotkevich, M. Koptsev et al. // Membranes. – 2022. – V. 12. – I. 11. – Art. № 1157. – 9 p. DOI: 10.3390/membranes12111157.
67. **Tang, H.X.** Effect of elements addition on hydrogen permeability and ductility of $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{30}$ alloy / H.X. Tang, K. Ishikawa, K. Aoki // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 461. – I. 1-2. – P. 263-266. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.06.116.
68. **Yan, E.** Microstructure, hydrogen permeability and ductile-to-brittle transition-hydrogen concentration of (V, Nb)-Ti-Co quaternary alloys / E. Yan, X. Ge, Z. Guo et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – V. 305. – Art. № 127919. – 12 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127919.
69. **Yamaura, S.** Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun $Ni_{40}Nb_{20}Ta_5Zr_{30}Co_5$ amorphous alloy / S. Yamaura, A. Inoue // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 349. – I. 1-2. – P. 138-144. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.037.
70. **Dolan, M.D.** Thermal stability, glass-forming ability and hydrogen permeability of amorphous $Ni_{64}Zr_{36-X}M_X$ (M=Ti, Nb, Mo, Hf, Ta or W) membranes / M.D. Dolan, S. Hara, N.C. Dave et al. // Separation and Purification Technology. – 2009. – V. 65. – I. 3. – P. 298-304. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.10.051.
71. **Paglieri, S.N.** Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes / S.N. Paglieri, N.K. Pal, M.D. Dolan et al. // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 378. – I. 1-2. – P. 42-50. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.049.
72. **Sidorov N.I.** Hydrogen kinetics in membrane alloys based on Fe–Ni, Nb–Ni, and V–Ni / N.I. Sidorov,

S.K. Estemirova, E.D. Kurbanova, V.A. Polukhin // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2022. – I. 8. – P. 887-897. DOI: 10.1134/S0036029522080158.
73. **Nayebossadri, S.** Thermal and structural stability of Zr–based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification / S. Nayebossadri, C.J. Greenwood, J.D. Speight, D. Book // Separation and Purification Technology. – 2017. – V. 187. – P. 173-183. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.052.
74. **Shimpo, Y.** Development of melt-spun Ni–Nb–Zr–Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane / Y. Shimpo, S.-I. Yamaura, M. Nishida et al. // Journal of Membrane Science. – 2006. – V. 286. – I. 1-2. – P. 170-173. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.09.031.
75. **Yamaura, S.-I.** Hydrogen permeation of the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$ alloy in three different microstructures / S.-I. Yamaura, S. Nakata, H. Kimura, A. Inoue // Journal of Membrane Science. – 2007. – V. 291. – I. 1-2. – P. 126-130. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.12.049.
76. **Paolone, A.** 9 - Amorphous metal membranes / A. Paolone, D. Chandra // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Recent Advances in Metallic Membranes; ed. by A. Basile, F. Gallucci. – Amsterdam, Elsevier, 2020. – P. 209-233. DOI: 10.1016/B978-0-12-818332-8.00009-0.
77. **Смирнов, Л.И.** Диффузия и диффузионные явления в водородной подсистеме сплавов металл-водород / Л.И. Смирнов, В.А. Гольцов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2014. – № 1 (141). – С. 111-137.
78. **Прижимов, А.С.** Молекулярно-динамическое моделирование диффузии водорода в бикристалле палладия, содержащем малоугловую границу зерен / А.С. Прижимов, А.В. Болдырева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18. – № 3. – С. 402-407.
79. **McLennan, K.G.** Deuterium occupation of tetrahedral sites in palladium / K.G. McLennan, E.M. Gray, J.F. Dobson // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – P. 014104-1-014104-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.014104.
80. **Gissler, W.** Theory of the quasielastic neutron scattering by hydrogen in bcc metals applying a random flight method / W. Gissler, H. Rother // Physica. – 1970. – V. 50. – I. 3. – P. 380-390. DOI: 10.1016/0031-8914(70)90258-2.
81. **Kirchheim, R.** Hydrogen in amorphous and nanocrystalline / R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger et al. // Materials Science and Engineering. – 1988. – V. – 99. – I. 1-2. – P. 457-462. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90377-1.
82. **Лариков, Л.Н.** Диффузия в аморфных металлических сплавах I / Л.Н. Лариков // Металлофизика. – 1993. – Т. 15. – № 4. – С. 54-78.
83. **Andrievski, R.A.** Size effects in properties of nanomaterials / R.A. Andrievski, A.M. Glezer // Scripta materialia. – 2001. – V. 44. – I. 8-9. – P. 1621-1624. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00786-2.
84. **Gapontsev, A.V.** Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys / A.V. Gapontsev, V.V. Kondrat'ev // Physics-Uspekhi. – 2003. – V. 46. – № 10. – P. 1077-1098. DOI: 10.1070/pu2003v046n10abeh001660.
85. **Polukhin, V.A.** Comparative analysis of the characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2022. – I. 8. – P. 797-817. DOI: 10.1134/S0036029522080110.

References:

1. Bernardo G., Araújo T., Lopes T.S., Sousa J., Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 12, pp. 7313-7338. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.162.
2. *Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications: principles, energy production and other applications*, ed. by A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos, E. Kakaras, Woodhead Publishing Series in Energy, vol. 68. Amsterdam, Woodhead Publishing, 2014, 402 p. DOI: 10.1016/C2013-0-16496-3.
3. Ockwig N.W., Nenoff T.M. Membranes for hydrogen separation, *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, issue 10, pp. 4078-4110. DOI: 10.1021/cr0501792.
4. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. 13 - Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, ed. by A. Basile, A. Iulianelli, Woodhead Publishing Series in Energy, vol. 63. Amsterdam, Woodhead Publishing, 2014, pp. 341-367. DOI: 10.1533/9780857097736.3.341.
5. Stenina I., Yaroslavtsev A. Modern technologies of hydrogen production, *Processes*, 2023, vol. 11, issue 1, art. no. 56, 34 p. DOI: 10.3390/pr11010056.
6. Cerone N., Zito G.D., Florio C., Fabbiano L., Zimbardi F. Recent advancements in Pd-based membranes for hydrogen separation, *Energies*, 2024, vol. 17, issue 16, art. no. 4095, 15 p. DOI: 10.3390/en17164095.

7. Li P., Wang Z., Qiao Z. et al. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification, *Journal of Membrane Science*, 2015, vol. 495, pp. 130-168. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.010.
8. Buxbaum R.E., Kinney A.B. Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, vol. 35, issue 2, pp. 530-537. DOI: 10.1021/ie950105o.
9. Wipf H. Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys, *Physica Scripta*, 2001, vol. 2001. no. T94, pp. 43-51. DOI: 10.1238/Physica.Topical.094a00043.
10. Lewis F.A. Solubility of hydrogen in metals, *Pure and Applied Chemistry*, 1990, vol. 62, no. 11, pp. 2091-2096. DOI: 10.1351/pac199062112091.
11. Paglieri S.N., Way J.D. Innovations in palladium membrane research, *Separation and Purification Methods*, 2002, vol. 31, issue 1, pp. 1-169. DOI: 10.1081/SPM-120006115.
12. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 47, pp. 540-551. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.026.
13. Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: a review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, vol. 121, pp. 24-49. DOI: 10.1016/j.cep.2017.07.021.
14. Bosko M.L., Fontana A.D., Cornaglia L., Tarditi A.M. New PdNiAu ternary alloys as potential material for hydrogen separation processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, issue 22, pp. 11589-11600. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.179.
15. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kol'chugina N.B., Roshan N.R. Splavy palladiya dlya vodorodnoj energetiki [Palladium alloys for hydrogen energy], *Rossijskij khimicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2006. vol. 50. no 4. pp. 36-41. (In Russian).
16. Ma Y.H., Akis B.C., Ayturk M.E. et al. Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, issue 12, pp. 2936-2945. DOI: 10.1021/ie034002e.
17. Yun S., Oyama S.T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 375, issue 1-2, pp. 28-45. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.057.
18. Peters T.A., Kaleta T., Stange M., Bredesen R. Hydrogen transport through a selection of thin Pd-alloy membranes: Membrane stability, H_2S inhibition, and flux recovery in hydrogen and simulated WGS mixtures, *Catalysis Today*, 2012, vol. 193, issue 1, pp. 8-19. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.12.028.
19. Gade S.K., DeVoss S.J., Coulter K.E. et al. Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique, *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 378, issue 1-2, pp. 35-41. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.044.
20. Acha E., van Delft Y.C., Cambra J.F., Arias P.L. Thin PdCu membrane for hydrogen purification from in-situ produced methane reforming complex mixtures containing H_2S, *Chemical Engineering Science*, 2018, vol. 176, pp. 429-438. DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.019.
21. Fontana A.D., Sirini N., Cornaglia L.M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO_2 and H_2S, *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 563, pp. 351-359. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.001.
22. Howard B.H., Killmeyer R.P., Rothenberger K.S. et al. Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures, *Journal of Membrane Science*, 2004, vol. 241, issue 2, pp. 207-218. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.031.
23. Lee S.M., Xu N., Kim S.S. et al. Palladium/ruthenium composite membrane for hydrogen separation from the off-gas of solar cell production via chemical vapor deposition, *Journal of Membrane Scienc*e, 2017, vol. 541, pp. 1-8. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.093.
24. Liu J., Bellini S., de Nooijer N.C.A. et al. Hydrogen permeation and stability in ultra-thin PdRu supported membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 12, pp. 7455-7467. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.212.
25. Omidifar M., Babaluo A.A., Jamshidi S. H_2 permeance and surface characterization of a thin (2 μm) Pd-Ni composite membrane prepared by electroless plating, *Chemical Engineering Science*, 2024, vol. 283, art. no. 119370, 14 p. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119370.
26. Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A., Cornaglia L. Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 2021, vol. 46, issue 29, pp. 15572-15594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.082.
27. Kim D.-W., Park Y.J., Woo B.-I., Kang S.-M., Park J.-S. Study on the perm-selectivity of thin Pd–Cu–Ni ternary alloy membrane for hydrogen purification and separation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 49, no. 1R, pp. 018003-1-018003-3. DOI: 10.1143/JJAP.49.018003.

28. Nayebossadri S., Speight J.D., Book D. A novel Pd–Cu–Zr hydrogen separation membrane with a high tolerance to sulphur poisoning, *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, issue 87, pp. 15842-15845. DOI: 10.1039/C5CC04327A.
29. Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J.M. Pd-based membranes for hydrogen separation: review of alloying elements and their influence on membrane properties, *Separation & Purification Reviews*, 2017, vol. 46, issue 2, pp. 152-177. DOI: 10.1080/15422119.2016.1212379.
30. Nooijer N., Sanchez J. D., Melendez J. et al. Influence of H2S on the hydrogen flux of thin-film PdAgAu membranes, *International Journal of Hydrogen Ene*rgy, 2020, vol. 45, issue 12, pp. 7303-7312. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.194.
31. Nayebossadri S., Speight J., Book D. Effects of low Ag additions on the hydrogen permeability of Pd–Cu–Ag hydrogen separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 451, pp. 216-225. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.002.
32. Escalante Y., Tarditi A.M. Thermally stable membranes based on PdNiAu systems with high nickel content for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 2023, vol. 676, art. no. 121581, 11 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121581.
33. Chen Z., Yang Z., Tong Y., Yin Z., Li S. High hydrogen permeability of Pd-Ru-In membranes prepared by electroless co-deposition, *Separation and Purification Technology*, 2024, vol. 343, art. no. 127073, 10 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127073.
34. Doyle M.L., Harris I.R. Palladium-rare earth alloys. Their order-disorder transformations and behaviour with hydrogen, *Platinum Metals Review*, 1988, vol. 32, issue 3, pp. 130-140. DOI: 10.1595/003214088X323130140.
35. Hughes D.T., Harris I.R. Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solid solution alloys, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1979, vol. 117, issue 117, pp. 185-193. DOI: 10.1524/zpch.1979.117.117.185.
36. Sakamoto Y., Chen F.L., Furnkawa M., Noguchi M. Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys, Journal of Alloys and Compounds, 1992, vol. 185, issue 2, pp. 191-205. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.
37. Kang S.G., Coulter K.E., Gade S.K., Way J.D., Sholl D.S. Identifying metal alloys with high hydrogen permeability using high throughput theory and experimental testing, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, vol. 2, issue 24, pp. 3040-3044. DOI: 10.1021/jz201393t.
38. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B. et al. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures, *Platinum Metals Review*, 2011, vol. 55, issue 1, pp. 3-12. DOI: 10.1595/147106711X540346.
39. Al-Shammary A.F.Y., Caga I.T., Winterbottom J.M., Tata A.Y., Harris I.R. Palladium-based diffusion membranes as catalysts in ethylene hydrogenation, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1991, vol. 52, issue 4, pp. 571-585. DOI: 10.1002/jctb.280520414.
40. Kol'chugina N.B., Gorbunov S.V., Roshan N.R. et al. Membrane Pd–7.70 Wt % Lu alloy for the preparation and purification of hydrogen, *Physics of Metals and Metallograp*hy, 2021, vol. 122, issue 1, pp. 54-59. DOI: 10.1134/S0031918X21010075.
41. Roses L., Manzolini G., Campanari S., Wit E.D., Walter M. Techno-economic assessment of membrane reactor technologies for pure hydrogen production for fuel cell vehicle fleets, *Energy & Fuels*, 2013, vol. 27, issue 8, pp. 4423-4431, DOI: 10.1021/ef301960e.
42. Shi F., Wang X. Microscopic structure, hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance of Nb-Hf-Ni eutectic alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, issue 1, pp. 1330-1333. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.007.
43. Phair J.W., Donelson R. Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, issue 16, pp. 5657-5674. DOI: 10.1021/ie051333d.
44. Dolan M.D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 362, issue 1-2, pp. 12-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.068.
45. Rothenberger K.S., Howard B.H., Killmeyer R.P. et al. Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures, *Journal of Membrane Science*, 2003, vol. 218, issue 1-2, pp. 19-37. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00134-0.
46. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Membrany na osnove Nb–Ni i V–Ni dlya polucheniya sverkhchistogo vodoroda [Membranes based on Nb–Ni and V–Ni for production of super-pure hydrogen], *Rasplavy [Melts]*, 2022, no. 2, pp. 124-140. DOI: 10.31857/S0235010622020025. (In Russian).
47. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two-phase alloys formed by forging and rolling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, issue 16, pp. 11411-11421. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.127.

48. Yan E., Huang H., Min R. et al. Design and characterizations of novel Nb-ZrCo hydrogen permeation alloys for hydrogen separation applications, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 212, pp. 282-291. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.059.
49. Huang F., Li X., Shan X. et al. Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability, *Separation and Purification Technology*, 2020, vol. 240, art. no. 116654, 9 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116654.
50. Zhang Y., Ozaki T., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of vanadium–aluminium alloys, *Scripta Materialia*, 2002, vol. 47, issue 9, pp. 601-606. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00218-X.
51. Santucci A., Tosti S., Basile A. 4 - Alternatives to palladium in membranes for hydrogen separation: nickel, niobium and vanadium alloys, ceramic supports for metal alloys and porous glass membranes, *Handbook of Membrane Reactors Fundamental Materials Science, Design and Optimisation*, ed. by A. Basile, Woodhead Publishing Series in Energy, vol. 1. Oxford, Woodhead Publishing, 2013, pp. 183-217. DOI: 10.1533/9780857097330.1.183.
52. Yan X.F., Wang Z., Wang F. et al. Effects of doping with a third element (Pd, Ru, Ta) on the structure and hydrogen permeation properties of V–10Mo solid solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 7, pp. 4635-4643. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.026.
53. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Kuzenov S.R., Peredistov E.U., Livshits A.I. Bcc V–Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect, *Journal of Membrane Science*, 2022, vol. 644, art. no. 120159, 8 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120159.
54. *Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set)*, ed. by P. Villars, Prince, H. Okamoto. Materials Park, Ohio, ASM International, 1995, 15000 p.
55. Binary alloy phase diagrams (3 volume set), ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. Materials Park, Ohio, ASM International, 1990, XXII+3589 pp.
56. Komiya K., Ito S., Yukawa H. et al. Alloying effects on the hydriding properties of niobium, *Metal Materials Transactions*, 2003, vol. 44, issue 9, pp. 1686-1689. DOI: 10.2320/matertrans.44.1686.
57. Yukawa H., Yamashita D., Ito S. et al. Alloying effects on the phase stability of hydrides formed in vanadium alloys, *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, issue 11, pp. 2757-2762 DOI: 10.2320/matertrans.43.2757.
58. Santos D.S., Miranda P.E.V. The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, vol. 232-234, pp. 133-139. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00487-6.
59. Suzuki A., Yukawa H., Ijiri S. et al. Alloying Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes, *Materials Transactions*, 2015, vol. 56, issue 10, pp. 1688-1692. DOI: 10.2320/matertrans.MAW201511.
60. Matsumoto Y., Yukawa H., Nambu T. Determination of ductile-to-brittle transition hydrogen concentrations (DBTC) for group 5 hydrogen permeable membranes using in-situ small punch test, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 2013, vol. 77, issue 12, pp. 585-592, DOI: 10.2320/jinstmet.JC201313.
61. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) Alloy membranes based on hydrogen chemical potential, *Membranes*, 2021, vol. 11, issue 11, art. no. 67, 20 p. DOI: 10.3390/membranes11010067.
62. Suzuki A., Yukawa H., A review for consistent analysis of hydrogen permeability through dense metallic membranes, *Membranes*, 2020, vol. 10, issue 6, art. no. 120, 20 p. DOI: 10.3390/membranes10060120.
63. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T. et al. Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, supplement 1, pp. S107-S111. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.265.
64. Kashkarov E.B., Svyatkin L.A., Gusev K.S. et al. Effect of high and low Nb content in multicomponent Nb–Ni–Ti–Zr–Co alloy on its structure, hardness and hydrogen permeability, *Intermetallics*, 2024, vol. 166, art. no. 108180, 9 p. DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108180.
65. Cheng C.-Y., Yang Y.-C., Zhong Y.-Z. et al. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017, vol. 21, issue 6, pp. 299-311. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.09.002.
66. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M. et al. Microstructure and hydrogen permeability of Nb-Ni-Ti-Zr-Co high entropy alloys, *Membranes*, 2022, vol. 12, issue 11, art. no. 1157, 9 p. DOI: 10.3390/membranes12111157.
67 Tang H.X., Ishikawa K., Aoki K., Effect of elements addition on hydrogen permeability and ductility of Nb40Ti18Zr12Ni30 alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 461, issue 1-2, pp. 263-266. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.06.116.

68. Yan E., Ge X., Guo Z. et al. Microstructure, hydrogen permeability and ductile-to-brittle transition-hydrogen concentration of (V, Nb)-Ti-Co quaternary alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 2023, vol. 305, art. no 127919, 12 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127919.
69. Yamaura S., Inoue A., Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni40Nb20Ta5Zr30Co5 amorphous alloy, *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 349, issue 1-2, pp. 138-144. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.037.
70. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. Thermal stability, glass-forming ability and hydrogen permeability of amorphous Ni64Zr36−XMX (M=Ti, Nb, Mo, Hf, Ta or W) membranes, *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 65, issue 3, pp. 298-304. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.10.051.
71. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes, *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 378, issue 1-2, pp. 42-50. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.049.
72. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. Hydrogen kinetics in membrane alloys based on Fe–Ni, Nb–Ni, and V–Ni, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, vol. 2022, issue 8, pp. 887-897. DOI: 10.1134/S0036029522080158.
73. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D., Book D., Thermal and structural stability of Zr–based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification, *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 187, pp. 173-183. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.052.
74. Shimpo Y., Yamaura S.-I., Nishida M. et al. Development of melt-spun Ni–Nb–Zr–Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane, *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 286, issue 1-2, pp. 170-173. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.09.031.
75. Yamaura S.-I., Nakata S., Kimura H., Inoue A. Hydrogen permeation of the Zr65Al7.5Ni10Cu12.5Pd5 alloy in three different microstructures, *Journal of Membrane Science*, 2007, vol. 291, issue 1-2, pp. 126-130. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.12.049.
76. Paolone A., Chandra D. 9 - Amorphous metal membranes, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Recent Advances in Metallic Membranes,* ed. by A. Basile, F. Gallucci. Amsterdam, Elsevier, 2020, pp. 209-233. DOI: 10.1016/B978-0-12-818332-8.00009-0.
77. Smirnov L.I., Goltsov V.A. Diffuziya i diffuzionnye yavleniya v vodorodnoj podsisteme splavov metall-vodorod [Diffusion and diffusive phenomena in hydrogen subsystems of metal-hydrogen alloys], *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Al'ternativnaya energetika» [International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology]*, 2014, no. 1 (141), pp. 111-137. (In Russian).
78. Prizhimov A.S.1, Boldyreva A.V. Molekulyarno-dinamicheskoe modelirovanie diffuzii vodoroda v bikristalle palladiya, soderzhashchem malouglovuyu granitsu zeren [Molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in palladium bicrystal, containing a low angle grain boundary], [Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, Condensed Matter and Interphases], 2016, vol. 18, no. 3, pp. 402-407. (In Russian).
79. McLennan K. G., Gray E.M., Dobson J. F. Deuterium occupation of tetrahedral sites in palladium, *Physical Review B*, 2008, vol. 78, issue 1, pp. 014104-1-014104-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.014104.
80. Gissler W., Rother H. Theory of the quasielastic neutron scattering by hydrogen in bcc metals applying a random flight method, *Physica*, 1970, vol. 50, issue 3, pp. 380-390. DOI: 10.1016/0031-8914(70)90258-2.
81. Kirchheim R., Mütschele T., Kieninger W. et al. Hydrogen in amorphous and nanocrystalline, *Materials Science and Engineering*, 1988, vol. 99, issue 1-2, pp. 457-462. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90377-1.
82. Larikov L.N. Diffuziya v amorfnykh metallicheskikh splavakh I [Diffusion in amorphous metal alloys I], *Metallofizika [Metallophysics]*, 1993, vol. 15, no. 4, pp. 54-78. (In Russian).
83. Andrievski R.A., Glezer A.M. Size effects in properties of nanomaterials, *Scripta Materialia*. 2001, vol. 44, issue 8-9, pp. 1621-1624. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00786-2.
84. Gapontsev A.V., Kondrat'ev V.V. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys, *Physics-Uspekhi*, 2003, vol. 46, no. 10, pp. 1077-1098. DOI: 10.1070/pu2003v046n10abeh001660.
85. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Comparative analysis of the characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys. Russian Metallurgy (Metally), 2022, vol. 2022, issue 8, pp. 797-817. DOI: 10.1134/S0036029522080110.

Review

Metal membranes for hydrogen purification: problems, trends and prospects of application

V.A. Polukhin, S.Kh. Estemirova

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.686

Abstract: The problems associated with the global warming due to greenhouse gas emissions from

human activities are driving the search for new technologies to reduce CO_2 emissions from the fossil fuel combustion. Hydrogen is a clean and efficient energy carrier, so the hydrogen energy is considered as one of the strategic directions for the development of the energy security and sustainability. Although hydrogen can be produced by electrolysis of water, most of the hydrogen produced worldwide currently comes from steam reforming of natural gas, which must be purified to ultra-high purity for economic reasons. Traditional methods based on pressure swing absorption-desorption using cryogenic distillation are energy intensive, which motivates the development of new highly selective and energy efficient H_2 purification technologies. Such technologies include rapidly developing membrane technology, which at the moment has not yet reached the level required for its widespread industrial application. In this review article, we analyze the main aspects of current research in the field of hydrogen purification technology using dense metal membranes, with an emphasis on their technological stability due to the selection of their chemical composition (including multicomponent) and optimization of the structural state. We also considered the prospects for further development and use of this technology for economic needs.
Keywords: membrane gas separation, hydrogen purification, BCC structure, FCC structure, high-entropy alloys, amorphous alloys, solubility, hydrogen permeability, diffusion, thermal stability, brittleness.

Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»
Эстемирова Светлана Хусаиновна – к.х.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»

Valery A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher. Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS
Svetlana Kh. Estemirova – Ph. D. Senior Researcher. Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 535.8 *Оригинальная статья*

Модификация перовскитных и сенсибилизированных красителем солнечных элементов плазмонными наночастицами

Д.А. Рыжкова, А.А. Череповская
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»
655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, просп. Ленина, 90
bashkova.daria@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.711

Аннотация: Солнечные элементы, сенсибилизированные красителем, и перовскитные солнечные элементы могут работать в условиях низкой и рассеянной солнечной радиации, что делает их перспективными кандидатами для замены доминирующих на рынке фотопреобразователей на основе кремния. Эффективность таких устройств во многом определяется морфологией электронпроводящих фотоэлектродов. Одной из стратегий для ее повышения является встраивание в фотоэлектродный слой наночастиц *Ag* и *Au*. Они, благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса, усиливают рассеяние подающего света и влияют на механизм трансфера электронов в зону проводимости полупроводника, что приводит к возрастанию электрического тока, генерируемого солнечным элементом. В представленной работе рассмотрено влияние ряда параметров встраиваемых наночастиц на эффективность фотопреобразователей, таких как размер, форма и диэлектрическое окружение. Показано, что использование биметаллических соединений Ag-Au, Ag-Cu и гетерогенных структур различного вида позволяет достичь более высокого КПД солнечных элементов по сравнению с устройствами, модифицированными монометаллическими наночастицами.

Ключевые слова: солнечные элементы сенсибилизированные красителем, перовскитные солнечные элементы, наночастицы, серебро, золото, поверхностный плазмонный резонанс, биметаллические наночастицы, структура ядро-оболочка.

1. Введение

В настоящее время активно ведутся работы по созданию следующего поколения солнечных элементов, способных конкурировать с фотопреобразователями на основе кремния. Перспективными в этом отношении выглядят солнечные элементы, сенсибилизированные красителем (DSSC – dye-sensitized solar cells), и перовскитные солнечные элементы (PSC – perovskite solar cells). Их главным преимуществом является способность сохранять высокие значения КПД в условиях низкого уровня солнечной радиации и при диффузном освещении. Она обусловлена наноструктурированной морфологией электронпроводящих фотоэлектродов и зависит от вида, структуры и толщины фотоэлектродного слоя [1].

2. Солнечные элементы, сенсибилизированные красителем

Работа DSSC, основана на эффекте разделения заряда на границе фаз с различными механизмами проводимости. Фотоэлектрод представляет собой мезопористую полупроводниковую пленку (обычно TiO_2), нанесенную на проводящую прозрачную подложку и контактирующую с

© Д.А. Рыжкова, А.А. Череповская, 2024

электролитом. Разделение зарядов происходит на границе фаз нанокристаллического полупроводника и электролита, а поглощение излучения осуществляется молекулами красителя, хемосорбированными на поверхности полупроводника [2].

Молекулы красителя поглощают энергию падающего света, в результате чего происходит перенос электронов из основного состояния в возбужденное (молекула красителя при этом окисляется) [3]. Возбужденный электрон перемещается от красителя в зону проводимости TiO_2, а затем диффундирует к проводящей подложке и попадает во внешнюю электрическую цепь. Восстановление молекулы красителя происходит путем реализации редокс-пары – окислительно-восстановительной реакции в электролите (см. рис. 1 а).

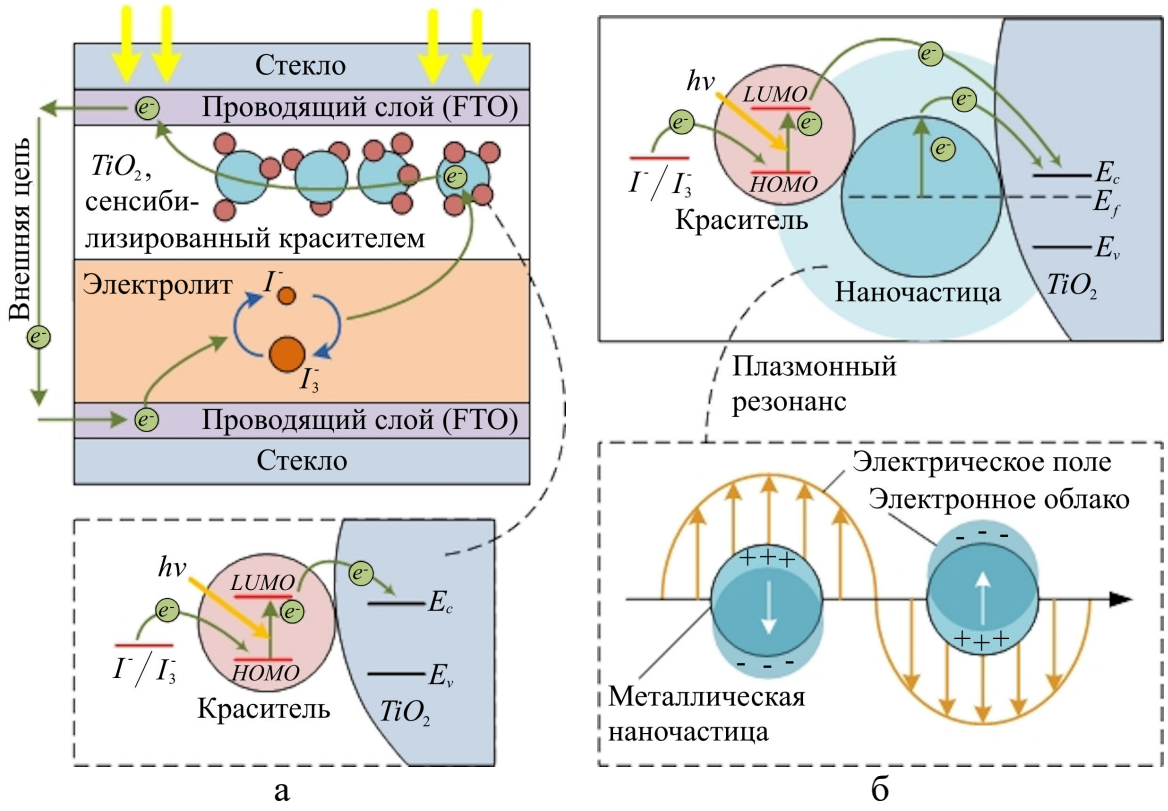


Рис. 1. Структура и принцип действия солнечных элементов, сенсибилизированных красителем (а) и механизм переноса заряда в DSSC, модифицированных металлическими нанокластерами (б).

Наиболее часто в DSSC используются сенсибилизаторы ($N719$, $N749$ и $N3$) со спектральным откликом в диапазоне 300-700 нм, которые мало эффективны при поглощении солнечного света в длинноволновой области спектра [4]. Одним из способов повышения эффективности солнечных элементов является добавление к их конструкции металлических наночастиц, обладающих плазмонными свойствами. Благодаря явлению

поверхностного плазмонного резонанса (LSPR – Localized Surface Plasmon Resonances), увеличивается поглощения света красителем, абсорбированным поверхностью полупроводника [5]. LSPR способствует накоплению большого количества электронов на поверхности наночастицы, что приводит к смещению уровня Ферми ближе к зоне проводимости TiO_2. Таким образом металлические наночастицы одновременно усиливают трансфер электронов из молекул красителя в TiO_2, а также могут являются источниками дополнительных носителей заряда (рис. 1б) [6].

Например, в работе [7] для модификации структуры DSSC на основе синтетического красителя $N719$ были использованы золотые наночастицы диаметром от 10 до 30 нм, полученные цитратным методом. Было показано, что фототок и общая эффективность таких DSSC увеличиваются на 50%.

В другой работе [8] подробно исследовалось влияние размера внедряемых наночастиц на характеристики устройств. В DSSC на основе мезопористой пленки TiO_2 и красителя $N719$ вводились наночастицы Ag, диаметр которых изменялся в широком пределе от 4 до 38 нм. Максимального значения КПД солнечного элемента достигал при использовании пленок TiO_2 / Ag с диаметром наночастиц около 19 нм. В этом случае оптимальное оптическое поглощение красителя получалось за счет настройки пика LSPR, который, как известно, с ростом размера наночастиц смещается в красную область спектра. Однако отмечалось, что при диаметре частиц более 19 нм значительно снижался фототок устройств, т.к. увеличивалась высота потенциального барьера в зоне контакта металл-полупроводник, что затрудняло перенос электронов в зону проводимости.

Если в конструкции солнечного элемента используется многокомпонентные красители, то необходимо подбирать комбинации наночастиц различных размеров, адаптируя их для каждого из пигментов. Например, оптимальное оптическое поглощение DSSC, сенсибилизированных бетанин-лоусоном, достигается при использовании бимодального распределения Ag наночастиц диаметрами 60 и 20 нм, которые характеризуются пиками LSPR 535 и 410 нм, совпадающими с пиками поглощения бетанина и лоусана соответственно [9].

При этом при выборе размера наночастиц необходимо учитывать и их концентрацию. Так в работе [10] отмечалось, что наночастицы Ag диаметром 29 нм, полученные сольвотермическим методом, являются оптимальными для встраивания в гибкие DSSC с обратной подсветкой при их массовой доли 2%. При более высокой концентрации Ag значительно

ослабляются эффекты LSPR вследствие неравномерного покрытия TiO_2 и образования агломератов.

Другой возможностью управления характеристиками DSSC является использование наночастиц, покрытых защитной оболочкой. Так в работе [11] в качестве сенсибилизаторов использовались металлические нанокластеры, покрытые тиолатной оболочкой, с размерами около 1,0-1,6 нм. Устройства, модифицированные тиолированными золотыми наночастицами, демонстрировали максимум внешней квантовой эффективности – отношение количества носителей заряда, собираемых солнечным элементом, к количеству падающих фотонов – сопоставим с характеристиками солнечных элементов на основе квантовых точек. Столь высокую эффективность преобразования света объясняли значительным энергетическим разрывом HOMO/LUMO и более сильным взаимодействием с TiO_2, обеспечивающим активную инжекцию электронов [11]. Кроме того, в случае применения наночастиц Ag тиолатная оболочка позволяет решить проблему деградации устройств, предотвращая окисление серебряного ядра [12].

Еще одной возможностью при решении задачи согласования пика LSPR наночастиц с областью оптического поглощения сенсибилизаторов является вариация их формы [13, 14]. Например, в исследовании [15] наночастицы Ag различной формы, полученные методом химического восстановления, встраивались в DSSC с сенсибилизатором $N719$, который характеризовался двумя максимумами поглощения при 388 и 532 нм. Наибольшее КПД солнечных элементов (на 45% выше в сравнении с DSSC без плазмонных наночастиц) достигался при использовании комбинации наностержней со сферическими и треугольными наночастицами, благодаря расширению рабочей области солнечного спектра.

Для модификации DSSC могут использоваться и биметаллические наночастицы. Например, сообщалось о применении наночастиц $Ag-Cu$ [16]. В этом случае добавление Cu обеспечивало высокие значения напряжения холостого хода, а Ag – увеличивало фототок, т.е. характеристиками сенсибилизаторов можно было управлять, варьируя соотношение элементов и морфологию нанокластеров. При этом изменялся механизм инжекции электронов в зону проводимости полупроводника. Для частиц, обладающих ядро-оболочечной структурой, помимо прямой инжекции возбужденных электронов из Ag и Cu, становился возможен ступенчатый перенос электронов сначала из медного ядра в серебряную оболочку, а затем из Cu в зону проводимости TiO_2.

Также можно легировать мезопористые полупроводниковые пленки наночастицами $Ag-Au$ [17]. DSSC со слоем $TiO_2 / AgAu$ демонстрируют

более стабильный фототок и высокий КПД, по сравнению с устройствами модифицированными монометаллическими Ag и Au наночастицами [18]. Кроме того, сообщалось и о гетерогенных структурах, таких как плазмонные наностержни $Au@Ag@Ag_2S$ [19].

3. Перовскитные солнечные элементы

При создании второго типа солнечных элементов – PSC-фотопреобразователя – на TiO_2-фотоэлектрод методом спин-коутинга (spin-coating) наносится перовскитный материал, представляющий собой органо-неорганическое соединение на основе галогенида свинца или олова. В отличие от DSSC фоточувствительный перовскитный слой способен проводить и дырки, и электроны, при этом длина диффузии заряда может достигать 1 мкм [1].

Улучшение оптоэлектронных свойств PSC может быть достигнуто путем оптимизации качества перовскитных кристаллов, состава, пассивации поверхности или путем внедрения в структуру PSC плазмонных наночастиц [20]. Наночастицы благородных металлов, за счет усиления рассеяния падающего света, увеличивают оптическое поглощение, что ведет к возрастанию электрического тока, генерируемого PSC-фотопреобразователем. Например, в работе [21] исследовался спектр поглощения перовскитных солнечных элементов (на основе $CH_3NH_3PbI_3$). Результаты показали, что включение наносфер золота приводило к увеличению интенсивности поглощения до 45% против 27% для базовой структуры без наночастиц.

На характеристики устройства оказывают влияние положение плазмонных наночастиц внутри активного слоя и их морфология. В исследовании [22] было показано, что эффективная площадь рассеяния для нанокубов в диапазоне длин волн падающего света, превышающих 500 нм, значительно больше, чем у наносфер и нанозвезд. Сравнение профилей электрического поля трех наноструктур говорит о том, что образование наиболее сильного диполя возможно в случае высокосимметричной кубической форм. Поэтому данная морфология будет являться более предпочтительной для встраивания в PSC-фотопреобразователь.

В другой работе [23] исследовалось изменение эффективности преобразования света в PSD устройствах за счет внедрения в активный слой золотых наночастиц ($D \approx$ 20 нм), покрытых оболочкой из диоксида кремния $Au@SiO_2$ толщиной около 1 нм. В следствии изменения диэлектрического окружения происходило смещение пика поверхностного плазмонного резонанса с 523 нм для Au наночастиц без покрытия до 529 нм для $Au@SiO_2$. Таким образом, внедрение наночастиц $Au@SiO_2$

усиливали поглощение света в оранжево-красной области электромагнитного спектра, благодаря чему эффективность PSC-фотопреобразователя повышалась на 18%.

Широкое применение находят и наночастицы Ag, в том числе $Ag@TiO_2$, $SiO_2@Ag@TiO_2$ или $SiO_2@Ag@SiO_2$, а также биметаллические соединения, например, $Au-Ag$ и $Cu-Ag$ [20, 24].

4. Заключение

Солнечные элементы, сенсибилизированные красителем, и перовскитные солнечные элементы способны составить конкуренцию доминирующим на рынке фотопреобразователям на основе кремния. Их основными преимуществами являются: более дешевая технология изготовления и возможность работы в условиях низкой и рассеянной солнечной радиации.

Одной из стратегий повышения эффективности данных солнечных элементов является встраивание в фотоэлектродный слой плазмонных наночастиц. Благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса, они способствуют усилению рассеяния падающего света, что приводит к возрастанию электрического тока, генерируемого фотопреобразователем.

На характеристики солнечного элемента оказывает влияние, в первую очередь, материал наночастиц. Наиболее часто используют Au и Ag, однако привлекательными выглядят и биметаллические наночастицы $Ag-Au$, $Ag-Cu$, применение которых позволяет достичь более высокого КПД солнечных элементов по сравнению с устройствами, модифицированными монометаллическими наночастицами.

Другими аспектами, влияющими на характеристики фотопреобразователя, являются размер и форма наночастиц, а также их диэлектрическое окружение, которое можно изменять, помещая частицу в оболочки различного типа, например, из TiO_2 или SiO_2.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-10011, https://rscf.ru/project/23-29-10011/) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Библиографический список:

1. **Никольская, А.Б.** Эффективность преобразования перовскитных и сенсибилизированных красителем солнечных элементов при различных интенсивностях солнечного излучения / А.Б. Никольская, С.С. Козлов, М.Ф. Вильданова, О.И. Шевалеевский // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 550-554. DOI: 10.21883/FTP.2019.04.47456.9023.

2. **Антуш, М.** Применение фото-анода на основе TiO_2/красителя N719 в сенсибилизированном красителем солнечном элементе и анализ его характеристик / М. Антуш, С.А. Григорьев, В.М.А.Э. Руби, П. Мийе // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1024-1033. DOI: 10.31857/S0424857020100023.

3. **Kou, Y.** Unique dye-sensitized solar cell using carbon nanotube composite papers with gel electrolyte /

Y. Kou, T. Oya // Journal of Composites Science. – 2023. – V. 7. – I. 6. – Art.№. 232. – 13 p. DOI: 10.3390/jcs7060232.
4. **Wanwong, S.** The effect of co-sensitization methods between N719 and boron dipyrromethene triads on dye-sensitized solar cell performance / S. Wanwong, W. Sangkhun, J. Wootthikanokkhan // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – I. 17. – P. 9202-9210. DOI: 10.1039/c8ra00862k.
5. **Liang, A.** The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications / A. Liang, Q. Liu, G. Wen, Z. Jiang // Trends in Analytical Chemistry. – 2012. – V. 37. – P. 32-47. DOI: 10.1016/j.trac.2012.03.015.
6. **Lim, S.P.** Essential role of N and Au on TiO_2 as photoanode for efficient dye-sensitized solar cells / S.P. Lim, A. Pandikumar, H.N. Lim, N.M. Huang // Solar Energy. – 2016. – V. 125. – P. 135-145. DOI: 10.1016/j.solener.2015.12.019.
7. **Kabir, D.** Dye-sensitized solar cell with plasmonic gold nanoparticles modified photoanode / D. Kabir, T. Forhad, W. Ghann et. al. // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2021. – V. 26. – Art. № 100698. – 6 p. DOI: 10.1016/j.nanoso.2021.100698.
8. **Photiphitak, C.** Effect of silver nanoparticle size on efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells / C. Photiphitak, P. Rakkwamsuk, P. Muthitamongkol, C. Sae-Kung, C. Thanachayanont // International Journal of Photoenergy. – 2011. – V. 2011. – I. 1. – 8 p. DOI: 10.1155/2011/258635.
9. **Sreeja, S.** Plasmonic enhancement of betanin-lawsone co-sensitized solar cells via tailored bimodal size distribution of silver nanoparticles / S. Sreeja, B. Pesala // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – Art. № 8240. – 17 p. DOI: 10.1038/s41598-020-65236-1.
10. **Shamsudin, N.H.** Flexible back-illuminated dye sensitised solar cells (DSSCs) with titanium dioxide/silver nanoparticles composite photoanode for improvement of power conversion efficiency / N.H. Shamsudin, S. Shafie, M.Z.A. Ab Kadir et. al. // Optik. – 2023. – V. 272. – Art. № 170237. – 10 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170237.
11. **Chen, Y.-S.** A new class of thiolated gold sensitizers delivering efficiency greater than 2% / Y.-S. Chen, H. Choi, P.V. Kamat // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – I. 24. – P. 8822-8825. DOI: 10.1021/ja403807f.
12. **Abbas, M.A.** Ag(I)-thiolate-protected silver nanoclusters for solar cells: electrochemical and spectroscopic look into the photoelectrode/electrolyte interface / M.A. Abbas, S.J. Yoon, H. Kim et. al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11. – I. 13. – P. 12492-12503. DIO: 10.1021/acsami.9b00049.
13. **Song, D.H.** Multi-shaped Ag nanoparticles in the plasmonic layer of dye-sensitized solar cells for increased power conversion efficiency / D.H. Song, H.S. Kim, J.S. Suh, B.H. Jun, W.Y. Rho // Nanomaterials. – 2017. – V. 7. – I. 6. – Art.№ 136. – 11 p. DOI: 10.3390/nano7060136.
14. **Joshi, D.N.** Facile one-pot synthesis of multi-shaped silver nanoparticles with tunable ultra-broadband absorption for efficient light harvesting in dyesensitized solar cells / D.N. Joshi, P. Ilaiyaraja, C. Sudakar, R.A. Prasath // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – V. 185. – P. 104-110. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.05.018.
15. **Selvapriya, R.** Impact of coupled plasmonic effect with multishaped silver nanoparticles on efficiency of dye sensitized solar cells / R. Selvapriya, T. Abhijith, V. Ragavendran et. al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 894. – Art.№ 162339. – 26 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162339.
16. **Shahzad, N.** Silver–copper nanoalloys-an efficient sensitizer for metal-cluster-sensitized solar cells delivering stable current and high open circuit voltage / N. Shahzad, F. Chen, L. He, W. Li, H. Wang // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 294. – P. 609-619. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.124.
17. **Salimi, K.** Plasmonic mesoporous core-shell Ag-Au@TiO_2 photoanodes for efficient light harvesting in dye sensitized solar cells / K. Salimi, A. Atilgan, M. Y. Aydin et. al. // Solar Energy. – 2019. – V. 193. – P. 820-827. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.039.
18. **Li, W.** Alloying effect on performances of bimetallic Ag–Au cluster sensitized solar cells / W. Li, F. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 632. – P. 845-848. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.306.
19. **Liu, Q.** Au@Ag@Ag_2S heterogeneous plasmonic nanorods for enhanced dye-sensitized solar cell performance / Q. Liu, Y. Sun, M. Yao et. al. // Solar Energy. – 2019. – V. 185. – P. 290-297. DOI: 10.1016/j.solener.2019.04.079.
20. **Ai, B.** Plasmonic–perovskite solar cells, light emitters, and sensors / B. Ai, Z. Fan, Z.J. Wong // Microsystems and Nanoengineering. – 2022. – V. 8. – Art. № 5. – 28 p. DOI: 10.1038/s41378-021-00334-2.
21. **Mashrafi, M.** Modeling the path to> 30% power conversion efficiency in perovskite solar cells with plasmonic nanoparticles / M. Mashrafi, M.H.K. Anik, M.F. Israt, A. Habib, S. Islam // RSC Advances. – 2023. – V. 13. – I. 28. – P. 19447-19454. DOI: 10.1039/d3ra02589f.
22. **Mohammadi, M.H.** Morphological investigation and 3D simulation of plasmonic nanostructures to improve the efficiency of perovskite solar cells / M.H. Mohammadi, M. Eskandari, D. Fathi // Scientific Reports. – 2023.

– V. 13. – Art.№. 18584. – 12 p. DOI: 10.1038/s41598-023-46098-9.
23. **Pathak, N.K.** Plasmonic perovskite solar cells utilizing Au@SiO_2 core-shell nanoparticles / N.K. Pathak, N. Chander, V.K. Komarala, R.P. Sharma // Plasmonics. – 2017. – V. 12. – I. 2.– P. 237-244. DOI: 10.1007/s11468-016-0255-9.
24. **Omrani, M.** Impacts of plasmonic nanoparticles incorporation and interface energy alignment for highly efficient carbon-based perovskite solar cells / M. Omrani, R. Keshavarzi, M. Abdi-Jalebi, P. Gao // Scientific Reports. – 2022. – V. 12. – Art. № 5367. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-022-09284-9.

References:

1. Nikolskaia A.B., Kozlov S.S., Vildanova M.F., Shevaleevskiy O.I. Power conversion efficiencies of perovskite and dye-sensitized solar cells under various solar radiation intensities, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 4,pp. 540-544. DOI: 10.1134/S1063782619040213.
2. Antush M., Grigorev S.A., Rubi V.M.A.E., Mije P. Primenenie foto-anoda na osnove TiO_2/krasitelya N719 v sensibilizirovannom krasitelem solnechnom elemente i analiz ego kharakteristik [Application of TiO_2/N719 dye photoanode in dye-sensitized solar cell and its performance analysis], *Elektrokhimiya [Electrochemistry]*, 2020, vol. 56, no. 11, pp. 1024-1033. DOI: 10.31857/S0424857020100023. (In Russian).
3. Kou Y., Oya T. Unique dye-sensitized solar cell using carbon nanotube composite papers with gel electrolyte, *Journal of Composites Science*, 2023, vol. 7, issue 6, art.no. 232, 13 p. DOI: 10.3390/jcs7060232.
4. Wanwong S., Sangkhun W., Wootthikanokkhan J. The effect of co-sensitization methods between N719 and boron dipyrromethene triads on dye-sensitized solar cell performance, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, issue 17, pp. 9202-9210. DOI: 10.1039/c8ra00862k.
5. Liang A., Liu Q., Wen G., Jiang Z. The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, vol. 37, pp. 32-47. DOI: 10.1016/j.trac.2012.03.015.
6. Lim S.P., Pandikumar A., Lim H.N., Huang N.M. Essential role of N and Au on TiO_2 as photoanode for efficient dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 2016, vol. 125, pp. 135-145. DOI: 10.1016/j.solener.2015.12.019.
7. Kabir D., Forhad T., Ghann W. et. al. Dye-sensitized solar cell with plasmonic gold nanoparticles modified photoanode, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2021, vol. 26, art.no. 100698, 6 p. DOI: 10.1016/j.nanoso.2021.100698.
8. Photiphitak C., Rakkwamsuk P., Muthitamongkol P., Sae-Kung C., Thanachayanont C. Effect of silver nanoparticle size on efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells, *International Journal of Photoenergy*, 2011, vol. 2011, issue 1, 8 p. DOI: 10.1155/2011/258635.
9. Sreeja S., Pesala B. Plasmonic enhancement of betanin-lawsone co-sensitized solar cells via tailored bimodal size distribution of silver nanoparticles, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, art.no. 8240, 17 p. DOI: 10.1038/s41598-020-65236-1.
10. Shamsudin N.H., Shafie S., Ab Kadir M.Z.A. et. al. Flexible back-illuminated dye sensitised solar cells (DSSCs) with titanium dioxide/silver nanoparticles composite photoanode for improvement of power conversion efficiency, *Optik*, 2023, vol. 272, art. no. 170237, 10 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170237.
11. Chen Y.-S., Choi H., Kamat P.V. A new class of thiolated gold sensitizers delivering efficiency greater than 2%, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, issue 24, pp. 8822-8825. DOI: 10.1021/ja403807f.
12. Abbas M.A., Yoon S.J., Kim H. et. al. Ag(I)-thiolate-protected silver nanoclusters for solar cells: electrochemical and spectroscopic look into the photoelectrode/electrolyte interface, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, issue 13, pp. 12492-12503. DIO: 10.1021/acsami.9b00049.
13. Song D.H., Kim H.S., Suh J.S., Jun B.H., Rho W.Y. Multi-shaped Ag nanoparticles in the plasmonic layer of dye-sensitized solar cells for increased power conversion efficiency, *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, issue 6, art.no. 136, 11 p. DOI: 10.3390/nano7060136.
14. Joshi D.N., Ilaiyaraja P., Sudakar C., Prasath R.A. Facile one-pot synthesis of multi-shaped silver nanoparticles with tunable ultra-broadband absorption for efficient light harvesting in dyesensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, vol. 185, pp. 104-110. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.05.018.
15. Selvapriya R., Abhijith T., Ragavendran V. et. al. Impact of coupled plasmonic effect with multishaped silver nanoparticles on efficiency of dye sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 894, art.no. 162339, 26 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162339.
16. Shahzad N., Chen F., He L., Li W., Wang H. Silver–copper nanoalloys-an efficient sensitizer for metal-cluster-sensitized solar cells delivering stable current and high open circuit voltage, *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 294, pp. 609-619. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.124.
17. Salimi K., Atilgan A., Aydin M. Y. et. al. Plasmonic mesoporous core-shell Ag-Au@TiO_2 photoanodes for

efficient light harvesting in dye sensitized solar cells, *Solar Energy*, 2019, vol. 193, pp. 820-827. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.039.
18. Li W., Chen F. Alloying effect on performances of bimetallic Ag–Au cluster sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 632, pp. 845-848. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.306.
19. Liu Q., Sun Y., Yao M. et. al. Au@Ag@Ag_2S heterogeneous plasmonic nanorods for enhanced dye-sensitized solar cell performance, *Solar Energy*, 2019, vol. 185, pp. 290-297. DOI: 10.1016/j.solener.2019.04.079.
20. Ai B., Fan Z., Wong Z.J. Plasmonic–perovskite solar cells, light emitters, and sensors, *Microsystems and Nanoengineering*, 2022, vol. 8, art.no. 5, 28 p. DOI: 10.1038/s41378-021-00334-2.
21. Mashrafi M., Anik M.H.K., Israt M.F., Habib A., Islam S. Modeling the path to> 30% power conversion efficiency in perovskite solar cells with plasmonic nanoparticles, *RSC Advances*, 2023, vol. 13, issue 28, pp. 19447-19454. DOI: 10.1039/d3ra02589f.
22. Mohammadi M.H., Eskandari M., Fathi D. Morphological investigation and 3D simulation of plasmonic nanostructures to improve the efficiency of perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, art. no. 18584, 12 p. DOI: 10.1038/s41598-023-46098-9.
23. Pathak N.K., Chander N., Komarala V.K., Sharma R.P. Plasmonic perovskite solar cells utilizing Au@SiO_2 core-shell nanoparticles, *Plasmonics*, 2017, vol. 12, issue 2, pp. 237-244. DOI: 10.1007/s11468-016-0255-9.
24. Omrani M., Keshavarzi R., Abdi-Jalebi M., Gao P. Impacts of plasmonic nanoparticles incorporation and interface energy alignment for highly efficient carbon-based perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, art. no. 5367, 10 p. DOI: 10.1038/s41598-022-09284-9.

Original paper

Modification of perovskite and dye-sensitized solar cells with plasmonic nanoparticles

D.A. Ryzhkova, A.A. Cherepovskaya
Katanov Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.711

Abstract: Dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells can operate under conditions of low and diffuse solar radiation. This makes them promising candidates for replacing the silicon-based photoconverters which dominate at the market. The efficiency of such devices is largely determined by the morphology of electron-conducting photoelectrodes. One of the strategies for increasing it is the embedding of *Ag* and *Au* nanoparticles into the photoelectrode layer. Due to the phenomenon of the surface plasmon resonance, they enhance the scattering of the supplied light and affect the mechanism of electron transfer to the conduction band of the semiconductor. This leads to an increase in the electric current generated by the solar cell. The present work examines the influence of a number of parameters of embedded nanoparticles on the efficiency of photoconverters, such as size, shape and dielectric environment. It is shown that the use of bimetallic compounds Ag-Au, Ag-Cu and heterogeneous structures of various types allows achieving a higher efficiency of solar cells compared to devices modified with monometallic nanoparticles.

Keywords: dye-sensitized solar cells, perovskite solar cells, nanoparticles, silver, gold, surface plasmon resonance, bimetallic nanoparticles, core-shell structure.

Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант четвертого года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Череповская Арина Александровна – студент магистратуры 2 курса обучения кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Daria A. Ryzhkova – 4th year postgraduate student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University
Arina A. Cherepovskaya – 2nd year graduate student, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 05.10.2024; принята/accepted 10.10.2024.

УДК 537.226.82+537.226.4 *Оригинальная статья*

Температурная эволюция диэлектрических характеристик пленок PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4D-печати

А.В. Солнышкин[1], Н.В. Востров[1], С.И. Гудков[1,2], А.Н. Белов[3]

[1]ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

[2]ФГБУН Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН

125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 6

[3]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

124498, Россия, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, 1

a.solnyshkin@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.720

Аннотация: В работе исследованы пленки поливинилиденфторида и его сополимера с трифторэтиленом. Образцы изготавливались методом послойного наплавления раствора. Часть изготовленных пленок подвергалась поляризации в поле коронного разряда. Для изготовленных пленок было проведено исследование зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры. Исследование показало, что для пленок поливинилиденфторида на зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры не наблюдается максимум, так как предполагаемая температура сегнетоэлектрического фазового перехода имеет большее значение, чем температура плавления. Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости для поляризованных пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом смещен на 10°C в высокотемпературную область по сравнению с максимумом для неполяризованных пленок. При этом диэлектрическая проницаемость неполяризованных пленок имеет большие значения в сравнении с соответствующей величиной для поляризованных образцов. Это связано с увеличением доли β-фазы после поляризации, а также с внутренним электрическим полем, обусловленным объемным зарядом, образующимся в процессе поляризации на границах раздела фаз.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический полимер, аддитивные технологии, 4D-печать, 3D-печать, фазовый переход, диэлектрическая проницаемость, температура Кюри.

1. Введение

Поливинилиденфторид (PVDF – polyvinylidene fluoride) и его сополимер с трифторэтиленом (P(VDF-TrFE) – poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)) привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным сегнетоэлектрическим свойствам. Эти материалы обладают переключаемой спонтанной поляризацией, а также значительным пиро- и пьезоэлектрическим откликом, что делает их перспективными кандидатами для различных применений, таких как устройства энергонезависимой памяти, функциональные элементы датчиков и микроэлектромеханических систем (MEMS – microelectromechanical systems) [1-4].

Развитие аддитивных технологий способствует росту интереса, проявляемого к данному методу при создании функциональных полимерных слоев [5, 6]. Одним из преимуществ использования полимерных сегнетоэлектрических материалов является возможность

© А.В. Солнышкин, Н.В. Востров, С.И. Гудков, А.Н. Белов, 2024

создания на их основе сложных трехмерных структур с использованием 3*D*-печати. В частности, пьезоэлектрические датчики, имеющие такую структуру, могут выигрывать у коммерческих плоских датчиков из-за увеличенного электромеханического отклика [7]. При этом актуальным остается исследование свойств полимерных пленок, изготовленных аддитивным методом производства. Так, использование пленок PVDF и P(VDF-TrFE) в пироэлектрических приложениях требует знания динамики изменения характеристик сегнетоэлектрических пленок при изменении температуры. В связи с этим в настоящей работе была изучена температурная эволюция диэлектрических характеристик пленок полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE), синтезированных методом 4*D*-печати.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

Ранее нами исследовались пленки PVDF, изготовленные методом FDM 3*D*-печати (FDM – fused deposition modeling, русс. моделирование методом послойного наплавления нити) [8]. В настоящей работе объектами исследования являлись пленки полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE) 72/28 мол.%, синтезированные методом послойного наплавления раствора. Для изготовления пленок использовался модифицированный 3*D*-принтер Anycubic Chiron. Раствор изготавливался путем размешивания в течение часа гранулята PVDF (или P(VDF-TrFE)) в растворителе, представляющем собой смесь диметилсульфоксида и ацетона в соотношении 4/1, при температуре 100°C. Далее раствор помещался в специальные картриджи 3*D*-принтера. Процесс печати осуществлялся на разогретую алюминиевую пластину. Для испарения растворителя образцы выдерживались при температуре 100°C в течение 2 часов. В результате были получены образцы полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE) 72/28 мол.% толщиной 7-15 мкм в зависимости от условий печати. Часть пленок полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE) подвергалась предварительной поляризации в поле коронного разряда. Для этого образцы помещались на разогретую до 100°C латунную подложку. Данная подложка также служила нижним электродом. В качестве верхнего электрода выступала игла, размещенная на расстоянии 50 мм над латунной подложкой. Напряжение между электродами составляло 15 кВ. Для осуществления диэлектрических измерений на поверхности пленок методом термического напыления наносились алюминиевые электроды. Диаметр электродов составлял 10 мм. Исследования микроструктуры поверхности поляризованных и неполяризованных полимерных пленок выполнены с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ). Измерение диэлектрических характеристик пленок PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4*D*-печати, осуществлялось с использованием измерителя иммитанса Е7-30.

Частота измерительного сигнала составляла 1 кГц.

3. Результаты исследования и их обсуждение

В пленках PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4*D*-печати и не подвергавшихся дополнительной обработке, наблюдается существование двух фаз: неполярной α-фазы и полярной β-фазы (см. рис. 1 а, в). Полярная β-фаза представлена стержнеобразными кристаллами, хаотично расположенными в матрице неполярной α-фазы. При этом доля кристалличности достаточно невелика. В процессе поляризации пленок в поле коронного разряда происходит значительное увеличение доли кристалличности (см. рис. 1 б, г). Таким образом, кроме ориентирующего воздействия поле коронного разряда приводит к переходу неполярной α-фазы в полярную β-фазу.

Результаты исследования зависимости относительной диэлектрической проницаемости от температуры $\varepsilon(T)$ для поляризованных и неполяризованных пленок PVDF, изготовленных методом 4*D*-печати, представлены на рис. 2. Известно, что для объемных пленок PVDF предполагаемая температура сегнетоэлектрического фазового перехода имеет большее значение, чем температура плавления [9, 10]. Это исключает возможность наблюдения сегнетоэлектрического фазового перехода в пленках, находящихся в кристаллической β-фазе. В связи с этим температурные исследования диэлектрических характеристик выполнены до температур, имеющих величину близкую к температуре плавления β-фазы PVDF. Из рис. 2 видно, что значения диэлектрической проницаемости как поляризованных, так и неполяризованных пленок PVDF возрастают при повышении температуры вплоть до температуры плавления. При этом величина относительной диэлектрической проницаемости для неполяризованных пленок имеет большие значения на всем интервале температур, чем соответствующие значения для поляризованных пленок.

Результаты исследования зависимости относительной диэлектрической проницаемости от температуры для пленок P(VDF-TrFE) представлены на рис. 3. Диэлектрическая проницаемость неполяризованных пленок P(VDF-TrFE) монотонно возрастает с увеличением температуры. При температуре около 110°C относительная диэлектрическая проницаемость достигает своего максимального значения ($\varepsilon \approx 44{,}8$). Этот максимум свидетельствует о переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, а сегнетоэлектрическая температура Кюри T_C для неполяризованных пленок P(VDF-TrFE) составляет около 110°C.

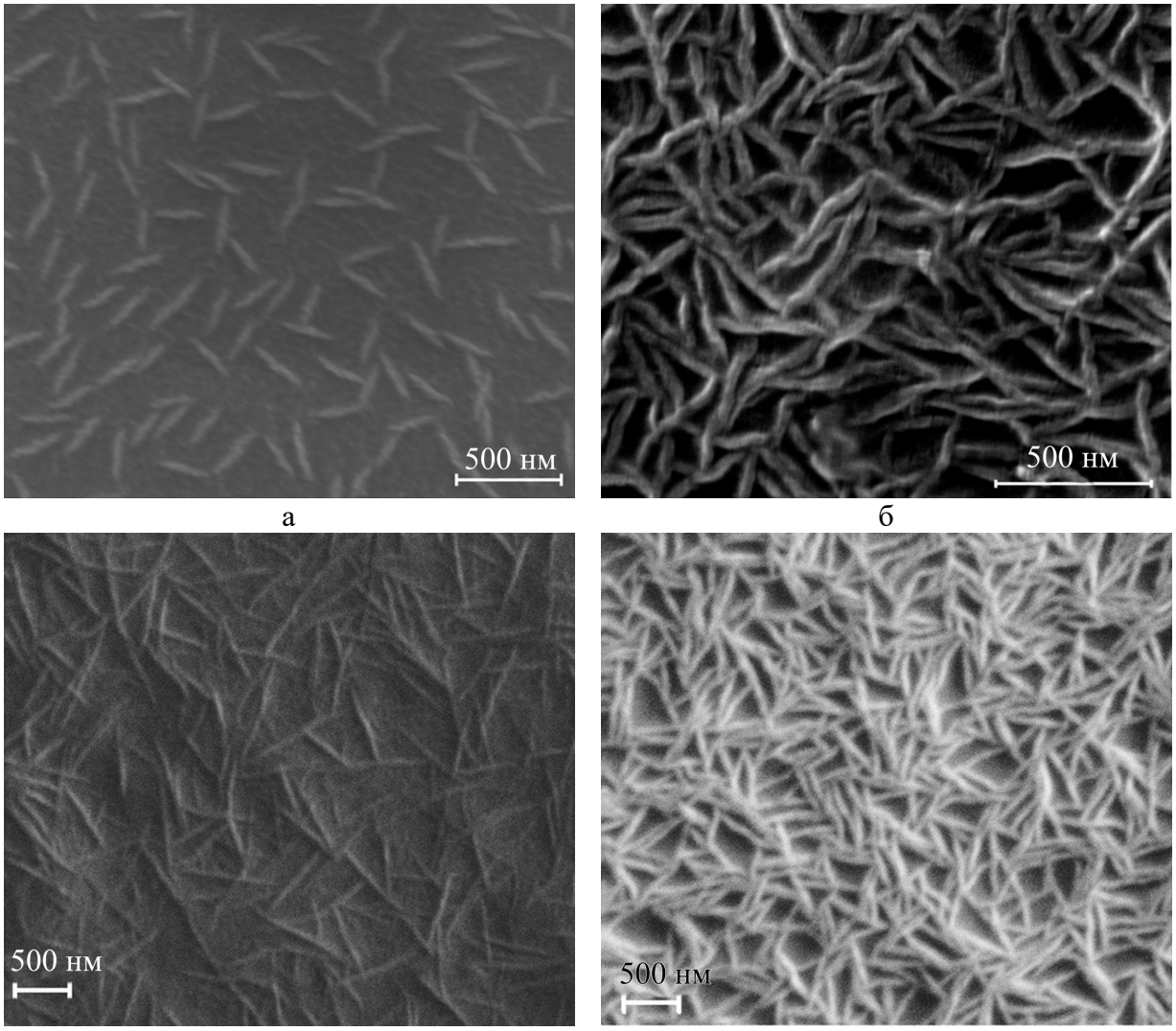


Рис. 1. Изображения поверхности неполяризованных (а, в) и поляризованных (б, г) пленок PVDF (а, б) и P(VDF-TrFE) (в, г), полученные с использованием РЭМ.

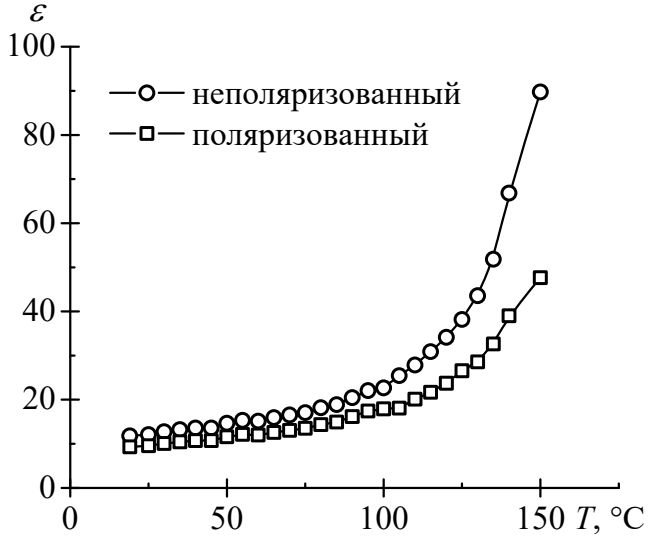


Рис. 2. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости для неполяризованных и поляризованных пленок PVDF, изготовленных методом 4*D*-печати.

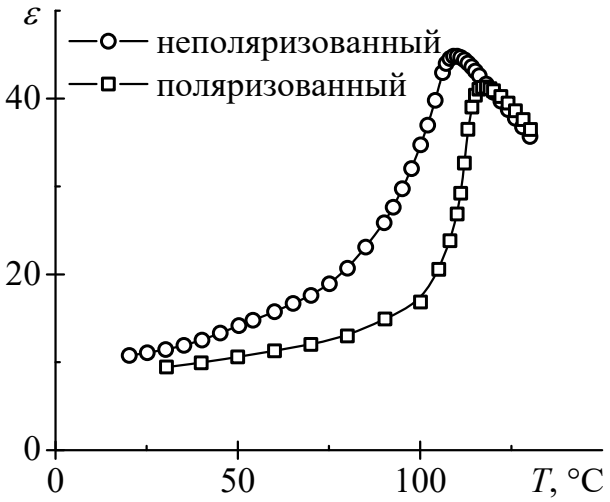


Рис. 3. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости для неполяризованных и поляризованных пленок P(VDF-TrFE), синтезированных методом 4*D*-печати.

Исследование температурной зависимости диэлектрических характеристик поляризованных образцов пленок сополимера P(VDF-TrFE) показало, что значения относительной диэлектрической проницаемости возрастают при увеличении температуры так же, как для неполяризованных пленок (см. рис. 3). Значения относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов не превышают соответствующие значения для неполяризованных пленок во всем температурном интервале до температуры Кюри. Максимальное значение относительной диэлектрической проницаемости для поляризованной пленки составляет около 41,3. При этом из рис. 3 видно, что максимум температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости для поляризованных пленок смещен на 10°C в высокотемпературную область. Выше этой температуры зависимости для поляризованных и неполяризованных пленок практически совпадают. Таким образом, распад поляризованного состояния в поляризованных пленках происходит раньше, чем значения ε достигнут значений соответствующей величины для неполяризованных образцов.

Меньшие значения относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов в сравнении со значениями аналогичной величины для неполяризованных пленок могут быть результатом процесса поляризации. Причиной могут служить два фактора. Во-первых, поляризация образцов при температурах, близких к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода, приводит к увеличению доли полярной β-фазы [11]. Во-вторых, понижение диэлектрической проницаемости связано с внутренним электрическим полем, которое препятствует колебанию диполей и способствует устойчивому

поляризованному состоянию. Это поле обусловлено объемным зарядом, который образуется во время поляризации пленок на межфазных границах, в частности между α-фазой и β-фазой.

Для пленок сополимера P(VDF-TrFE) были построены зависимости $1/\chi(T)$, представленные на рис. 4 (χ – диэлектрическая восприимчивость, $\chi = \varepsilon - 1$).

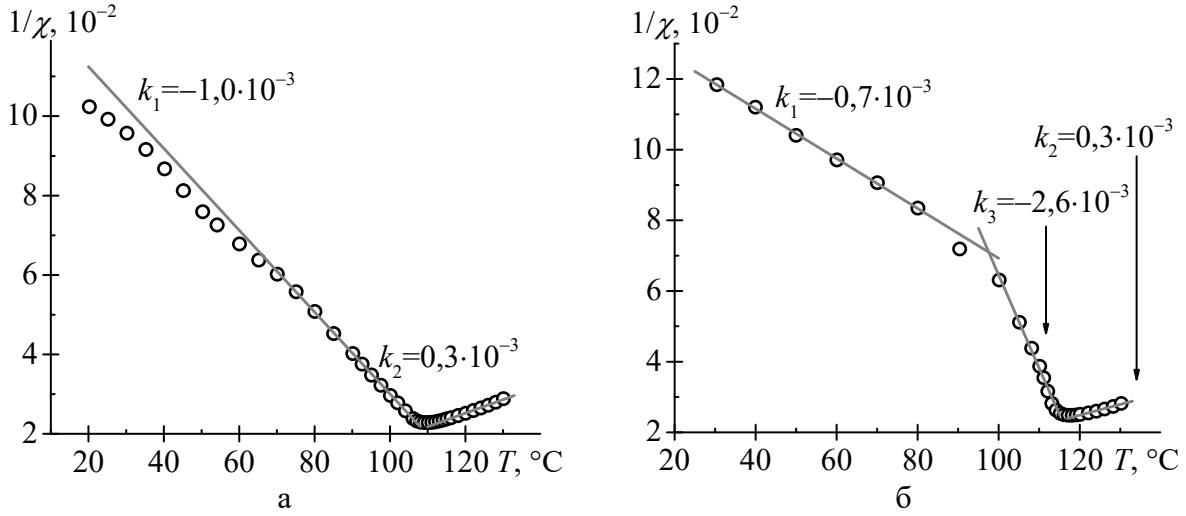


Рис. 4. Температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости для неполяризованных (а) и поляризованных (б) пленок P(VDF-TrFE).

Известно, что сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках сополимера P(VDF-TrFE) является фазовым переходом первого рода [12, 13]. Это является справедливым и для пленок, изготовленных методом 4*D*-печати. Отношение коэффициента наклона прямой k_1 на зависимости $1/\chi(T)$ для неполяризованных пленок в сегнетоэлектрической фазе к коэффициенту наклона прямой k_2 при температурах выше T_C составляет около -3,3, что характеризует данный фазовый переход как фазовый переход первого рода. Отсутствие явно выраженного скачка на зависимостях $1/\chi(T)$ связано, вероятнее всего, с тем, что дальний порядок кристаллической фазы нарушается аморфной фазой и чередованием мономеров VDF и TrFE в полимерной цепи.

С использованием закона Кюри-Вейсса

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \tag{1}$$

была рассчитана константа Кюри C. Величина константы Кюри для неполяризованных пленок P(VDF-TrFE) составила 3100 К, а для поляризованных – 3500 К. Эти значения согласуются с известными значениями для пленок сополимера P(VDF-TrFE) и являются типичными для сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок [14, 15].

4. Заключение

Исследование температурной эволюции диэлектрических характеристик пленок полимера PVDF и сополимера P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4*D*-печати, показало, что величина диэлектрической проницаемости поляризованных образцов имеет меньшие значения, чем соответствующая величина для неполяризованных образцов. Уменьшение диэлектрической проницаемости связано с увеличением доли β-фазы в пленках после проведения процесса поляризации, а также с внутренним электрическим полем, обусловленным объемным зарядом на границах раздела фаз и препятствующим колебанию диполей. Для пленок PVDF отсутствует возможность наблюдения сегнетоэлектрического фазового перехода, так как предполагаемая температура перехода имеет большие значения в сравнении с температурой плавления. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода поляризованных пленок P(VDF-TrFE) смещена в высокотемпературную область на 10°C по сравнению с соответствующей величиной для неполяризованных пленок. Постоянная Кюри пленок сополимера P(VDF-TrFE) составляет 3100-3500 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00224, https://rscf.ru/project/23-22-00224/).

Библиографический список:

1. **Guo, M.** Flexible robust and high-density FeRAM from array of organic ferroelectric nano-lamellae by self-assembly / M. Guo, J. Jiang, J. Qian et al. // Advanced Science. – 2019. – V. 6. – I. 6. – Art. № 1801931. – 9 p. DOI: 10.1002/advs.201801931.
2. **Melnikov, A.R.** Application of pyroelectric sensors based on PVDF films for EPR spectra detection by heat release / A.R. Melnikov, S.B. Zikirin, E.V. Kalneus et al. // Sensors. – 2021. – V. 21. – I. 24. – Art. № 8426. – 12 p. DOI: 10.3390/s21248426.
3. **Ducrot, P.H.** Optimization of PVDF-TrFE processing conditions for the fabrication of organic MEMS resonators / P.H. Ducrot, I. Dufour, C. Ayela // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – Art. № 19426. – 7 p. DOI: 10.1038/srep19426.
4. **Kim, H.** Integrated 3D printing and corona poling process of PVDF piezoelectric films for pressure sensor application / H. Kim, F. Torres, Y. Wu et al. // Smart Materials and Structures. – 2017. – V. 26. – № 8. – Art. № 085027. –15 p. DOI: 10.1088/1361-665X/aa738e.
5. **Белов, А.Н.** Планарная струйная печать локализованных структур Ni/P(VDF-TrFE)/Ni для пьезо- и пироэлектрических матриц / А.Н. Белов, Н.В. Востров, Г.Н. Пестов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 637-648. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.637.
6. **Hon, K.K.B.** Direct writing technology – advances and developments / K.K.B. Hon, L. Li, I.M. Hutchings // CIRP Annals. – 2008. – V. 57. – I. 2. – P. 601-620. DOI: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
7. **Bodkhe, S.** One-step solvent evaporation-assisted 3D printing of piezoelectric PVDF nanocomposite structures / S. Bodkhe, G. Turcot, F.P. Gosselin et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9. – I. 24. – P. 20833-20842. DOI: 10.1021/acsami.7b04095.
8. **Востров, Н.В.** Исследование физических свойств тонких пленок ПВДФ, изготовленных методом 4D-печати / Н.В. Востров, А.В. Солнышкин, И.М. Морсаков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 561-571. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.561.
9. **Mai, M.** The thickness dependence of the phase transition temperature in PVDF / M. Mai, V. Fridkin, B. Martin et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2013. – V. 421. – P. 23-27. DOI:

10.1016/j.physb.2013.04.002.
10. **Tashiro, K.** Phase transition at a temperature immediately below the melting point of poly(vinylidene fluoride) from I: A proposition for the ferroelectric Curie point / K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi et al. // Polymer. – 1983. – V. 24. – I. 2. – P. 199-204. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90133-7.
11. **Xia, W.M.** A crystal phase transition and its effect on the dielectric properties of a hydrogenated P(VDF-co-TrFE) with low TrFE molar content / W.M. Xia, Y.J. Gu, C.Y. You et al. // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – I. 130. – P. 107557-107565. DOI: 10.1039/C5RA22904A.
12. **Ruf, R.** The ferroelectric phase transition of P(VDF-TrFE) polymers / R. Ruf, S. Bauer, B. Ploss // Ferroelectrics. – 1992. – V. 127. – I. 1. – P. 209-214. DOI: 10.1080/00150199208223372.
13. **Быстров, В.С.** Компьютерное моделирование свойств ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) нанопленок при фазовом переходе и эмиссионная спектроскопия их поляризации / В.С. Быстров, Е.В. Парамонова, Ю.Д. Дехтяр и др. // Математическая биология и биоинформатика. – 2011. – Т. 6. – Вып. 2. – С. 273-297. DOI: 10.17537/2011.6.273.
14. **Furukawa, T.** Phenomenological aspect of a ferroelectric vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer / T. Furukawa // Ferroelectrics. – 1984. – V. 57. – I. 1. – P. 63-72. DOI: 10.1080/00150198408012752.
15. **Menegotto, J.** Dielectric relaxation spectra in ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymers / J. Menegotto, L. Ibos, A. Bernes et al. // Ferroelectrics. – 1999. – V. 228. – I. 1. – P. 1-22. DOI: 10.1080/00150199908226122.

References:

1. Guo M., Jiang J., Qian J. et al. Flexible robust and high-density FeRAM from array of organic ferroelectric nano-lamellae by self-assembly, *Advanced Science*, 2019, vol. 6, issue 6, art. no. 1801931, 9 p. DOI: 10.1002/advs.201801931.
2. Melnikov A.R., Zikirin S.B., Kalneus E.V. et al. Application of pyroelectric sensors based on PVDF films for EPR spectra detection by heat release, *Sensors*, 2021, vol. 21, issue 24, art. no. 8426, 12 p. DOI: 10.3390/s21248426.
3. Ducrot P.H., Dufour I., Ayela C. Optimization of PVDF-TrFE processing conditions for the fabrication of organic MEMS resonators, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 19426, 7 p. DOI: 10.1038/srep19426.
4. Kim H., Torres F., Wu Y. et al. Integrated 3D printing and corona poling process of PVDF piezoelectric films for pressure sensor application, *Smart Materials and Structures*, 2017, vol. 26, no. 8, art. no. 085027, 15 p. DOI: 10.1088/1361-665X/aa738e.
5. Belov A.N., Vostrov N.V., Pestov G.N. et al. Planarnaya struinaya pechat' lokalizovannykh struktur Ni/P(VDF-TrFE)/Ni dlya p'ezo- i piroehlektricheskikh matrits [Planar jet printing of localized Ni/P(VDF-TrFE)/Ni structures for piezo- and pyroelectric matrixes], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 637-648. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.637. (In Russian).
6. Hon K.K.B., Li L., Hutchings I.M. Direct writing technology – advances and developments, *CIRP Annals*, 2008, vol. 57, issue 2, pp. 601-620. DOI: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
7. Bodkhe S., Turcot G., Gosselin F.P. et al. One-step solvent evaporation-assisted 3D printing of piezoelectric PVDF nanocomposite structures, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, issue 24, pp. 20833-20842. DOI: 10.1021/acsami.7b04095.
8. Vostrov N.V., Solnyshkin A.V., Morsakov I.M. et al. Issledovanie fizicheskikh svojstv tonkikh plenok PVDF, izgotovlennykh metodom 4D-pechati [Investigation of the physical properties of PVDF thin films obtained by 4D printing], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 561-571. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.561. (In Russian).
9. Mai M., Fridkin V., Martin B. et al. The thickness dependence of the phase transition temperature in PVDF, *Physica B: Condensed Matter*, 2013, vol. 421, pp. 23-27. DOI: 10.1016/j.physb.2013.04.002.
10. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M. et al. Phase transition at a temperature immediately below the melting point of poly(vinylidene fluoride) from I: A proposition for the ferroelectric Curie point, *Polymer*, 1983, vol. 24, issue 2, pp. 199-204. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90133-7.
11. Xia W.M., Gu Y.J., You C.Y. et al. A crystal phase transition and its effect on the dielectric properties of a hydrogenated P(VDF-co-TrFE) with low TrFE molar content, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, issue 130, pp. 107557-107565. DOI: 10.1039/C5RA22904A.
12. Ruf R., Bauer S., Ploss B. The ferroelectric phase transition of P(VDF-TrFE) polymers, *Ferroelectrics*, 1992, vol. 127, issue 1, pp. 209-214. DOI: 10.1080/00150199208223372.
13. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Dekhtyar Y.D. et al. Computational studies of PVDF and P(VDF-TrFE) nanofilms polarization during phase transition revealed by emission spectroscopy, *Mathematical Biology and*

Bioinformatics, 2011, vol. 6, no. 2, pp. t14-t35. DOI: 10.17537/2011.6.t14.
14. Furukawa T. Phenomenological aspect of a ferroelectric vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer, *Ferroelectrics*, 1984, vol. 57, issue 1, pp. 63-72. DOI: 10.1080/00150198408012752.
15. Menegotto J., Ibos L., Bernes A. et al. Dielectric relaxation spectra in ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymers, *Ferroelectrics*, 1999, vol. 228, issue 1, pp. 1-22. DOI: 10.1080/00150199908226122.

Original paper

Temperature evolution of dielectric characteristics of PVDF and P(VDF-TrFE) films produced by 4D printing

A.V. Solnyshkin[1], N.V. Vostrov[1], S.I. Gudkov[1,2], A.N. Belov[3]
[1]*Tver State University, Tver, Russia*
[2]*Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[3]*National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.720

Abstract: In this work, films of polyvinylidene fluoride, copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene have been studied. The samples were made by direct ink writing technology. Some of the produced films were polarized in the corona discharge field. The dependences of the relative permittivity on temperature were studied for the films. The study showed that for polyvinylidene fluoride films, no maximum is observed in the dependences of the permittivity on temperature, since the assumed temperature of the ferroelectric phase transition is higher than the melting temperature. The maximum in the temperature dependence of permittivity for polarized copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene films is shifted by 10°C toward higher temperatures compared to the maximum for non-polarized films. In this case, the permittivity of non-polarized films has higher values compared to the corresponding value for polarized samples. This is due to an increase in the proportion of the β-phase after polarization, as well as to the internal electric field caused by the space charge formed during the polarization process at the phase boundaries.

Keywords: ferroelectric polymer, additive technologies, 4D printing, 3D printing, phase transition, permittivity, Curie temperature.

Солнышкин Александр Валентинович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Востров Никита Владимирович – младший научный сотрудник управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Гудков Сергей Игоревич – к.ф.-м.н., младший научный сотрудник управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»; ведущий инженер ФГБУН «Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН»
Белов Алексей Николаевич – д.т.н., профессор Института интегральной электроники имени академика К.А. Валиева, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Alexander V. Solnyshkin – Dr. Sc., Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Nikita V. Vostrov – Junior Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University
Sergey I. Gudkov – Ph. D., Junior Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University; Lead Engineer, Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS
Alexey N. Belov – Dr. Sc., Professor, Institute of Integrated Electronics named after Academician K.A. Valiev, National Research University of Electronic Technology

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 02.09.2024; принята/accepted 07.09.2024.

УДК 539.621 *Оригинальная статья*

Размерные эффекты трения в чистом титане

В.В. Столяров
ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»
101990, Россия, Москва, Малый Харитоньевский пер.,4
vlstol@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.729

Аннотация: Статья посвящена экспериментальному исследованию трибологического поведения без смазки технически чистого титана в специфических условиях, приближенным к фреттингу, отличающихся от традиционных испытаний малой величиной амплитуды и частоты перемещения индентора. Трибологические характеристики износ и коэффициент трения при комнатной и повышенной температуре титана *Grade* 4 сравниваются в ультрамелкозернистом (размер зерен d_g = 0,45 мкм) и крупнозернистом состояниях (d_g = 45 мкм). Показано, что при комнатной температуре уменьшение размера зерен на два порядка кратно увеличивает износ и коэффициент трения. Уменьшение амплитуды смещения от 300 до 50 мкм приближает условия трения к фреттингу и снижает как износ, так и коэффициент трения. Повышение температуры от комнатной до 350°С трансформирует традиционный вид износа в образование окисной пленки и снижает коэффициент трения. Обсуждаются граничные условия возникновения фреттинга и их применимость к наноструктурам.

Ключевые слова: титан, ультрамелкозернистая структура, износ, трение, фреттинг.

1. Введение

Фреттинг-износ считается особым случаем трения двух контактных поверхностей при очень низких амплитуде < 0,5 мкм и частоте 0,001 Гц циклических перемещений [1]. При фреттинге контактные поверхности никогда не выводятся из контакта, а, следовательно, продукты разрушения почти не имеют возможности для выхода из зоны образования [2]. Следствием фреттинг-износа является фреттинг усталость, которая приводит к уменьшению усталостной прочности и количества циклов до разрушения на десятки процентов [3, 4]. Научная значимость исследований фреттинг-износа связана с пониманием природы и механизмов трения в условиях низких амплитуд и частот микроперемещений, а также возможностью моделирования процесса износа. В практическом плане, изучение фреттинг-износа важно для соединений, подвергаемых вибрационному износу. К ним относятся места крепления лопаток авиадвигателей, тепловыделяющих элементов в ядерном реакторе, заклепочных и болтовых соединений, подшипников, электрических контактов, зубных имплантатов и других подобных конструкций. Тем не менее, большая часть трибологических исследований все еще выполняется в режиме трения скольжения. Титановые сплавы, вследствие высоких эксплуатационных свойств – низкий удельный вес, высокая коррозионная стойкость, часто используются для подобных конструкций, упомянутых

© В.В. Столяров, 2024

выше. Однако недостаточно высокая прочность, слабая теплопроводность и высокий коэффициент трения приводят к их высокой чувствительности к фреттинг усталости. Поэтому исследования фреттинг износа титановых сплавов были весьма актуальными, однако выполнены для материалов в традиционном крупнозернистом (КЗ) состоянии [5-8]. Среди многих факторов, влияющих на фреттинг износ, температура испытаний, размер зерен и амплитуда перемещения, видятся наиболее важными при исследовании трения и износа конструкционных материалов. Что касается роли температуры при фреттинге, то исследование двухфазных крупнозернистых титановых сплавов системы $Ti-Sn-Al-Mo-Zr$ в области температур 20-600°С показало, что формирование окисных пленок на поверхности образцов способствует уменьшению коэффициента трения и скорости износа при повышении температуры [1]. Эффект влияния степени дисперсности структуры на трение и износ, особенно в титане и его сплавах, рассмотрен в литературе недостаточно и не касается интервала наноразмеров [9-12]. Было установлено, что во многих случаях поверхностное измельчение структуры или нанопокрытия повышают износостойкость. Предполагалось, что этот эффект связан в основном с более высокой твердостью поверхности [9]. Работа [10] была одной из первых, в которой авторы для массивного образца титана *Grade 2* показали лучшую износостойкость в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии (d_g=130 нм), полученном деформацией кручением, по сравнению с КЗ состоянием. Уменьшение размера зерен до 30 нм в сплаве *TiNi* методом холодной прокатки в сопровождении импульсного тока также привело к снижению адгезионной составляющей коэффициента трения при всех температурах в интервале 20-800°С [11]. Роль структурного измельчения в область наноразмеров для разных металлов и сплавов была обобщена в обзоре [12]. Отметим, что все приведенные выше исследования титановых сплавов были выполнены при традиционных условиях трения скольжения, далеких от фреттинга. Недавние результаты неожиданно показали, что измельчение структуры методом равноканального углового прессования (РКУП) в случае фреттинг-трения при комнатной температуре повышает износ в УМЗ титане по сравнению с КЗ титаном [13]. Целью настоящей работы было дополнить полученные ранее результаты исследованием влияния температуры при тех же параметрах амплитуды перемещения и размера зерна на фреттинг поведение технически чистого титана.

2. Материал и методика исследования

Материалом исследования служил прутки (∅20 мм) титана Grade 4 с относительно большим содержанием примеси кислорода (0,34%) и железа (0,3%) в КЗ ($d_g = 45$ мкм, отжиг для снятия напряжений) и УМЗ

(d_g = 0,45 мкм, после РКУП) состояниях. Из прутков вдоль оси были вырезаны образцы размером 2×6×43 мм^3 для трибологических испытаний. Поверхность образцов была отполирована до шероховатости $R_a \leq$ 0,15 мкм.

Измерение микротвердости выполнено на приборе ПМТ-3 при нагрузке 200 г в десяти точках для каждого режима с точностью ± 5%. Испытания на фреттинг-износ проводили без смазки на универсальном трибометре фирмы *CETR UMT-3M* согласно *ASTM G*204-10 с использованием возвратно-поступательного движения в продольном направлении с амплитудой смещения A = 50 и 300 мкм и частотой 13 Гц, что соответствовало линейной скорости перемещения индентора 650 мкм/с и 3900 мкм/с. Эксперимент выполняли в течении 128 мин на воздухе, сначала при температуре 20°C, а затем на этих же образцах при 350°C. Общее количество циклов составляло 100000. В качестве контртела использовали шарик ∅6 мм из *WC* при нагрузке 3H. Для воспроизводимости получаемых данных испытание на износ для каждого режима было выполнено в трех разных точках. После каждого испытания морфология мест износа была исследована оптическим методом на микроскопе *Olympus SZ*. Фреттинг поведение оценивалось по зависимостям износа и коэффициента трения от времени, а также по морфологии износа мест контакта.

3. Экспериментальные результаты

Ниже представлены временные зависимости износа и коэффициента трения (см. рис. 1 и рис. 2), а также микротвердость (H_v) и количественные параметры трения титана в КЗ и УМЗ состояниях (см. Таблицу 1).

Особенностью кривых износа и K_{fr} является их быстрый переход в стационарную стадию. Предполагается, что отклонение от подобного поведения для КЗ и УМЗ титана при 20°C и максимальной амплитуде перемещения (см. кривую 2 на рис. 1 а и рис. 2 а) связано с известным для титана явлением налипания на индентор. Это подтверждается максимально высоким значением K_{fr} и периодическим появлением «крупных зубчиков» на кривых при комнатной температуре (см. кривую 2 на рис. 1 б и рис. 2 б). Отметим, что более мелкие зубчики связаны с микрошероховатостью. Влияние амплитуды смещения на износостойкость во всех случаях связано с изменением фактической длины трения и, соответственно, количеством продуктов износа. Наиболее интересные изменения обнаружены в УМЗ титане при повышении температуры - временные зависимости K_{fr}, ведут себя противоположно для разных амплитуд смещения (см. рис. 2 г, кривые 1 и 2).

При нагреве до 350°С и продолжительности испытания более 2 часов несколько факторов действуют разнонаправленно и с разной скоростью: рекристаллизация, сопровождающаяся ростом зерен и уменьшением микротвердости; старение с выделением наночастиц интерметаллидов Ti_2Fe [14] и появлением абразивного трения; окисление поверхности. Первые два фактора должны повышать, а последний фактор снижать K_{fr}. Кроме того, с повышением амплитуды перемещения при постоянной частоте кратно повышается скорость трения. Повышение K_{fr} и пересечение кривых 1 и 2 в середине испытания (см. рис. 2 г) может свидетельствовать о более сильном влиянии твердых наночастиц, фракция которых во времени увеличивается. Определенное влияние имеет и частота процесса удаления окисной пленки и последующего ее восстановления.

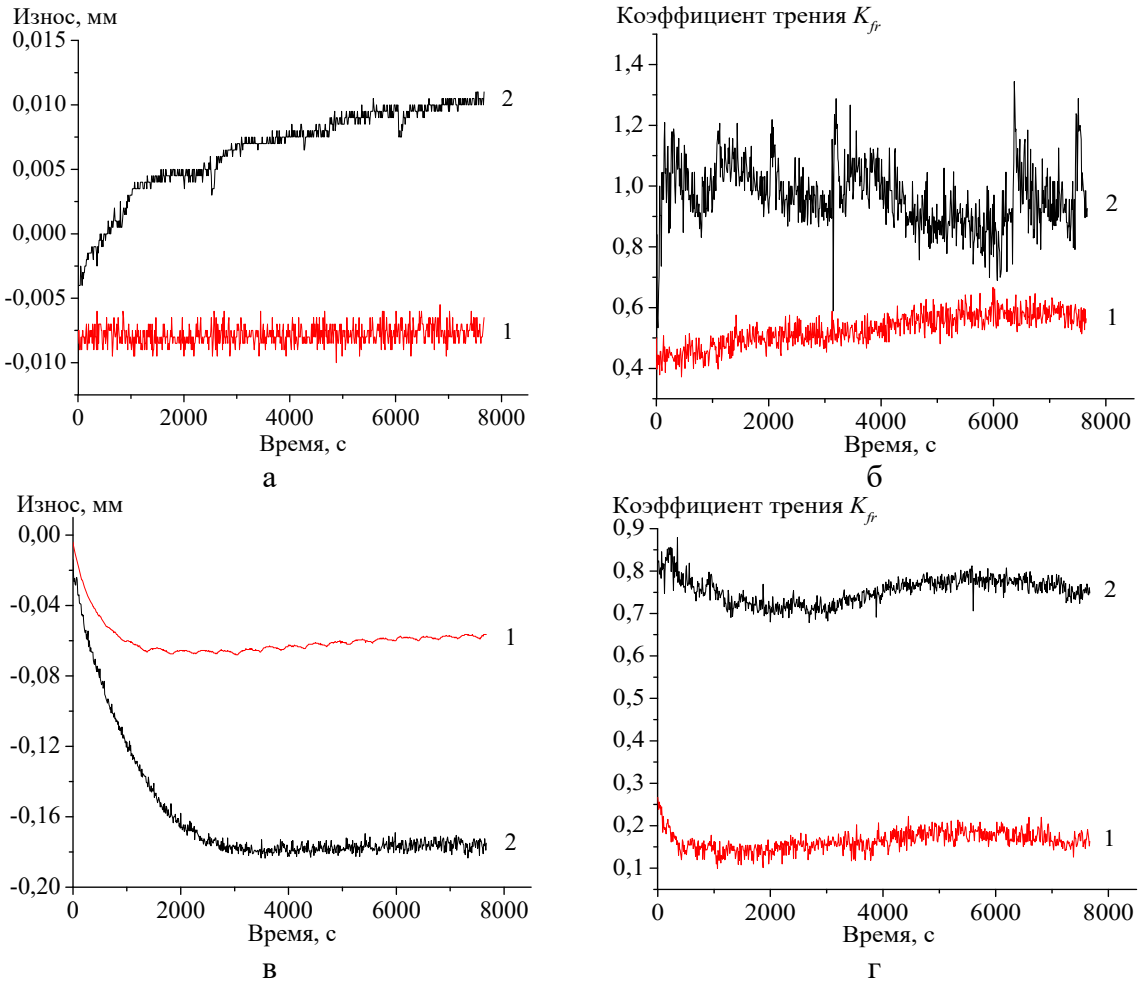


Рис. 1. Зависимость износа (а, в) и коэффициента трения (б, г) от времени для КЗ титана при 20°С (а, б) и 350°С (в, г): 1 – A = 50 мкм; 2 – A = 300 мкм.

Анализ данных в Таблице 1 показал, что более высокая

микротвердость в УМЗ состоянии по сравнению с КЗ с согласуется с известным правилом Холла-Петча. Для КЗ и УМЗ титана повышение температуры (при постоянной амплитуде перемещения) или увеличение амплитуды перемещения (при постоянной температуре) приводит к многократному повышению износа, смене его знака из положительного в отрицательный и снижению K_{fr} в результате окисления поверхности. Результаты, отмеченные знаком * в Таблице 1, являются исключением, обсуждены выше и требуют специального исследования.

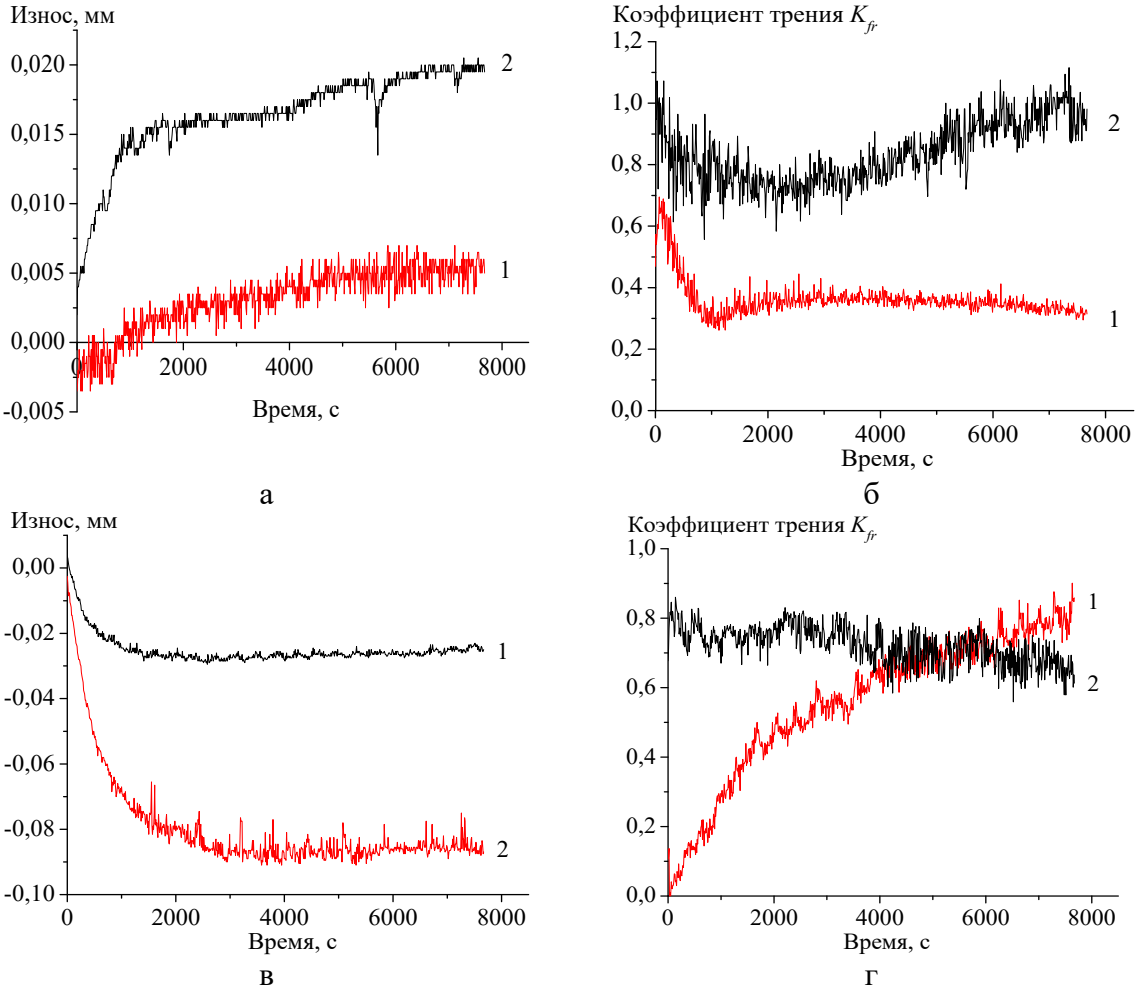


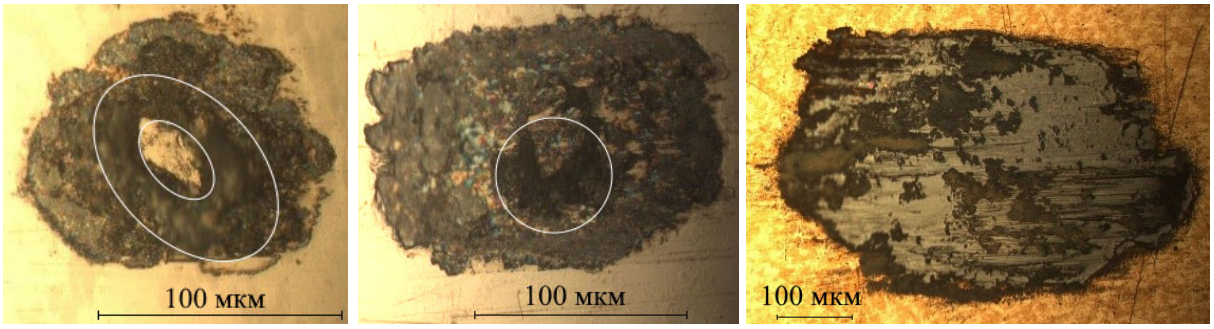
Рис. 2. Зависимость износа (а, в) и коэффициента трения (б, г) от времени для УМЗ титана при 20°С (а,б) и 350°С (в, г): 1 – A = 50 мкм; 2 – A = 300 мкм.

Таблица 1 Суммарный линейный износ и коэффициент трения титана.

Состояние	H_v, МПа	Амплитуда смещения, мкм	Износ, мкм		K_{fr}	
			20°С	350°С	20°С	350°С
КЗ	2500	50	-7	-56	0,55	0,16
		300	10	-180	1,0	0,75
УМЗ	3300	50	5	-25	0,3*	0,8*
		300	20	-88	1,0	0,6

Для понимания механизма трения и его особенностей в УМЗ и КЗ *титане морфология мест контакта* образца с индентором была исследована при комнатной и повышенной температурах и некоторые из них показаны на рис. 3.

Вид пятен контакта показывает типичную для фреттинга светлую и темную зоны прилипания в центре картины для КЗ и УМЗ титана, соответственно (см. рис. 3 а, б). В других зонах можно наблюдать следы микроскольжения (см. рис. 3 в) и/или зону выноса частиц (обломков). На рис. 3 в видна картина смешанного режима, при котором фреттинг и трение скольжения сосуществуют. Логически ожидаемым результатом стало повышение среднего радиуса зоны контакта с повышением амплитуды смещения (см. рис. 3 а, в).



а б в

Рис. 3. Морфология мест контакта для КЗ (а) и УМЗ (б, в) титана при 20°С (а, б) и 350°С (в) для различных амплитуд смещения после 10^5 циклов: а, в – $A = 50$ мкм; б – $A = 300$ мкм. Зоны контакта выделены белой линией.

Таблица 2 Соотношение размеров зоны контакта, амплитуды смещения и размера зерен.

Состояние	Размер зерен *d*, мкм	Т, °С	*A*, мкм	Радиус зоны контакта R, мкм	*A/R*	*A/d*	Фреттинг
КЗ	45	20	50	65±10	0,77	1,1	есть
			300	350±5	0,86	7	нет
		350	300	165±30	1,81	7	смешанный
УМЗ	0,45	20	50	62±15	0,77	111	смешанный
			300	400±5	0,75	666	нет
		350	300	250±50	1,2	666	смешанный

Оказалось также, что повышение температуры и, соответственно, степени окисления, резко уменьшает радиус зоны контакта при максимальной амплитуде смещения (см. Таблицу 2). Структурное измельчение слабо повышает радиус зоны контакта при одинаковых условиях испытания.

В Таблице 2 приведены средние значения радиуса R зон контакта, а также приблизительные отношения A/R для всех исследованных состояний титана и режимов испытаний.

В чистом виде фреттинг наблюдался только в КЗ титане при комнатной температуре при $A = 50$ мкм (см. Таблицу 2) в области прилипания в центре зоны контакта (см. рис. 3 а). Этот случай соответствует граничному условию $A/R < 1$, являющемуся критерием фреттинга [15]. Во всех остальных случаях он либо отсутствовал, либо сопровождался следами скольжения разной степени интенсивности (смешанный вариант). Отметим, что это единственный вариант, когда размер зерен d и амплитуда смещения A были соизмеримы ($A/d = 1{,}1$), а механизм трения соответствовал внутризёренному скольжению.

4. Заключение

- Структурное измельчение в область субмикронных размеров кратно снижает износостойкость и повышает коэффициент трения при комнатной температуре.
- Увеличение амплитуды смещения для всех режимов трения повышает износ и коэффициент трения, что обусловлено повышением пути трения и количеством продуктов износа, а также скоростью трения.
- Повышение температуры трения и связанное с ним поверхностное окисление снижает коэффициент трения, изменяет знак износа с положительного на отрицательный, а вид дорожки трения с углубления на выступ. На характеристики трения при повышенной температуре негативное влияние оказывают структурные изменения, связанные с рекристаллизацией и выделением абразивных наночастиц, особенно в УМЗ состоянии.
- При рассмотрении граничных условий возникновения фреттинг-износа кроме влияния внешних факторов, связанных с температурой, амплитудой смещения, частотой или нагрузкой, необходимо принимать во внимание роль дисперсности микроструктуры и ее соизмеримость с амплитудой смещения.

Автор выражает искреннюю благодарность Горлову Д.С. за помощь в выполнении трибологических испытаний.

Библиографический список:

1. **Waterhouse, R.** Fretting wear / R. Waterhouse // Wear. – 1984. – V. 100. – I. 1-3. – P. 107-118. DOI: 10.1016/0043-1648(84)90008-5.
2. **Waterhouse, R.B.** Fretting corrosion / R.B. Waterhouse // In: International Series of Monographs on Materials Science and Technology. – V. 10. – Oxford: Pergamon Press, 1972. – 253 p.

3. **Mall, S.** Effects of microstructure on fretting fatigue behavior of IN100 / S. Mall, H.-K. Kim, E.C. Saladin, W.J. Porter // Material Science and Engineering A. – 2010. – V. 527. – I. 6. – P. 1453-1460. DOI: 10.1016/j.msea.2009.10.068.
4. **Nowell, D.** Recent developments in the understanding of fretting fatigue / D. Nowell, D. Dini, D.A. Hills // Engineering Fracture Mechanics. – 2006. – V. 73. – I. 2. – P. 207-222. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2005.01.013.
5. **Zhang, X.** Improvement of the fretting damage resistance of Ti-811 alloy by CuNi multilayer films / X. Zhang, D. Liu, G. Liu et al**.** // Tribology International. – 2011. – V. 44. – I. 11. – P. 1488-1494. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.11.005.
6. **Vadiraj, A.** Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys / A. Vadiraj, M. Kamaraj // Tribology International. – 2007. –V. 40. – I. 1. – P. 82-88. DOI: 10.1016/j.triboint.2006.02.064.
7. **Fridrici, V.** Fretting wear behaviour of a titanium alloy / V. Fridrici, S. Fouvry, P. Kapsa // In: Fundamentals of tribology and bridging the gap between the macro- and micro/nanoscales. NATO science series; ed. by B. Bhushan. – V. 10. – Dordrecht: Springer, 2001. – P. 413-421. DOI: 10.1007/978-94-010-0736-8_29.
8. **Blanchard, P.** Material effects in fretting wear: application to iron, titanium, and aluminum alloys / P. Blanchard, C. Colombie, V. Pellerin et al. // Metallurgical Transaction A. – 1991. – V. 22. – I. 7. – P. 1535-1544. DOI: 10.1007/BF02667367.
9. **Zhang, Y.S.** Fretting wear behavior of nanocrystalline surface layer of pure copper under oil lubrication / Y.S. Zhang, Z. Han // Tribology Letters. – 2007. – V. 27. – I. 7. – P. 53-59. DOI: 10.1007/S11249-007-9204-2.
10. **Wang, C.T.** Tribology testing of ultrafine-grained Ti processed by high-pressure torsion with subsequent coating / C.T. Wang, N. Gao, M.G. Gee, R.J.K. Wood, T.G. Langdon // Journal of Materials Science. – 2013. – V. 48. – I. 13. – P. 4742-4748. DOI: 10.1007/s10853-012-7110-y.
11. **Misochenko, A.A**. Influence of grain size and contact temperature on the tribological behaviour of shape memory $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ alloy / A.A. Misochenko, S.V. Chertovskikh, L. Sh. Shuster, V.V. Stolyarov // Tribology Letters. – 2017. – V. 65. – I. 4. – Art. № 131. – 7 p. DOI: 10.1007/s11249-017-0917-6.
12. **Столяров, В.В.** Трибологические аспекты наноструктурных материалов / В.В. Столяров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 840-850. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.840.
13. **Pakhomov**, **M.** Features of wear and friction in titanium / M. Pakhomov, D. Gorlov, V. Stolyarov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 996. – Art. № 012017. – 5 p. DOI: 10.1088/1757-899X/996/1/012017.
14. **Семенова, И.П.** Формирование ультрамелкозернистых структур и повышенных механических свойств в малолегированных титановых сплавах комбинированными методами интенсивной пластической деформации: дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.01 / Семенова Ирина Петровна. – Уфа: Юж.-Ур. гос. ун-т, 2011. – 273 с.
15. **Varenberg, M.** Slip index: a new unified approach to fretting / M. Varenberg, I. Etsion, G. Halperin // Tribology Letters. – 2004. – V. 17. – № 3. – P. 569-573. DOI :1023-8883/04/1000–0569/0.

References:

1. Waterhouse R. Fretting wear, *Wear*, 1984, vol. 100, issue 1-3, pp. 107-118. DOI: 10.1016/0043-1648(84)90008-5.
2. Waterhouse R.B. *Fretting corrosion*, International Series of Monographs on Materials Science and Technology, vol. 10. Oxford, Pergamon Press, 1972, 253 p.
3. Mall S., Kim H.-K., Saladin E.C., Porter W.J., Effects of microstructure on fretting fatigue behavior of IN100, *Material Science and Engineering A*, 2010, vol. 527, issue 6, pp. 1453-1460. DOI: 10.1016/j.msea.2009.10.068.
4. Nowell D., Dini D., Hills D.A. Recent developments in the understanding of fretting fatigue // *Engineering Fracture Mechanics.* 2006, vol. 73, issue 2, pp. 207-222. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2005.01.013.
5. Zhang X., Liu D., Liu G. et al. Improvement of the fretting damage resistance of Ti-811 alloy by CuNi multilayer films, *Tribology International*, 2011, vol. 44, issue 11, pp. 1488-1494. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.11.005.
6. Vadiraj A., Kamaraj M. Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, *Tribology International*, 2007, vol. 40, issue 1, pp. 82-88. DOI: 10.1016/j.triboint.2006.02.064.
7. Fridrici V., Fouvry S., Kapsa P., Fretting wear behaviour of a titanium alloy, *Fundamentals of tribology and bridging the gap between the macro- and micro/nanoscales. NATO science series*, ed. by B. Bhushan, vol. 10. Dordrecht, Springer, 2001, pp. 413-421. DOI: 10.1007/978-94-010-0736-8_29.

8. Blanchard P., Colombie C., Pellerin V. et al. Material effects in fretting wear: Application to iron, titanium and aluminum alloys, *Metallurgical Transaction A*., 1991, vol. 22, issue 7, pp. 1535-1544. DOI: 10.1007/BF02667367.
9. Zhang Y.S., Han Z., Fretting wear behavior of nanocrystalline surface layer of pure copper under oil lubrication, *Tribology Letters*, 2007, vol. 27, issue 7, pp. 53-59. DOI: 10.1007/S11249-007-9204-2.
10. Wang C.T., Gao N., Gee M.G., Wood R.J.K., Langdon T.G. Tribology testing of ultrafine-grained Ti processed by high-pressure torsion with subsequent coating, *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, issue 13, pp. 4742–4748. DOI: 10.1007/s10853-012-7110-y.
11. Misochenko A.A., Chertovskikh S.V., Shuster L.Sh., Stolyarov V.V. Influence of grain size and contact temperature on the tribological behaviour of shape memory $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ alloy, *Tribology Letters*, 2017, vol. 65, issue 4, art. no. 131, 7 p. DOI:10.1007/s11249-017-0917-6.
12. Stolyarov V.V. Tribologicheskie aspekty nanostrukturnykh materialov [Tribological aspects of nanostructured materials], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 840-850. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.840. (In Russian).
13. Pakhomov M., Gorlov D., Stolyarov V. Features of wear and friction in titanium, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,* 2020, vol. 996, art. no. 012017, 5 p. DOI: 10.1088/1757-899X/996/1/012017.
14. Semenova I.P. *Formirovanie ul'tramelkozernistykh struktur i povyshennykh mekhanicheskikh svojstv v malolegirovannykh titanovykh splavakh kombinirovannymi metodami intensivnoj plasticheskoj deformatsii* [Formation of ultrafine-grained structures and enhanced mechanical properties in low-alloy titanium alloys by combined methods of intense plastic deformation], Dr. tech. sci. diss.: 05.16.01. Ufa, Ufa State Aviation Technical University Publ., 2011, 273 p. (In Russian).
15. Varenberg M., Etsion I., Halperin G., Slip index: a new unified approach to fretting, *Tribology Letters*, 2004, vol. 17, no. 3, pp. 569-573. DOI: 1023-8883/04/1000–0569/0.

Original paper

Size effects of friction in pure titanium

V.V. Stolyarov
Mechanical Engineering Research Institute of RAS, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.729

Abstract: The article is devoted to an experimental study of the tribological behavior without lubrication of commercial pure titanium under specific conditions close to fretting, which differs from traditional tests by the small amplitude and frequency of indenter movement. Tribological characteristics: wear and the friction coefficient at room and elevated temperatures of Grade 4 titanium are compared in the ultrafine-grained (grain size d_g = 0,45 μm) and coarse-grained state (d_g = 45 μm). It has been shown that at room temperature, reducing the grain size by two orders of magnitude increases wear and the friction coefficient. Reducing the displacement amplitude from 300 to 50 μm brings the friction conditions closer to fretting and reduces both wear and friction coefficient. An increase in temperature from room temperature to 350°C transforms the traditional type of wear into the formation of an oxide film and reduces the friction coefficient. The boundary conditions for the occurrence of fretting and their applicability to nanostructures are discussed.

Keywords: titanium, ultrafine-grained structure, wear, friction, fretting.

Столяров Владимир Владимирович – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»

Vladimir V. Stolyarov – Dr. Sc., Chief Researcher, Mechanical Engineering Research Institute of the RAS

Поступила в редакцию/received: 10.07.2024; после рецензирования/revised: 12.08.2024; принята/accepted: 15.08.2024.

УДК 544.032.65 *Оригинальная статья*

Структурирование поверхности кремниевых пластин гигантскими импульсами низкочастотного YAG:ND лазера

А.А. Фроня[1,2], А.Т. Саакян[1]

[1]*ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»*
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53
[2]*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*
115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, 31
fronyaaa@lebedev.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.738

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования воздействия на кремниевые пластины излучения гигантских импульсов наносекундного низкочастотного лазера на кристалле иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом с длиной волны 1,064 мкм. Длительность импульсов лазерного излучения по полувысоте составляла 170 нс, частота повторения импульсов 2 Гц. Эксперименты проводились для случаев нахождения кремниевых пластин как в воздушной среде, так и в бидистиллированной воде. При облучении в воздушной среде на поверхности кремниевой пластины удалось сформировать наноструктурированную область с однородным распределением частиц. Время воздействия составляло 2 минуты, что соответствовало 240 импульсам лазерного излучения. При этом частицы были сформированы в основном из диоксида кремния, образующегося в результате термического окисления при абляции в воздушной среде. При увеличении времени воздействия вдвое такого эффекта не достигалось, а формировались области деструкции пластины. При облучении в бидистиллированной воде в течении двух и четырех минут на поверхности кремниевой пластины превалировали механические и термические деструкции, которые проявлялись в растрескивании по граням кристаллической структуры и в виде поверхностных застывших проплавленных областей.

Ключевые слова: лазерное излучение, наносекундные импульсы, кремний, структурирование поверхности, деструкция, наночастицы.

1. Введение

Наноструктурированные полупроводниковые материалы представляют значительный интерес для самых разнообразных областей науки и технологии [1-8]. Значительные перспективы имеют наноструктуры кремния, которые могут выступать в качестве эффективных и практически безвредных агентов в биомедицинской диагностике и терапии. Наноструктурированный кремний открыл возможности разработки уникальных биосенсоров, которые в основе своей используют наличие или изменение детектируемого сигнала, формируемого в наноструктуре при появлении анализируемого вещества. В биосенсорах используются такие свойства наноструктур кремния как флуоресценция [9, 10], изменение сопротивления [11], сдвиг спектра отражения от наноструктур кремния [12].

Один из наиболее перспективных методов синтеза

© А.А. Фроня, А.Т. Саакян, 2024

наноструктурированных материалов – импульсная лазерная абляция. Данный метод позволяет получать наноструктуры различных типов материалов, при этом свойства генерируемых структур зависят от параметров воздействующего лазерного излучения, материала облучаемой мишени и условий её облучения. С точки зрения технологии производства наноструктурированных материалов, чем проще условия процесса формирования наноструктур, тем дешевле и эффективнее будет производство. Импульсная лазерная абляция также эффективна при наноструктурировании поверхности материалов и их резке.

В подавляющем большинстве работ по абляции применяются лазеры с длительностями импульсов на уровне фемто- и пикосекунд, и частотой следования импульсов не менее нескольких десятков герц. Лазеры с наносекундной или большей длительностью импульсов применяются реже, поскольку в процессе абляции такими импульсами преобладают тепловые эффекты и в материале может образоваться относительно большой и глубокий слой расплава [13]. При абляции разных материалов немаловажен также такой параметр, как частота повторения импульсов (ЧПИ), поскольку в режимах коротких и ультракоротких импульсов начинает проявлять себя так называемый эффект инкубации. Инкубационный эффект заключается в снижении пороговой плотности потока энергии, необходимой для абляции, с увеличением числа лазерных импульсов [14]. Однако высокая ЧПИ может привести к накоплению тепла в облучаемом материале и термическим повреждениям.

Лазерные импульсы с длительностью более десятков нс и низкой плотностью мощности могут иметь свои преимущества или особенности при структурировании поверхности материалов или создании структур разных размеров [15]. Однако возникают вопросы с длительностью лазерных импульсов, их энергией, значением ЧПИ и их общим количеством, при котором можно будет избежать негативных факторов, таких как тепловые и механические повреждения поверхности облучаемого материала. Исследование процесса облучения материалов (в частности, кремния) в подобных условиях представляет собой интерес как с точки зрения формирования отдельных структур, так и структурирования и состояния поверхности материалов. В представленной работе приводятся результаты абляции поверхности кремниевой подложки при воздействии на неё излучением гигантских импульсов низкочастотного лазера $YAG:Nd^{3+}$. Исследованы возможности структурирования поверхности кремниевой пластины, а также формирования нано- и микроструктур.

2. Условия экспериментов

Лазерное излучение фокусировалось на поверхности мишени из

кристаллического кремния толщиной 300 мкм, расположенной на дне плоскодонной кюветы. Для воздействия на мишень использовалось излучение твердотельного частотного лазера на $YAG:Nd^{3+}$ с длиной волны 1,064 мкм, работающего в режиме активной модуляции добротности. Используя калиброванный калориметр, по 10-и импульсам была определена средняя энергия одного лазерного импульса, которая составила ≈104 мДж, а стабильность энергии была не хуже 5%. Из-за большой длительности 170 нс и высокого значения энергии лазерного импульса с целью снижения вероятности возникновения или воздействия эффектов накопления тепла была выбрана низкая ЧПИ – 2 Гц.

Были проведены две серии экспериментов – в воздушной среде и в бидистиллированной воде. Во второй серии экспериментов толщина слоя воды над поверхностью пластины не превышала 2 мм. Были применены два интервала времени воздействия излучения лазерных импульсов на кремниевые подложки – 2 минуты (240 имп.) или 4 минуты (480 имп.). Для дальнейшего исследования в экспериментах с бидистиллированной водой после облучения мишень оставлялась в кювете на открытом воздухе до полного испарения жидкости. После высыхания образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены морфология поверхности и элементный состав полученных структур.

3. Результаты экспериментов

Морфология поверхности образцов кремниевых пластин представлена на рис. 1. Из изображений СЭМ на рис. 1 а видно, что при облучении в воздушной среде в течение 2 минут на поверхности кремния образуются наноструктуры в виде отдельных частиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. На облучённой части поверхности кремниевой пластины отсутствует заметное углубление, возникающее вследствие удаления вещества в процессе абляции. Следует отметить достаточно однородное распределение структур на поверхности пластины кремния именно в области воздействия, это свидетельствует о том, что произошло структурирование поверхности, а не осаждение из жидкости. На всей области кремния, на которую воздействовало лазерное излучение, отсутствуют признаки деструкции и объёмного проплавления материала. По увеличенным изображениям можно предположить, что формирование структур в основном происходит в процессе перехода кремния в жидкую фазу за счёт поверхностных локальных плавлений. Об этом свидетельствуют множественные островки на поверхности кремния порядка размеров структур, которые сформировались, но не успели оторваться от самой поверхности.

Проведённый анализ элементного состава образованных на

поверхности кремния структур показал наличие кремния и кислорода, при этом атомные проценты составили *Si* – 35%, *O* – 60%. Этот факт свидетельствует об активном образовании диоксида кремния SiO_2 в процессе облучения в результате термического окисления в воздушной среде [16].

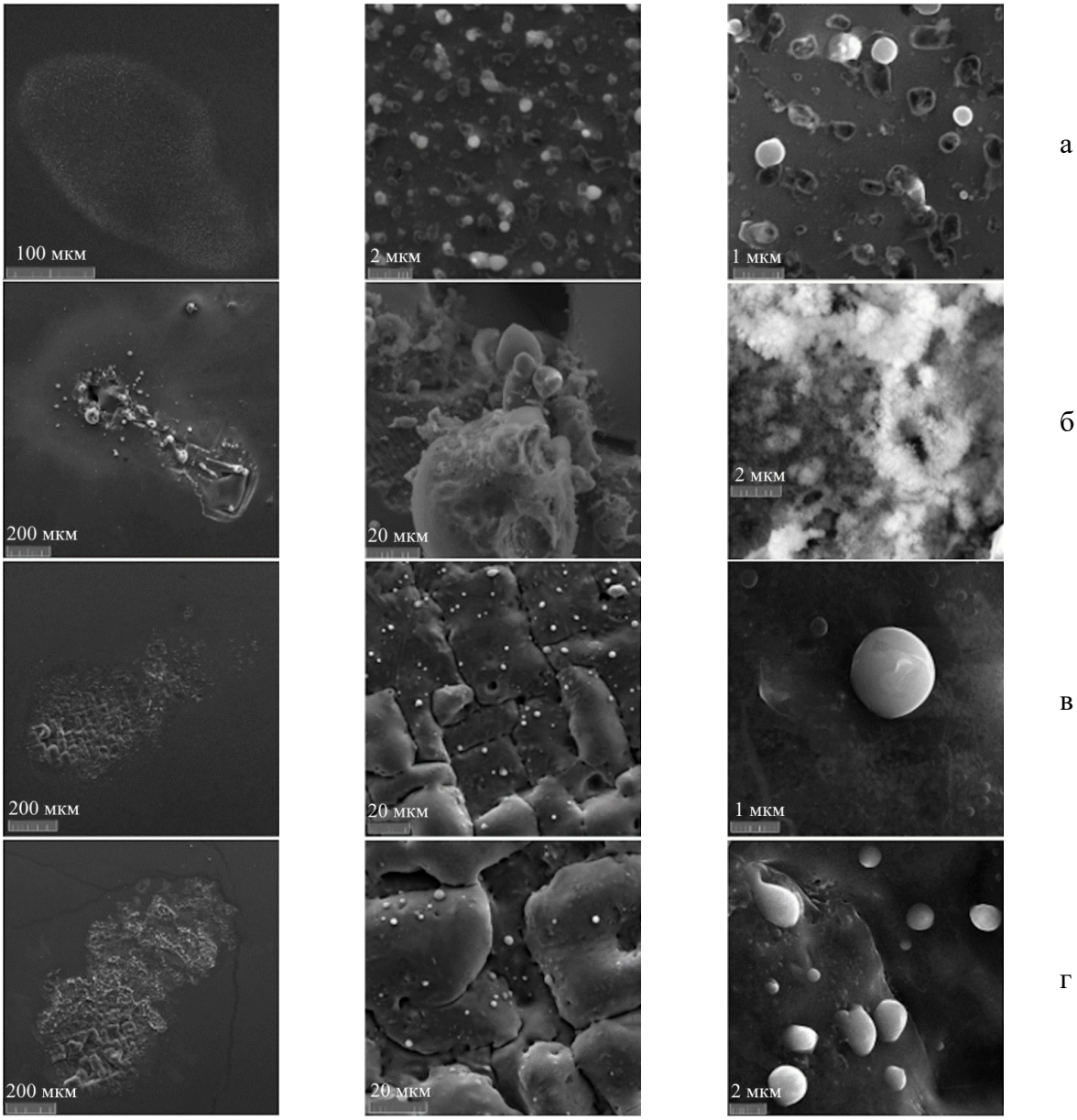


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности кремниевой пластины в разных масштабах после абляции наносекундными лазерными импульсами, а – абляция в воздухе в течение 2 минут (240 имп.), б – абляция в воздухе в течение 4 минут (480 имп.), в – абляция в бидистиллированной воде в течение 2 минут (240 имп.), г – абляция в бидистиллированной воде в течение 4 минут (480 имп.).

Можно отметить хорошую повторяемость результатов формирования структур, так и однородность их распределения по облучённой поверхности при повторных экспериментах.

В случае облучения кремниевой пластины в воздухе в течение 4 минут явно видны области деструкций материала, причём как термических, так и механических, а ближе к краям облучённой области местами заметно даже отслаивание (расщепление) (см. рис. 1 б). Причём механические деструкции, которые проявляются в растрескивании по граням кристаллической структуры, немногочисленны и присутствуют в основном ближе к центру области облучения. В работе [13] также отмечается, что расщепление может происходить при плотностях лазерного излучения, близких к порогу абляции. Причиной расщепления является растягивающее напряжение, превышающее предел прочности материала на растяжение, которое возникает вследствие расширения электронной и решёточной подсистем из-за очень быстрого процесса их нагрева. В итоге появляются разрывы, параллельные поверхности материала, либо с неё выбрасываются или отслаиваются целые слои. Важным отличием от облучения в воздухе в течение 2 минут является неоднородное формирование крупных структур. На изображении с максимальным увеличением заметно, что кремний имеет вид застывшей «пенистой» или «ватной» субстанции, а наноструктуры, как при облучении в течение 2 минут, отсутствуют.

В работе [13] также отмечается, что в случае импульсов длительностью 1 нс и более абляция кремния всегда сопровождается образованием больших зон термического влияния и значительным выбросом расплава под действием давления паров и лазерно-индуцированных ударных волн. В результате область абляции на поверхности материала не является однородной. Однако в проведенных экспериментах подобный результат получился только при длительном облучении кремниевой пластины (4 минуты), тогда как при облучении в течении 2 минут данные эффекты не проявляются и область облучения достаточно однородна. Таким образом, при выбранных параметрах длительности и энергии импульса, ЧПИ, и времени облучения в 2 минуты не успевает проявится накопительный тепловой эффект.

Обратимся к СЭМ-изображениям поверхности кремниевых пластин, облучённых в бидистиллированной воде в течение 2 и 4 минут, которые приведены на рис. 1 в и 1 г соответственно. Заметным отличием при облучении в бидистиллированной воде является то, что в обоих случаях на всей области облучения поверхности пластин видны явные признаки деструкции в виде растрескивания по граням кристаллической структуры и проплавления материала. Причём при облучении в течение 2 минут превалируют механические деструкции, а при 4 минутах облучения – термические, проявляющиеся в виде поверхностных застывших проплавленных областей (зон термического влияния). Можно также

заметить, что на изображениях с масштабом 200 мкм по краям облучённой области отсутствуют признаки отслаивания материала, что было заметно при облучении кремниевой пластины в воздухе в течение 4 минут. Отсутствие отслаивания можно связать с наличием воды – охлаждающего фактора, из-за которого по краям облучаемой области не возникает достаточной для отслаивания разницы в температуре.

Несмотря на разрушения в обоих случаях длительности облучения в бидистиллированной воде на поверхности пластин формируются наноструктуры в виде отдельных частиц. Разброс размеров сформированных структур (100 нм – 2 мкм) близок к результатам облучения кремния в воздухе в течение 2 минут, но сами частицы распределены по облучённой поверхности уже неравномерно. Элементный состав сформированных структур, как и в случае облучения в воздухе, также показал наличие кремния и кислорода, однако атомные проценты составили примерно Si – 95%, O – 5%. При облучении в бидистиллированной воде, в этих структурах образуется гораздо меньше оксида кремния (SiO_2), по сравнению с облучением в воздушной среде.

4. Заключение

В представленной работе исследовалась поверхность кремниевых пластин, подвергшихся воздействию излучения $YAG:Nd^{3+}$ лазера с длительностью импульсов 170 нс и частотой повторения импульсов 2 Гц. Воздействие излучения на пластины осуществлялось в воздушной среде и в бидистиллированной воде. По результатам анализа морфологии поверхности пластин посредством СЭМ изучены возможности структурирования поверхности. Так при облучении в воздухе в течение 2 минут (240 имп.) получена однородная наноструктурированная поверхность с размерами отдельных частиц от 100 нм до 1 мкм. При этом формируемые наночастицы представляют собой диоксид кремния, образованный в результате термического окисления в воздушной среде.

Увеличение длительности воздействия в воздушной среде приводит к явной хаотичной деструкции поверхности пластины в области облучения и формированию малочисленных крупных частиц, имеющих «пенистую» структуру. Облучение кремниевых пластин в бидистиллированной воде как при 2, так и при 4 минутах приводит к деструкции их поверхности и неоднородному формированию на них наночастиц с размерами от 100 нм до 2 мкм. Зафиксированы термический, механический и гибридный типы деструкции поверхности кремниевых пластин.

Библиографический список:

1. **Haug, H.** Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors / H. Haug, S.W. Koch. – 5th ed. – Singapore: World Scientific Publishing, 2009. – 484 p. DOI: 10.1142/7184.

2. Handbook of porous silicon; ed. by L Canham. – Cham: Springer, 2018. – 1000 p. DOI: 10.1007/978-3-319-04508-5.
3. **Ishchenko, A.A.** Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control / A.A. Ishchenko, G.V. Fetisov, L.A. Aslanov; 1st ed. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 735 p. DOI: 10.1201/b17170.
4. **Agranovich, V.M.** Hybrid resonant organic–inorganic nanostructures for optoelectronic applications / V.M. Agranovich, Y.N. Gartstein, M. Litinskaya // Chemical Reviews. – 2011. –V. 111. – I. 9. – P. 5179-5214. DOI: 10.1021/cr100156x.
5. **Minnullin, A.N.** Photoluminescence kinetics of a metastable SiGe/Si layer with ring microstructures on the surface / A.N. Minnullin, S.V. Shevtsov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2015. – V. 42. – P. 302-304. DOI: 10.3103/S1068335615100061.
6. **Nesterov, V.Y.** Laser fragmentation of silicon microparticles in liquids for solution of biophotonics problems / V.Yu. Nesterov, O.I. Sokolovskaya, L.A. Golovan et al. // Quantum Electronics. – 2022. – V. 52. – № 2. – Art. № 160. – 11 p. DOI:10.1070/QEL17984.
7. **Zabotnov, S.V.** Silicon nanoparticles as contrast agents in the methods of optical biomedical diagnostics / S.V. Zabotnov, F.V. Kashaev, D.V. Shuleiko et al. // Quantum Electronics. – 2017. – V. 47. – № 7. – Art. № 638. – 9 p. DOI: 10.1070/QEL16380.
8. **Gongalsky, M.B.** Laser-synthesized oxide-passivated bright Si quantum dots for bioimaging / M.B. Gongalsky, L.A. Osminkina, A. Pereira et al. // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – Art. № 24732. – 8 p. DOI: 10.1038/srep24732.
9. **Low, S.P.** Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon / S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – I. 26. – P. 4538-4546. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.04.015.
10. **Fronya, A.A.** Tailoring Photoluminescence from Si-based nanocrystals prepared by pulsed laser ablation in He-N2 gas mixtures / A.A. Fronya, S.V. Antonenko, A.Y. Kharin et al. // Molecules. – 2020. – V. 25. – I. 3. – Art. № 440. – 11 p. DOI: 10.3390/molecules25030440.
11. **Ganichkina, K.A.** Electrical properties of porous silicon as a biosensor material / K.A. Ganichkina, N.V. Latukhina // Journal of Biomedical Photonics & Engineering. – 2020. – V. 6. – I. 1. – P. 010306-1-010306-7. DOI: 10.18287/JBPE20.06.010306.
12. **Kotkovskiy, G.E.** The photophysics of porous silicon: technological and biomedical implications / G.E. Kotkovskiy, Y.A. Kuzishchin, I.L. Martynov et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – V. 14. – I. 40. – P. 13890-13902. DOI: 10.1039/c2cp42019h.
13. **Marks, M.R.** A review of laser ablation and dicing of Si wafers / M.R. Marks, K.Y. Cheong, Z. Hassan // Precision Engineering. – 2022. – V. 73. – P. 377-408. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2021.10.001.
14. **Jee, Y.** Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces / Y. Jee, M.F. Becker, R.M. Walser // Journal of the Optical Society of America B. – 1988. – V. 5. – I. 3. – P. 648-659. DOI: 10.1364/JOSAB.5.000648.
15. **Nguyen, P.T.** Nanosecond laser-induced reshaping of periodic silicon nanostructures / P.T. Nguyen, J. Jang, S.-M. Kim et al. // Current Applied Physics. – 2021. – V. 22. – P. 43-49. DOI: 10.1016/j.cap.2020.12.003.
16. **Kuznetsov, L.G.** Local laser oxidation of porous silicon photonic crystals / L.G. Kuznetsov, N.I. Pyshkov, S.E. Svyakhovsky // Technical Physics Letters. – 2023. – V. 49. – I. 8. – P. 61-63. DOI: 10.61011/TPL.2023.08.56691.19610.

References:

1. Haug H., Koch S.W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, 5th ed. Singapore, World Scientific Publishing, 2009, 484 p. DOI: 10.1142/7184.
2. *Handbook of porous silicon*, ed. by L Canham. Cham, Springer, 2018, 1000 p. DOI: 10.1007/978-3-319-04508-5.
3. Ishchenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanosilicon: Properties, synthesis, applications, methods of analysis and control*, 1st ed. Boca Raton, CRC Press, 2014, 735 p. DOI: 10.1201/b17170.
4. Agranovich V.M., Gartstein Y.N., Litinskaya M. Hybrid resonant organic–inorganic nanostructures for optoelectronic applications, *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, issue 9, pp. 5179-5214. DOI: 10.1021/cr100156x.
5. Minnullin A.N., Shevtsov S.V. Photoluminescence kinetics of a metastable SiGe/Si layer with ring microstructures on the surface, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2015, vol. 42, issue 11, pp. 302-304. DOI: 10.3103/S1068335615100061.
6. Nesterov V.Y., Sokolovskaya O.I., Golovan L.A. et al. Laser fragmentation of silicon microparticles in liquids for solution of biophotonics problems, *Quantum Electronics*, 2022, vol. 52, no. 2, art. no. 160, 11 p. DOI: 10.1070/QEL17984.

7. Zabotnov S.V., Kashaev F.V., Shuleiko D.V. et al. Silicon nanoparticles as contrast agents in the methods of optical biomedical diagnostics, *Quantum Electronics*, 2017, vol. 47, no. 7, art. no. 638, 9 p. DOI: 10.1070/QEL16380.
8. Gongalsky M.B., Osminkina L.A., Pereira A. et al. Laser-synthesized oxide-passivated bright Si quantum dots for bioimaging, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 24732, 8 p. DOI: 10.1038/srep24732.
9. Low S.P., Williams K.A., Canham L.T., Voelcker N.H. Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, issue 26, pp. 4538-4546. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.04.015.
10. Fronya A.A., Antonenko S.V., Kharin A.Y. et al. Tailoring Photoluminescence from Si-based nanocrystals prepared by pulsed laser ablation in He-N2 gas mixtures, *Molecules*, 2020, vol. 25, issue 3, art. no. 440, 11 p. DOI: 10.3390/molecules25030440.
11. Ganichkina K.A., Latukhina N.V. Electrical properties of porous silicon as a biosensor material, *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, 2020, vol. 6, no. 1, pp. 010306-1-010306-7. DOI: 10.18287/JBPE20.06.010306.
12. Kotkovskiy G.E., Kuzishchin Y.A., Martynov I.L. et al. The photophysics of porous silicon: technological and biomedical implications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, issue 40, pp. 13890-13902. DOI:10.1039/c2cp42019h.
13. Marks M.R., Cheong K.Y., Hassan Z. A review of laser ablation and dicing of Si wafers, *Precision Engineering*, 2022, vol. 73, pp. 377-408. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2021.10.001.
14. Jee Y., Becker M.F., Walser R.M. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces, *Journal of the Optical Society of America B*, 1988, vol. 5, issue 3, pp. 648-659. DOI: 10.1364/JOSAB.5.000648.
15. Nguyen P.T., Jang J., Kim S.-M. et al. Nanosecond laser-induced reshaping of periodic silicon nanostructures, *Current Applied Physics*, 2021, vol. 22, pp. 43-49. DOI: 10.1016/j.cap.2020.12.003.
16. Kuznetsov L.G., Pyshkov N.I., Svyakhovsky S.E. Local laser oxidation of porous silicon photonic crystals, *Technical Physics Letters*, 2023, vol. 49, issue 8, pp. 61-63. DOI: 10.61011/TPL.2023.08.56691.19610.

Original paper

Surface structuring of silicon wafers with low-frequency giant pulses YAG:ND laser

A.A. Fronya[1,2], A.T. Sahakyan[1]

[1]P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow Russia
[2]National Research Nuclear University MEPhI, Moscow Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.738

Abstract: Experimental results on the silicon wafers irradiation by a low-frequency giant nanosecond pulses neodymium-doped yttrium-aluminum garnet laser with a wavelength of 1,064 μm are presented. The pulse duration at the half-height was 170 ns, and the pulse repetition frequency was 2 Hz. The experiments were carried out for the cases of silicon wafers placements in air and in bidistilled water. For the case of irradiation in air, a nanostructured region with a uniform distribution of particles was succeeded to form on the surface of the silicon wafer. The exposure time was 2 minutes, which corresponded to 240 laser pulses. In this case, the particles were formed mainly from silicon dioxide as a result of the thermal oxidation during ablation in air. When the exposure time was doubled, this effect was not achieved, and destruction areas of wafer were formed. For the case of irradiation in bidistilled water within two and four minutes, the mechanical and thermal destructions prevail on the surface of the silicon wafer, which manifest themselves in cracking along the edges of the crystal structure and in the form of the surface solidified melted regions.

Keywords: laser radiation, nanosecond pulses, silicon, surface structuring, destruction, nanoparticles.

Фроня Анастасия Андреевна – старший научный сотрудник ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН», доцент ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Саакян Артём Тигранович – и.о. заведующего лабораторией (лаборатория воздействия лазерного излучения) ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

Anastasiya A. Fronya – Senior Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Associate Professor, National Research Nuclear University MEPhI
Artyom T. Sahakyan – Acting Head of Laboratory, (Laboratory of the Laser Radiation Effect), P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 26.07.2024; после рецензирования/revised: 22.08.2024; принята/accepted: 25.08.2024.

5. НАНОХИМИЯ

УДК 544.7 *Оригинальная статья*

Исследование влияния гиалуроновой кислоты на структуру наноразмерного карбоната магния

А.В. Блинов, М.А. Пирогов, М.А. Ясная, А.А. Аскерова, И.М. Шевченко, С.В. Артюшин

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355009, Россия Ставрополь, ул. Пушкина, 1
blinov.a@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.746

Аннотация: В рамках данной работы был проведён синтез и исследование наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой. На первом этапе проводилось квантово-химическое моделирование процесса взаимодействия наночастиц карбоната магния с гиалуроновой кислотой, в результате которого установлено, что добавление гиалуроновой кислоты формирует энергетически выгодное и химически стабильное взаимодействие. Наиболее энергетически выгодным (ΔE = 462,410 ккал/моль) и химически стабильным (η = 0,091 эВ) является взаимодействие через карбоксильную группу, присоединённую к C_6 остатка глюкуроновой кислоты. Синтез проводился путём смешивания растворов ацетата магния и гиалуроновой кислоты, добавления раствора карбоната аммония по каплям со скоростью 30 мл в минуту, перемешивания в течение 10 минут при 700-1000 об/мин. Далее полученные образцы центрифугировали в течение 5 минут при 3000 об/мин в пятикратной повторности и высушивали при 110°C в течение 8 часов. Порошки исследовали методами порошковой дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. В результате рентгенофазового анализа определён фазовый состав полученного образца: карбонат магния безводный, кристаллогидрат карбоната магния, минерал «Артинит». Сканирующая электронная микроскопия показала, что образец состоит из стержнеобразных частиц длиной от 5 до 10 мкм, состоящих из наночастиц диаметром от 20 до 100 нм. Анализ инфракрасных спектров наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой, гиалуроновой кислоты и наноразмерного карбоната магния без использования стабилизатора показал, что в инфракрасном спектре наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой в области от 1300 до 1400 $см^{-1}$ наблюдаются деформационные плоскостные колебания *O–H* группы, что позволяет сделать вывод о формировании взаимодействия наноразмерного карбоната магния с гиалуроновой кислотой через гидроксильную группу.

Ключевые слова: наноразмерный карбонат магния, гиалуроновая кислота, порошковая дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия

1. Введение

В настоящее время одним из важных направлений в медицине стала имплантация в организм человека различных конструкций на основе металлов или костно-пластических материалов ввиду огромного количества травм опорно-двигательного аппарата, приводящих к потере

© А.В. Блинов, М.А. Пирогов, М.А. Ясная, А.А. Аскерова, И.М. Шевченко, С.В. Артюшин, 2024

трудоспособности и в дальнейшем к инвалидности [1]. Ежегодно, по данным Всемирной организации здравоохранения, в мире происходит более 50 млн подобных травм, 16% которых лечатся с использованием различных имплантатов [2]. Поэтому лечение дефектов костных тканей, полученных в результате механических травм, врожденных аномалий или хирургических вмешательств является одной из актуальных медицинских и социальных проблем [3].

Перспективными материалами для использования в различных конструкциях, имплантируемых в организм человека, являются наноразмерные соединения металлов, например, наноразмерный магний, который является одним из эссенциальных микроэлементов, играющих важную роль в жизнедеятельности организма человека [4, 5]. Он участвует в нормальном функционировании мышечной и нервной системы и входит в состав кофактора около сотни ферментов [6, 7]. Магний необходим для превращения креатинфосфата в аденозинтрифосфат, а также участвует в поддержании нормальной функции нервной системы и мышц сердца, оказывает сосудорасширяющее действие, стимулирует желчеотделение, повышает двигательную активность кишечника, что способствует выведению из организма холестерина [8, 9].

Благодаря вышеперечисленным свойствам и функциям магния его соединения, такие как карбонат магния, находят широкое применение в различных областях медицины, включая имплантологию. Карбонат магния обладает уникальными свойствами, такими как биосовместимость, низкая токсичность и способность к доставке лекарственных средств [10, 11].

Для улучшения вышеуказанных свойств карбонат магния стабилизируют биополимерами, например, гиалуроновой кислотой, которая является важным компонентом соединительной ткани, стекловидного тела глаза, синовиальной жидкости и других биологических жидкостей организма [12, 13]. Данный биополимер участвует в процессах миграции, пролиферации и дифференцировке клеток, регенерации и поддержании водного баланса тканей, в ряде взаимодействий с поверхностными рецепторами клеток, обеспечивает необходимую вязкость синовиальной жидкости и упругость суставных хрящей, является биологической смазкой суставов, принадлежит к системе врождённого иммунитета [14, 15]. Свойства данного биополимера и карбоната магния позволяют сделать выводы о перспективе использования наноразмерного углекислого магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой, для лечения различных заболеваний, в том числе и травм опорно-двигательного аппарата [16].

Таким образом, целью данной работы является синтез и исследование наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой.

2. Экспериментальная часть

На первом этапе с помощью молекулярного редактора IQmol [17] проводили квантово-химическое моделирование процесса взаимодействия наночастиц карбоната магния с гиалуроновой кислотой. Рассматривались элементарные акты взаимодействия карбоната магния через атом магния и гиалуроновую кислоту через различные функциональные группы (гидроксильная группа, карбоксильная группа, аминогруппа). Расчеты проводились с помощью программы QChem [18] на оборудовании центра обработки данных (Schneider Electric, Франция) ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» с использованием следующих параметров построения: расчет – Energy, метод – B3LYP, базис – 6-31G*, convergence – 5, силовое поле – Ghemical. В качестве анализируемых параметров рассматривали полную энергию молекулярного комплекса E, энергии высшей заселённой E_{HOMO} и низшей свободной E_{LUMO}. На основе полученных данных высчитывали разницу полной энергии гиалуроновой кислоты и молекулярной системы взаимодействия карбоната магния с гиалуроновой кислотой ΔE и химическую жёсткость η, равную половине разницы энергий низшей свободной и высшей заселённой молекулярных орбиталей.

Синтез карбоната магния проводился следующим образом: химическое осаждение 0,8 моль/л раствора прекурсора – ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2$ 0,8 моль/л раствором осадителя – карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии стабилизатора – 1% раствора гиалуроновой кислоты с использованием перистальтического насоса Heidolph PD 5001 со скоростью 30 мл/мин; перемешивание в течение 10 минут при 700 – 1000 об/мин. Далее полученные образцы центрифугировали в течение 5 минут при 3000 об/мин в пятикратной повторности и высушивали при температуре 110°C в течение 8 часов. Высушенные порошки исследовали методом порошковой дифрактометрии (рентгенофазовый анализ) на рентгеновском дифрактометре Empyrean серии 2 [19]. Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA-LMH с системой определения элементного состава AZtecEnergy Standart/X-max 20 (standard) фирмы Tescan [20, 21]. ИК-спектроскопия полученных образцов проводилась на ИК-спектрометре ФСМ 1201 с Фурье преобразованием [22].

3. Обсуждение результатов

В Таблице 1 представлены результаты квантово-химического моделирования. На основе полученных данных установлено, что взаимодействие карбоната магния с гиалуроновой кислотой является энергетически выгодным ($\Delta E > 462$ ккал/моль) и химически стабильным

($0{,}059 \leq \eta \leq 0{,}091$ эВ). Оптимальной моделью является взаимодействие через карбоксильную группу, присоединённую к C_6 остатка глюкуроновой кислоты ($\Delta E = 462{,}410$ ккал/моль, $\eta = 0{,}091$ эВ).

Таблица 1. Результаты квантово-химического моделирования процесса взаимодействия наночастиц карбоната магния с гиалуроновой кислотой.

Молекулярная система	Взаимодействие карбоната магния с гиалуроновой кислотой	E, ккал/моль	ΔE, ккал/моль	E_{HOMO}, эВ	E_{LUMO}, эВ	η, эВ
Гиалуроновая кислота	–	-1429,434	–	-0,232	-0,002	0,115
Молекулярная система взаимодействия карбоната магния и гиалуроновой кислоты	Через карбоксильную группу, присоединённую к C_6 остатка глюкуроновой кислоты	-1891,844	462,410	-0,207	-0,026	0,091
	Через гидроксильную группу, присоединённую к C_3 остатка глюкуроновой кислоты	-1891,753	462,319	-0,196	-0,068	0,064
	Через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 остатка глюкуроновой кислоты	-1891,792	462,358	-0,169	-0,048	0,061
	Через гидроксильную группу, присоединённую к C_4 остатка *N*-ацетилглюкозамина	-1891,834	462,400	-0,155	-0,007	0,074
	Через гидроксильную группу, присоединённую к C_6 остатка *N*-ацетилглюкозамина	-1891,794	462,360	-0,155	-0,037	0,059
	Через вторичную аминогруппу в ацетамидном радикале, присоединённом к C_2 остатка *N*-ацетилглюкозамина	-1891,683	462,249	-0,158	-0,012	0,073

Квантово-химические модели молекулярной системы, распределения электронной плотности, высшей заселённой и низшей свободной молекулярных орбиталей, а также градиент распределения электронной плотности представлена на рис. 1.

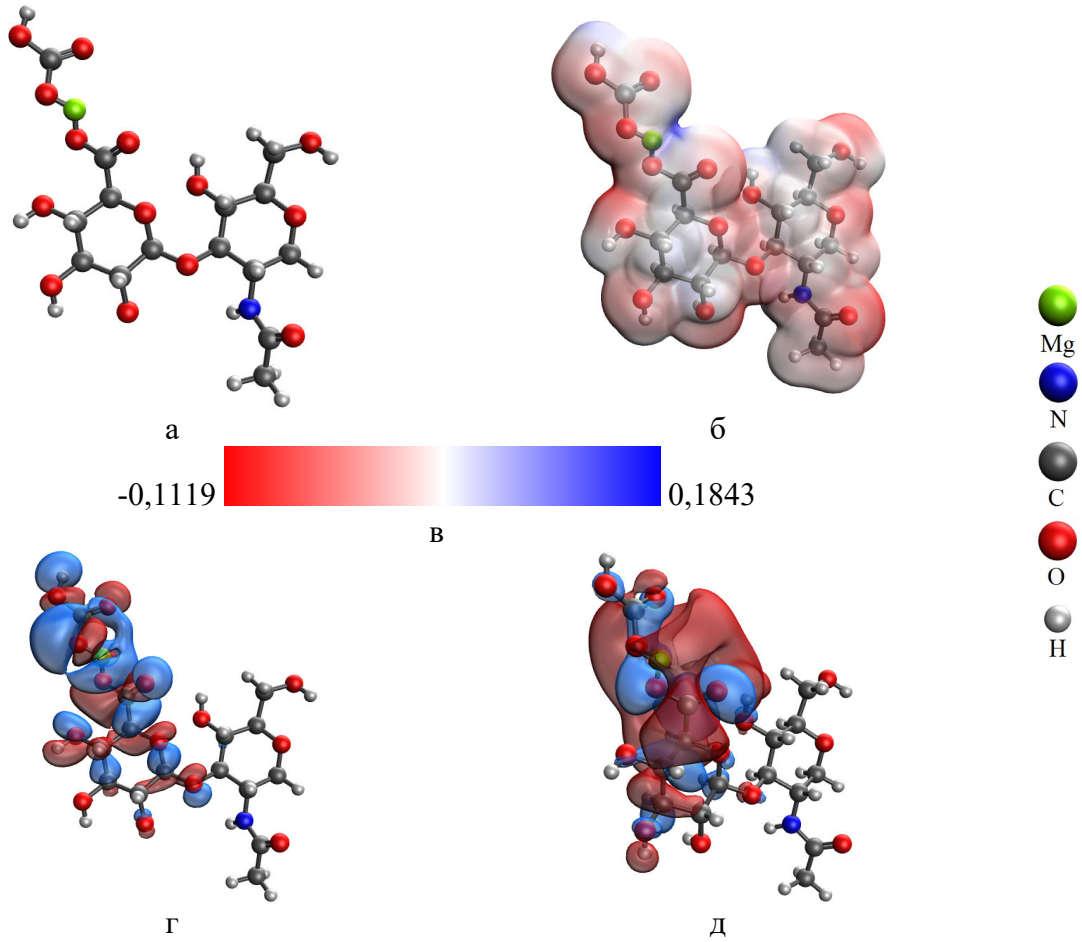


Рис. 1. Результаты моделирования взаимодействия молекул гиалуроновой кислоты и карбоната магния через карбоксильную группу, присоединённую к C_6 остатка глюкуроновой кислоты в гиалуроновой кислоте: а – модель молекулярного комплекса; б – распределение электронной плотности; в – градиент распределения электронной плотности; г – высшая заселённая молекулярная орбиталь; д – низшая свободная молекулярная орбиталь.

Образец, полученный с использованием оптимальных параметров, исследовали методом рентгенофазового анализа. Полученная дифрактограмма представлена на рис. 2. Анализ полученной дифрактограммы показал, что в образце присутствуют карбонат магния безводный, карбонат магния в виде кристаллогидрата $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, минерала «Артинита» $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$ и оксид магния MgO. Важно отметить, что карбонат магния безводный $MgCO_3$ имеет тригональную кристаллическую решетку с пространственной группой $R\bar{3}c$; $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ – моноклинную кристаллическую решетку с пространственной группой $P2_1/c$, минерал «Артинита» $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$ – моноклинную кристаллическую решетку с пространственной группой $C2/m$, оксид магния MgO – кубическую кристаллическую решетку с пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

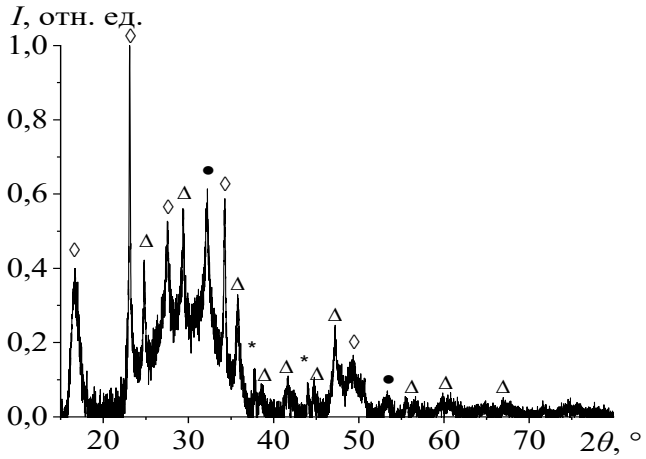
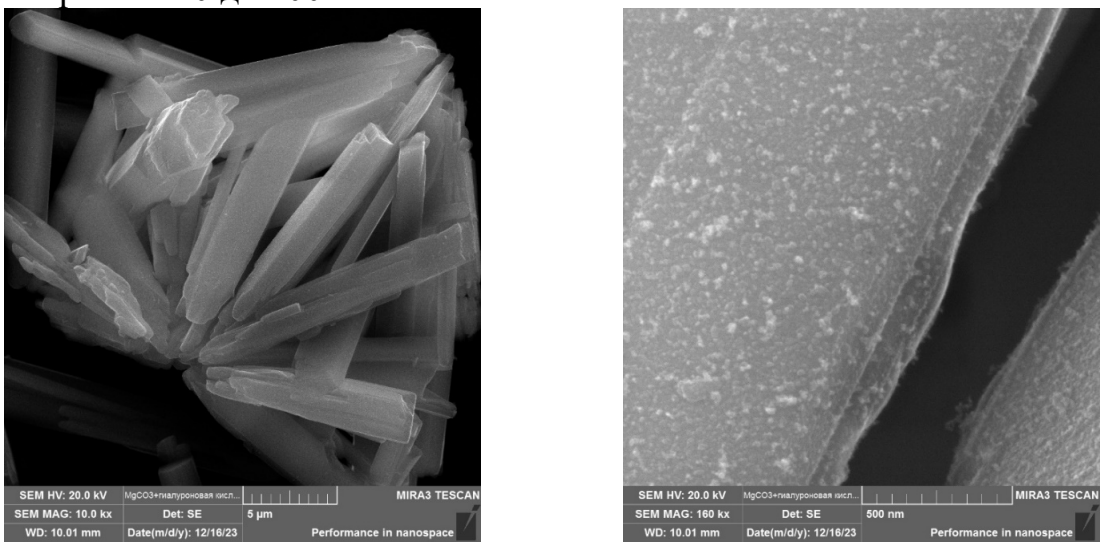


Рис. 2. Дифрактограмма образца наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой: ● – $MgCO_3$; ◊ – $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$; Δ – $MgCO_3 \cdot 5H_2O$; * – MgO.

На следующем этапе полученный образец исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные изображения с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) представлены на рис. 3. Анализ рис. 3 показал, что образец состоит из стержнеобразных частиц длиной от 5 до 10 мкм, состоящих из наночастиц диаметром от 20 до 100 нм.



а б

Рис. 3. СЭМ-микрофотографии образца наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой: а – увеличение в 20 000 раз; б – увеличение в 160 000 раз.

В результате исследования наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой методом ИК-спектроскопии получены ИК-спектры, представленные на рис. 4.

Анализ ИК-спектра наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой (см. Таблицу 2), показал, что

в области от 600 до 1400 см$^{-1}$ наблюдается присутствие полос деформационных внеплоскостных колебаний связей: участок на 635 см$^{-1}$ соответствует $O-H$ группе. Участок на 851 см$^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям аминогруппы NH, область от 982 до 1102 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям CH_3 группы, участок на 1361 см$^{-1}$ – деформационным плоскостным колебаниям гидроксильной группы $O-H$.

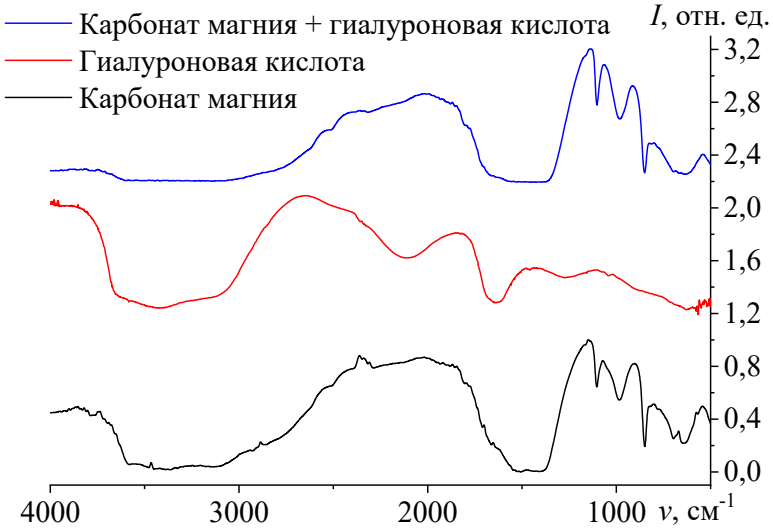


Рис. 4. ИК спектр наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой.

Анализ ИК-спектра гиалуроновой кислоты показал, что в области от 2800 см$^{-1}$ до 3600 см$^{-1}$ наблюдается присутствие полос валентных колебаний связей: область от 3180 до 3551 см$^{-1}$ соответствует ионизированной аминогруппы – NH_2^+, 3022 см$^{-1}$ – CH. Также присутствует полоса на 2879 см$^{-1}$, соответствующая колебаниями связи – CH_3.

В области от 1000 см$^{-1}$ до 2125 см$^{-1}$ присутствуют полосы валентных и деформационные колебаний связей в диапазоне от 1018 до 1462 см$^{-1}$ колебаниям связи характерные для заряженной группы $-OH^-$, в диапазоне от 1629 до 1502 см$^{-1}$ характерные для ионизированной аминогруппы – NH_2^+, в диапазоне от 1641 до 1880 см$^{-1}$, соответствующие – $C-OO^-$, также присутствует полоса колебаний в диапазоне от 2100 до 2145 см$^{-1}$ характерная для ионизированной аминогруппы – NH_2^+.

На участке от 400 см$^{-1}$ до 950 см$^{-1}$ наблюдается колебания деформационных связей на 640 см$^{-1}$ и 671 см$^{-1}$, характерные для заряженной группы – $O-H$, 808 см$^{-1}$, 927 см$^{-1}$ характерные для – CH_3. Анализ ИК-спектра наноразмерного карбоната магния, показал, что в области от 2200 до 3000 см$^{-1}$ наблюдается наличие полос, характерных для валентных колебаний групп NH_3^+, NH_2^+, NH^+ (2291 см$^{-1}$) и группы $C-H$ (2895-2930 см$^{-1}$), наличие которых обусловлено остаточным присутствием

карбоната аммония и ацетата магния по завершению процесса декантации наноразмерного карбоната магния. В области от 1400 до 1900 $см^{-1}$ наблюдается наличие полосы, характерной для деформационных плоскостных колебаний группы $O-H$ (1414 $см^{-1}$). Наблюдается наличие полосы, характерной для группы $C-C$ (1529 $см^{-1}$) и полос, характерных для валентных колебаний группы $C=O$ (1661-1896 $см^{-1}$). В области от 400 до 1200 $см^{-1}$ наблюдается наличие полос, характерных для деформационных внеплоскостных колебаний $O-H$ группы (481-697 $см^{-1}$), деформационных колебаний CH_3 группы (848-1104 $см^{-1}$), что обусловлено остаточным присутствием ацетата магния по завершению процесса декантации наноразмерного карбоната магния.

Таблица 2. Расшифровка ИК-спектров наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой.

Наноразмерный карбонат магния, стабилизированный гиалуроновой кислотой		Гиалуроновая кислота		Наноразмерный карбонат магния	
Частота, $см^{-1}$	Связь	Частота, $см^{-1}$	Связь	Частота, $см^{-1}$	Связь
635	$\delta\ (O-H)$	640	$\delta\ (O-H)$	481	$\delta\ (O-H)$
851	$\delta\ (NH)$	671	$\delta\ (O-H)$	570	$\delta\ (O-H)$
982	$\delta\ (CH_3)$	808	$\delta\ (CH_3)$	648	$\delta\ (O-H)$
1102	$\delta\ (CH_3)$	927	$\delta\ (CH_3)$	697	$\delta\ (O-H)$
1361	$\delta\ (O-H)$	1018	$\delta\ (O-H)$	848	$\delta\ (CH_3)$
		1462	$\delta\ (O-H)$	982	$\delta\ (CH_3)$
		1502	$\delta\ (NH_2^+)$	1104	$\delta\ (CH_3)$
		1629	$\delta\ (NH_2^+)$	1414	$\delta\ (O-H)$
		1641	$\delta\ (C-OO^-)$	1529	$(C-C)$
		1880	$\delta\ (C-OO^-)$	1661	$\nu\ (C=O)$
		2100	$\delta\ (NH_2^+)$	1711	$\nu\ (C=O)$
		2145	$\delta\ (NH_2^+)$	1804	$\nu\ (C=O)$
		2879	$\nu\ (-CH_3)$	1856	$\nu\ (C=O)$
		3022	$\nu\ (-CH)$	1896	$\nu\ (C=O)$
		3180	$\nu\ (-NH_2^+)$	2291	$\nu\ (NH_3^+, NH_2^+, NH^+)$
		3551	$\nu\ (-NH_2^+)$	2895	$\nu\ (C-H)$
				2930	$\nu\ (C-H)$

В результате установлено, что в спектре наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой в области от 1300 до 1400 $см^{-1}$ наблюдается значительное падение интенсивности полос, характеризующих деформационные плоскостные колебания $O-H$ группы.

Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие наноразмерного карбоната магния с гиалуроновой кислотой происходит с гидроксильной группой, что согласуется с результатами квантово-химического моделирования.

4. Заключение

В результате данной работы проведён синтез наноразмерного карбоната магния, стабилизированного гиалуроновой кислотой. С помощью квантово-химического моделирование определено, что взаимодействие гиалуроновой кислоты с карбонатом магния является энергетически выгодным и химически стабильным, а оптимальным является взаимодействие через карбоксильную группу, присоединённую к C_6 остатка глюкуроновой кислоты. Также с помощью методов порошковой дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии определены фазовый состав и микроструктура полученных частиц. В результате ИК-спектроскопии расшифрованы ИК-спектры и определено, что взаимодействие частиц карбоната магния с гиалуроновой кислотой происходит через $O-H$ группу гиалуроновой кислоты.

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).

Библиографический список:

1. **Попков, А.В.** Биосовместимые импланты в тавматологии и ортопедии (обзор литературы) / А.В. Попков // Гений ортопедии. – 2014. – №. 3. – С. 94-99.
2. **Cieza, A.** Global estimates of the need for rehabilitation based on the Global Burden of Disease study 2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019 / A. Cieza, K. Causey, K. Kamenov et al. // The Lancet. – 2020. – V. 396. – I. 10267. – P. 2006-2017. DOI: 10.1016/S0140-6736(20)32340-0.
3. **Кирилова, И.А.** Новые виды материалов для костной пластики в свете современных представлений о костных трансплантатах / И.А. Кирилова, Н.Г. Фомичев, В.Т. Подорожная, В. И. Трубников // Хирургия позвоночника. – 2007 – №. 2. – С. 66-70. DOI: 10.14531/ss2007.2.66-70.
4. **Glasdam, S.-M.** The importance of magnesium in the human body: a systematic literature review / S.-M. Glasdam, S. Glasdam, G.H. Peters // Advances in Clinical Chemistry; ed. by G.S. Makowski. – 2016. – V. 73. – Ch. 6. – P. 169-193. DOI: 10.1016/bs.acc.2015.10.002.
5. **Марушко, Ю.В.** Роль магния в организме человека и влияние сниженного содержания магния на качество жизни детей с гастроэзофагеальной рефлюксной болезнью / Ю.В. Марушко, А.О. Асонов, Т.В. Гищак // Современная педиатрия. – 2019. – №. 1. – С. 124-130. DOI: 10.15574/SP.2019.97.124.
6. **Seo, J.W.** Magnesium metabolism / J.W. Seo, T.J. Park // Electrolytes & Blood Pressure. – 2008. – V. 6. – I. 2. – P. 86-95. DOI: 10.5049/EBP.2008.6.2.86.
7. **Гизингер, О.А.** Роль магния в процессах жизнеобеспечения организма: диагностика дефицита магния и его дотация с использованием минеральных комплексов / О.А. Гизингер, В.А. Дадали // Терапевт. – 2021. – №. 8. – С. 32-36. DOI: 10.33920/MED-12-2108-03.
8. **Zoroddu, M.A.** The essential metals for humans: a brief overview / M.A. Zoroddu J. Aaseth, G. Crisponi et al. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2019. – V. 195. – P. 120-129. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.03.013.
9. **Bommala, V.K.** Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review / V.K. Bommala, M.G. Krishna, C.T. Rao // Journal of Magnesium and Alloys. – 2019. – V. 7. – I. 1. – P. 72-79. DOI: 10.1016/j.jma.2018.11.001.
10. **Ångström, S.F.** Mesoporous magnesium carbonate: Synthesis, characterization and biocompatibility / S.F. Ångström // Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and

Technology: Ph. D. Dissertation. – Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2016. – 75 p.
11. **Передерин, Ю.В.** Основные технологии получения оксида магния из серпентинита / Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева, Д.В. Краснощекова // Ползуновский вестник. – 2019. – №. 2. – С. 123-127. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.024.
12. **Холявка, М.Г.** Гиалуроновая кислота как стабилизирующий агент для ферментного препарата на основе бромелина / М.Г. Холявка, С.М. Панкова, В.Г. Артюхов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2020. – № 4. – С. 91-95**.**
13. **Савоськин, О.** Характеристика различных методов получения гиалуроновой кислоты / О. Савоськин, Е. Семенова, Е. Рашевская и др. // Научное обозрение. Биологические науки. – 2017. – №. 2. – С. 125-135.
14. **Abatangelo, G.** Hyaluronic acid: redefining its role / G. Abatangelo, V. Vindigni, G. Avruscio et al. // Cells. – 2020. – V. 9. – I. 7. – Art. № 1743. – 19 p. DOI: 10.3390/cells9071743
15. **Papakonstantinou, E.** Hyaluronic acid: A key molecule in skin aging / E. Papakonstantinou, M. Roth, G. Karakiulakis // Dermato-Endocrinology. – 2012. – V. 4. – I. 3. – P. 253-258. DOI: 10.4161/derm.21923.
16. **Орехова, Л.Ю.** Применение гиалуроновой кислоты в комплексном лечении заболеваний пародонта / Л.Ю. Орехова, Е.С. Лобода, Н.А. Яманидзе, А.Р. Галеева // Пародонтология. – 2018. – Т. 23. – № 3. – С. 25-30. DOI: 10.25636/PMP.1.2018.3.4.
17. IQmol Molecular Viewer. – Режим доступа: http://www.iqmol.org/. – 12.06.2024.
18. Q-Chem 6.1 User's Manual. – Режим доступа: https://manual.q-chem.com/latest/. – 12.06.2024.
19. **Сулиз, К.В.** Структурно-фазовые состояния наночастиц CoMoFeNiCu, полученных совместным электрическим взрывом проволочек / К.В. Сулиз, Н.Ю. Сдобняков, А.В. Первиков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 861-868. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.861.
20. **Blinova, A.A.** Synthesis and characterization of calcium silicate nanoparticles stabilized with amino acids / A.A. Blinova, A.A. Karamirzoev, A.R. Guseynova et al. // Micromachines. – 2023. – V. 14. – I. 2. – Art. № 245. – 12 p. DOI: 10.3390/mi14020245.
21. **Алемасова, Н.В.** Оксид графита: особенности исследования материала физическими методами / Н.В. Алемасова, Д.И. Бугорская, В.В. Бурховецкий и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 8-16. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.008.
22. **Блинов, А.В.** Компьютерное квантово-химическое моделирование взаимодействия наночастиц селена с четвертичными аммониевыми соединениями / А.В. Блинов, М.А. Пирогов, А.А. Гвозденко и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 357-366. – DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.357.

References:

1. Popkov A.V. Biosovmestimyk implanty v tavmatologii i ortopedii (obzor literatury) [Biocompatible implants in traumatology and orthopaedics (A review of literature)], *Genii ortopedii [The genius of orthopedics]*, 2014, no. 3, pp. 94-99.
2. Cieza A., Causey K., Kamenov K. et al. Global estimates of the need for rehabilitation based on the Global Burden of Disease study 2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019, *The Lancet*, 2020, vol. 396, issue 10267, pp. 2006-2017. DOI: 10.1016/S0140-6736(20)32340-0.
3. Kirilova I.A., Fomichev N.G., Podorozhnaya V.T., Trubnikov V.I. Novye vidy materialov dlya kostnoj plastiki v svete sovremennykh predstavlenij o kostnykh transplantatakh [New materials for bone grafting in view of current concepts], *Khirurgiya Pozvonochnika [Russian Journal of Spine Surgery]*, 2007, no. 2, pp. 66-70. DOI: 10.14531/ss2007.2.66-70. (In Russian).
4. Glasdam S.-M., Glasdam S., Peters G.H. The importance of magnesium in the human body: a systematic literature review, *Advances in Clinical Chemistry*, ed. by G.S. Makowski, 2016, vol. 73, chapter 6, pp. 169-193. DOI: 10.1016/bs.acc.2015.10.002.
5. Marushko Yu.V., Asonov A.O., Hyschak T.V. Rol' magniya v organizme cheloveka i vliyanie snizhennogo soderzhaniya magniya na kachestvo zhizni detej s gastroezofageal'noj reflyuksnoj bolezn'yu [The role of magnesium in humans and the effect of reduced magnesium on the quality of life of children with gastro-esophageal reflux disease], *Sovremennaya Pediatriya* [Modern Pediatrics], 2019, no. 1, pp. 124-130, DOI: 10.15574/SP.2019.97.124. (In Russian).
6. Seo J.W., Park T.J. Magnesium metabolism, *Electrolytes & Blood Pressure*, 2008, vol. 6, issue 2, pp. 86-95. DOI: 10.5049/EBP.2008.6.2.86.
7. Gizinger O.A, Dadali V.A. Rol' magniya v protsessakh zhizneobespecheniya organizma: diagnostika defitsita magniya i ego dotatsiya s ispol'zovaniem mineral'nykh kompleksov [The role of magnesium in the life support

of the body: diagnosis of magnesium deficiency and its supplement with mineral complexes], Terapevt (Therapist), 2021, no. 8, pp. 32-36, DOI: 10.33920/MED-12-2108-03.
8. Zoroddu M.A., Aaseth J., Crisponi G. et al. The essential metals for humans: a brief overview, Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, vol. 195, pp. 120-129, DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.03.013.
9. Bommala V.K., Krishna M.G., Rao C.T. Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, vol. 7, issue 1, pp. 72-79, DOI: 10.1016/j.jma.2018.11.001.
10. Ångström S.F. Mesoporous magnesium carbonate: Synthesis, characterization and biocompatibility, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, Ph. D. Dissertation. Uppsala, Acta Universitatis Upsaliensis, 2016, 75 p.
11. Perederin Yu.V., Usol'tseva I.O., Krasnoshchekova D.V. Osnovnye tekhnologii polucheniya oksida magniya iz serpentinita [Basic technologies for obtaining magnesium oxide from serpentinite], *Polzunovskiy Vestnik* [*Polzunovsky bulletin*], 2019, no. 2, pp. 123-127. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.024. (In Russian).
12. Holyavka M.G., Pankova S.M., Artyukhov V.G. [Hyaluronic acid as a stabilizing agent for bromelain-based enzyme preparation], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya [Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy]*, 2020, no. 4, pp. 91-95**.** (In Russian).
13. Savos'kin O., Semenova E., Rashevskaya E. et al. Kharakteristika razlichnykh metodov polucheniya gialuronovoj kisloty [A description of different methods used to obtain hyaluronic acid], *Nauchnoe obozrenie. Biologicheskie nauki [Scientific Review. Biological sciences]*, 2017, no. 2, pp. 125-135. (In Russian).
14. Abatangelo G., Vindigni V., Avruscio G. et al. Hyaluronic acid: redefining its role, *Cells*, 2020, vol. 9, issue 7, art. № 1743, 19 p. DOI: 10.3390/cells9071743.
15. Papakonstantinou E., Roth M., Karakiulakis G. Hyaluronic acid: a key molecule in skin aging, *Dermato-Endocrinology*, 2012, vol. 4, issue 3, pp. 253-258. DOI: 10.4161/derm.21923.
16. Orekhova L.Yu., Loboda E.S., Yamanidze N.A., Galeeva A.R. Primenenie gialuronovoj kisloty v kompleksnom lechenii zabolevanij parodonta [The use (application) of hyaluronic acid in complex treatment of periodontal diseases], *Periodontology [Parodontologiya]*, 2018, vol. 24, no. 3, pp. 25-30. DOI: 10.25636/PMP.1.2018.3.4. (In Russian).
17. IQmol Molecular Viewer. Available at: www.url: http://www.iqmol.org/ (accessed 12.06.2024).
18. Q-Chem 6.1 User's Manual. Available at:https://manual.q-chem.com/latest/ (accessed 12.06.2024).
19. Suliz K.V., Sdobnyakov N.Yu, Pervikov A.V. Strukturno-fazovye sostoyaniya nanochastits CoMoFeNiCu, poluchennykh sovmestnym elektricheskim vzryvom provolochek [Structural-phase states of the multicomponent alloy nanoparticles CoMoFeNiCu produce by of joint exploding wires], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 861-868, DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.861.
20. Blinova A.A., Karamirzoev A.A., Guseynova A.R. et al. Synthesis and characterization of calcium silicate nanoparticles stabilized with amino acids, *Micromachines*, 2023, vol. 14, issue 2, art. no. 245, 12 p. DOI: 10.3390/mi14020245.
21. Alemasova N.V., Bugorskaya D.I., Burkhovetskii V.V. et al. Oksid grafita: osobennosti issledovaniya materiala fizicheskimi metodami [Graphite oxide: peculiarities of investigation of this material by physical methods], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 8-16, DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.008.
22. Blinov A.V., Pirogov M.A., Gvozdenko A.A. et al. Komp'yuternoe kvantovo-khimicheskoe modelirovanie vzaimodejstviya nanochastits selena s chetvertichnymi ammonievymi soedineniyami [Computer quantum-chemical modeling of the interaction of selenium nanoparticles with quaternary ammonium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 357-366, DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.357.

Original paper

Synthesis and investigation of nanoscale magnesium carbonate stabilized with hyaluronic acid

A.V. Blinov, M.A. Pirogov, M.A. Yasnaya, A.A. Askerova, I.M. Shevchenko, S.V. Artyushin
North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.746

Abstract: As part of this work, the synthesis and study of nanoscale magnesium carbonate stabilized with hyaluronic acid was carried out. At the first stage, quantum chemical simulation of the interaction of magnesium carbonate nanoparticles with hyaluronic acid was carried out, as a result of which it was

found that the addition of hyaluronic acid forms an energetically advantageous and chemically stable interaction. The most energetically advantageous (ΔE = 462,410 kcal/mol) and chemically stable (n = 0,091 eV) is the interaction through a carboxyl group attached to C_6 of the glucuronic acid residue. The synthesis was carried out by mixing solutions of magnesium acetate and hyaluronic acid, adding a solution of ammonium carbonate drop by drop at a rate of 30 ml per minute, stirring for 10 minutes at 700-1000 rpm. Further, the obtained samples were centrifuged for 5 minutes at 3000 rpm in a five-fold repeat and dried at 110°C for 8 hours. The powders were examined by powder diffractometry, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. As a result of X-ray phase analysis, the phase composition of the obtained sample was determined: anhydrous magnesium carbonate, magnesium carbonate crystallohydrate, the mineral «Artinite». Scanning electron microscopy showed that the sample consists of rod-shaped particles with a length of 5 to 10 microns, consisting of nanoparticles with a diameter of 20 to 100 nm. The analysis of the infrared spectra of nanoscale magnesium carbonate stabilized with hyaluronic acid, hyaluronic acid and nanoscale magnesium carbonate without using a stabilizer showed that deformation plane oscillations of the *O-H* group are observed in the infrared spectrum of nanoscale magnesium carbonate stabilized with hyaluronic acid in the range from 1300 to 1400 cm^{-1}, which allows us to conclude that the interaction of nanosized magnesium carbonate with hyaluronic acid occurs through the hydroxyl group.
Keywords: nanoscale magnesium carbonate, hyaluronic acid, powder diffractometry, scanning electron microscopy, IR spectroscopy.

Блинов Андрей Владимирович – к.т.н., доцент, доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Пирогов Максим Александрович – лаборант научно-исследовательской лаборатории керамики и технохимии научно-лабораторного комплекса «Чистые зоны» физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Ясная Мария Анатольевна – к.х.н., доцент, доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Аскерова Алина Салмановна – студент 3 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Шевченко Ирина Михайловна – к.т.н., доцент, доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Артюшин Сергей Викторович – студент 3 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Andrey V. Blinov – Ph. D., Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasian Federal University
Maxim A. Pirogov – Laboratory Assistant, Research Laboratory of Ceramics and Technochemistry of the Clean Zones Scientific Laboratory Complex, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Maria A. Yasnaya – Ph. D., Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasian Federal University
Alina S. Askerova – 3rd year student of the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Irina M. Shevchenko – Ph. D., Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasian Federal University
Sergey V. Artyushin – 3rd year student of the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 29.07.2024; после рецензирования/revised: 27.08.2024; принята/accepted 01.09.2024.

УДК 661.691 + 620.3 *Оригинальная статья*

Разработка и оптимизация методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой

А.А. Блинова, А.А. Гвозденко, З.А. Рехман, А.В. Блинов, М.А. Тараванов, Е.Д. Назаретова

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
agvozdenko@ncfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.758

Аннотация: В результате проведенной работы разработана и оптимизирована методика синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. В качестве селенсодержащего прекурсора использовали селенистую кислоту, в качестве восстановителя – аскорбиновую кислоту, в качестве стабилизатора – метилцеллюлозу. Для оптимизации методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, проводили многофакторный эксперимент. Установлено, что для синтеза наночастиц селена с наименьшим средним гидродинамическим радиусом молярная концентрация селенистой кислоты в растворе должна находиться в диапазоне от 0,0036 до 0,1033 моль/л, масса метилцеллюлозы – от 3,0 до 3,985 г, молярная концентрация аскорбиновой кислоты – от 1,52 до 2,12 моль/л. Показано, что *pH* среды, заряд и концентрация ионов натрия и бария не влияют на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, однако при воздействии ионов железа радиус увеличивается со 150 до 270 нм. Установлено, что увеличение концентрации и заряда анионов оказывает значительное влияние на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. При увеличении концентрации ионов хлора с 0,1 до 1 моль/л увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц происходило с 143 до 156 нм, при увеличении концентрации сульфат ионов с 0,1 до 1 моль/л увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц – с 165 до 6129 нм, при увеличении концентрации фосфат ионов с 0,1 до 1 моль/л увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц – с 149 до 17000 нм.

Ключевые слова: селен, наночастицы, метилцеллюлоза, средний гидродинамический радиус, оптимизация.

1. Введение

Селен является эссенциальным микроэлементом, который необходим для жизнедеятельности живых организмов [1, 2]. Он играет важную роль в укреплении иммунной системы, участвует в образовании гормонов щитовидной железы, проявляет антиоксидантные свойства [3-5].

В наноразмерной форме селен обладает высокой биологической активностью, биодоступностью и низкой токсичностью. Благодаря этим свойствам наночастицы селена находят свое применение в различных отраслях науки и техники, в частности, в сельскохозяйственной, медицинской, парфюмерно-косметической [6, 7]. Использование наночастиц селена в удобрениях обусловлено низкой токсичностью и пролонгированным действием по сравнению с ионной формой, что обеспечивает повышение поглощения минеральных веществ, углеводного

© А.А. Блинова, А.А. Гвозденко, З.А. Рехман, А.В. Блинов, М.А. Тараванов, Е.Д. Назаретова, 2024

обмена, фотосинтеза и дыхания клеток растений [8]. Наноразмерные формы селена способны улучшать клеточную функцию кожи, ускоряя ее регенерацию, повышают выработку коллагена, и минимизируют фотоповреждения от солнца [9]. В медицине наночастицы селена применяются в качестве биологически активных добавок, контрастных агентов для флуоресцентной томографии [10, 11]. Кроме того, наночастицы селена могут быть применены для создания тераностических систем, которые объединяют диагностические и терапевтические функции [12].

Стоит отметить, что для применения в промышленности наночастицы селена необходимо стабилизировать для повышения их агрегативной и коллоидной стабильности. В связи с этим актуальной задачей является оптимизация методики синтеза наночастиц селена, которая включает подбор стабилизатора и определение его влияния на свойства наночастиц. Таким образом, целью данной работы является разработка и оптимизация методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой.

2. Экспериментальная часть

Синтез наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, проводили по следующей методике: навески селенистой кислоты и метилцеллюлозы растворяли в 10 $см^3$ дистилированной воды и перемешивали на магнитной мешалке при 500 об/мин в течение 5 минут. В другой колбе навеску аскорбиновой кислоты растворяли в 5 $см^3$ дистилированной воды и перемешивали на магнитной мешалке при 500 об/мин в течение 5 минут. Полученный раствор аскорбиновой кислоты добавляли в растворы селенистой кислоты и метилцеллюлозы и перемешивали образец на магнитной мешалке при 500 об/мин в течение 10 минут.

Для оптимизации методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, проводили многофакторный эксперимент, который включал в себя 3 входных параметра. В качестве входных параметров рассматривали массу селенистой кислоты, массу метилцеллюлозы, массу аскорбиновой кислоты. В качестве выходного параметра выступал средний гидродинамический радиус R наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. Для проведения многофакторного эксперимента варьировали входные параметры согласно Таблицы 1.

Измерение среднего гидродинамического радиуса проводили методом динамического рассеяния света на установке «Photocor-Complex» (ООО «Антек-97», Россия). Компьютерную обработку полученных данных

осуществляли с использованием компьютерного программного обеспечения DynaLS [13, 14].

Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием программы Statistica 12.0 [15] и пакета прикладных программ Statistica Neural Networks [16].

Таблица 1. Уровни варьирования входных параметров для проведения многофакторного эксперимента.

Название параметра	Уровни варьирования переменных		
Масса селенистой кислоты, г	0,0071	0,0570	0,4560
Масса метилцеллюлозы, г	0,0620	0,4960	3,9850
Масса аскорбиновой кислоты, г	0,0870	0,6990	5,5920

3. Обсуждение результатов

На первом этапе исследований проводили оптимизацию методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. Полученные в результате обработки экспериментальных данных поверхности отклика представлены на рис. 1-3.

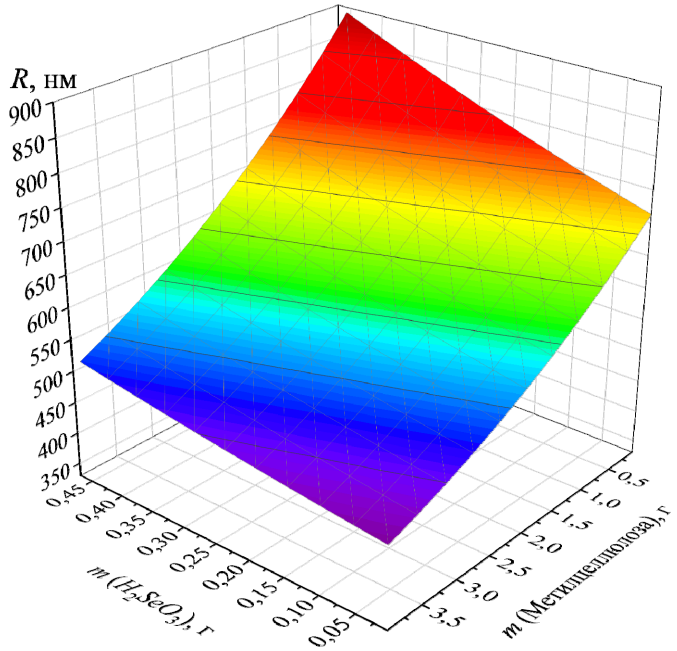


Рис. 1. Поверхность отклика среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена от массы селенистой кислоты и массы метилцеллюлозы.

Анализ рис. 1-3 показал, что на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, оказывают значительное влияние все входные параметры (масса селенистой кислоты, масса метилцеллюлозы, масса аскорбиновой кислоты). Установлено, что оптимальными параметрами синтеза наночастиц селена, при которых наблюдается наименьший средний гидродинамический радиус, являются:

– масса селенистой кислоты от 0,0071 до 0,2 г, что соответствует молярной концентрации селенистой кислоты в растворе от 0,0036 до 0,1033 моль/л;

– масса метилцеллюлозы от 3,0 до 3,985 г;

– масса аскорбиновой кислоты от 4,5 до 5,592 г, что соответствует молярной концентрации аскорбиновой кислоты в растворе от 1,52 до 2,12 моль/л.

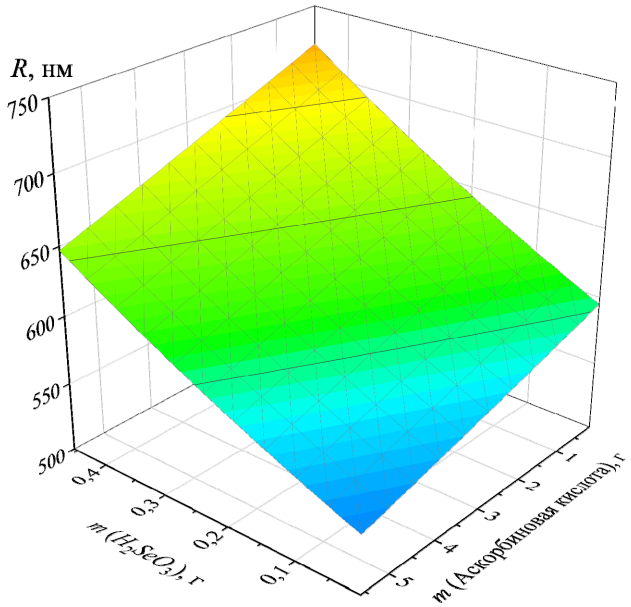


Рис. 2. Поверхность отклика среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена от массы селенистой кислоты и массы аскорбиновой кислоты.

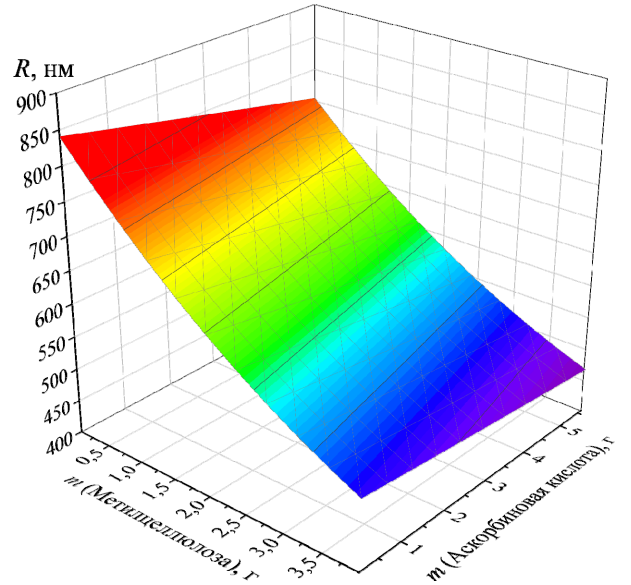


Рис. 3. Поверхность отклика среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена от массы метилцеллюлозы и массы аскорбиновой кислоты.

На следующем этапе исследовали влияние *pH* и ионной силы раствора на средний гидродинамический радиус наночастиц селена,

стабилизированных метилцеллюлозой. Полученные зависимости представлены на рис. 4-6.

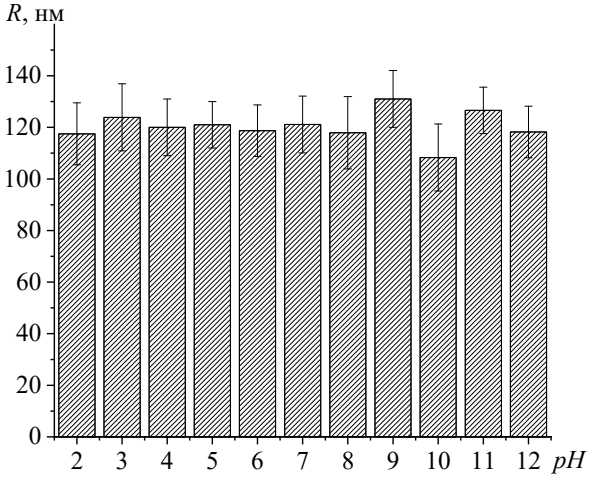


Рис. 4. Зависимость среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена от *pH* среды.

Анализ рис. 4 показал, что *pH* среды незначительно влияет на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. Средний гидродинамический радиус находится в диапазоне значений от 108 до 126 нм.

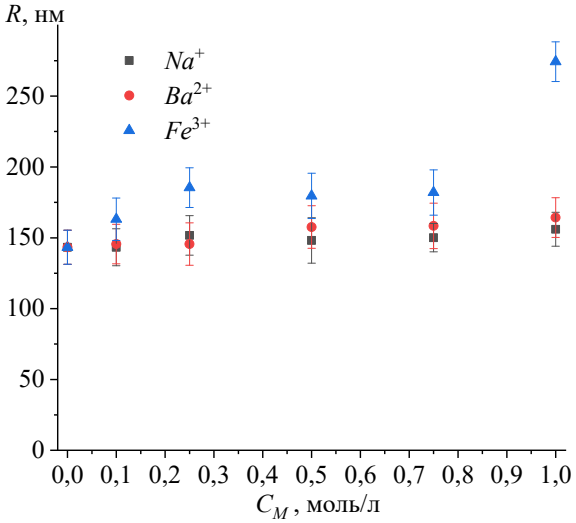


Рис. 5. Зависимость среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена от конентрации и заряда катионов.

Анализ рис. 5 и 6 показал, что заряд и концентрация катионов не оказывают влияние на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, однако при воздействии ионов железа радиус увеличивается со 150 до 270 нм.

Увеличение концентрации и заряда анионов оказывает значительное влияние на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. При увеличении концентрации Cl^- с 0,1 до 1 моль/л увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц

происходило с 143 до 156 нм, при увеличении концентрации SO_4^{2-} с 0,1 до 1 моль/л увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц – с 165 до 6129 нм, при увеличении концентрации PO_4^{3-} с 0,1 до 1 моль/л увеличение среднего гидродинамического радиуса частиц – с 149 до 17000 нм. Полученные данные согласуются с правилом Шульце-Гарди [17]. Увеличение концентрации и заряда анионов вызывает коагуляцию наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. При этом увеличение концентрации и заряда катионов не оказывает значительного влияния на размер частиц.

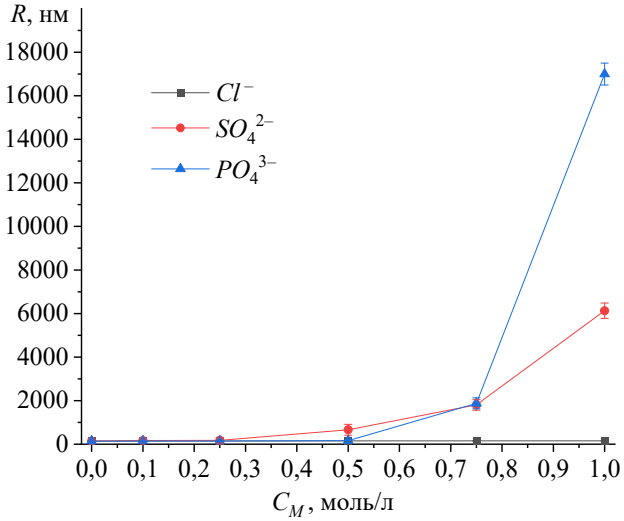


Рис. 6. Зависимость среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена от концентрации и заряда анионов.

4. Заключение

В результате проведенной работы разработана и оптимизирована методика синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой. Установлено, что для синтеза наночастиц селена с наименьшим средним гидродинамическим радиусом частиц молярная концентрация селенистой кислоты в растворе должна находиться в диапазоне от 0,0036 до 0,1033 моль/л, масса метилцеллюлозы – от 3,0 до 3,985 г, молярная концентрация аскорбиновой кислоты – от 1,52 до 2,12 моль/л. Показано, что *pH* среды, заряд и концентрация положительно заряженных ионов незначительно влияют на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой, однако увеличение концентрации и заряда анионов оказывает значительное влияние на средний гидродинамический радиус наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-16-00120, https://rscf.ru/project/23-16-00120/).

Библиографический список:

1. **Бурцева, Т.И.** Селен: эссенциальный микроэлемент (обзор) / Т.И. Бурцева, О.И. Бурлуцкая // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 2 (52-2). – С. 7-9.
2. **Ахмеджанова, З.И.** Макро-и микроэлементы в жизнедеятельности организма и их взаимосвязь с иммунной системой (обзор литературы) / З.И. Ахмеджанова, Г.К. Жиемуратова, Е.А. Данилова, Д.А. Каримов // Журнал теоретической и клинической медицины. – 2020. – № 1. – С. 16-21.
3. **Салимадзе, Э.А.О.** Селен и его биологическая роль в живых организмах / Э.А.О. Салимадзе, О.В. Кашарная, Т.С. Ермилова, М.А. Самбурова // Тенденции развития науки и образования. – 2021. – № 80-3. – С. 39-45. DOI: 10.18411/trnio-12-2021-120.
4. **Варламова, Е.Г.** Уникальность природы микроэлемента селена и его ключевые функции / Е.Г. Варламова, В.Н. Мальцева // Биофизика. – 2019. – № 4. – С. 646-660. DOI: 10.1134/S0006302919040021.
5. **Burk, R.F.** Regulation of selenium metabolism and transport / R.F. Burk, K.E. Hill // Annual Review of Nutrition. – 2015. – V. 35. – P. 109-134. DOI: 10.1146/annurev-nutr-071714-034250.
6. **Скоринова, К.Д.** Перспектива создания лекарственных препаратов на основе наночастиц селена (обзор) / К.Д. Скоринова, В.В. Кузьменко, А.И. Василенко // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2020. – Т. 9. – № 2. – С. 33-44.
7. **Шурыгина, И.А.** Нанокомпозиты селена-перспективы применения в онкологии / И.А. Шурыгина, М.Г. Шурыгин // Вестник новых медицинских технологий. – 2020. – Т. 27. – № 1. – С. 81-86. DOI: 10.24411/1609-2163-2020-16517
8. **Егоров, Н.П.** Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий / Н.П. Егоров, О.Д. Шафронов, Д.Н. Егоров, Е.В. Сулейманов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – №. 6. – С. 94-99.
9. **Геляхов, И.М.** Создание и исследование космецевтического средства с биологически активными композициями наноселена / И.М. Геляхов, Д.В. Компанцев, И.М. Привалов, Э.Ф. Степанова // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 5. – Ст. № 73. – 8 с.
10. **Perumal, S.** Selenium nanoparticle synthesis from endangered medicinal herb (Enicostema axillare) / S. Perumal, M.V.G. Samy, D. Subramanian // Bioprocess and Biosystems Engineering. – 2021. – V. 44. – I. 9. – P. 1853-1863. DOI:10.1007/s00449-021-02565-z.
11. **Кушнир, С.Е.** Процессы самоорганизации микро-и наночастиц в феррожидкостях / С.Е. Кушнир, П.Е. Казин, Л.А. Трусов, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – Вып. 6. – С. 560-570. DOI: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004250.
12. **Kipper, A.I**. Synthesis and properties of organo-inorganic composites based on daunomycin, polyvinylpyrrolidone, and selenium nanoparticles / A.I. Kipper, L.N. Borovikova, I.V. Yakovlev, O.A. Pisarev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – I. 1. – P. 121-126. DOI: 10.1134/S1070427218010196.
13. **Кравцов, А.А.** Исследование люминесценции YAG: Ce, допированного наночастицами серебра / А.А. Кравцов, И.С. Чикулина, Д.С. Вакалов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 220-227. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.220.
14. **Ясная, М.А.** Определение оптимальных режимов измерения размера коллоидных частиц методами фотонно-корреляционной и акустической спектроскопии / М.А. Ясная, А.В. Блинов, А.А. Блинова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 232-242. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.232.
15. STATISTICA 12.0. – Режим доступа: https://statistica.software.informer.com/12.0/. – 02.08.2024.
16. Нейронные сети. STATISTICA Neural Networks: Методология и технологии **совре**менного анализа данных / под ред. В.П. Боровикова; 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Горячая линия – Телеком, 2008. – 392 с.
17. **Волкова, А.В.** Фотометрическое исследование кинетики коагуляции гидрозоля TiO_2 в растворах электролитов / А.В. Волкова, Е.В. Голикова, Л.Э. Ермакова // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74. – № 1. – С. 35-40.

References:

1. Burceva T.I., Selen: essentsial'nyj mikroelement (obzor) [Selenium: an essential trace element], *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [*Vestnik of the Orenburg State University*], 2006, no. 2 (52-2), pp. 7-9. (In Russian).
2. Akhmedzhanova Z.I., Zhiemuratova G.K., Danilova E.A., Karimov D.A. Makro-i mikroelementy v zhiznedeyatel'nocti organizma i ikh vzaimosvyaz' s immunnoj sistemoj (obzor literatury) [Macro- and

microelements in the vital activity of the organism and their relationship with the immune system (literature review)], *Zhurnal teoreticheskoj i klinicheskoj meditsiny [Journal of Theoretical and Clinical Medicine]*, 2020, no. 1, pp. 16-21. (In Russian).
3. Salimadze E.A.O., Kasharnaya O.V., Ermilova T.S., Samburova M.A. Selen i ego biologicheskaya rol' v zhivykh organizmakh [Selenium and its biological role in living organisms], *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya* [*Trends in the development of science and education*], 2021, no. 80-3, pp. 39-45. (In Russian). DOI: 10.18411/trnio-12-2021-120.
4. Varlamova E.G., Maltseva V.N. Micronutrient selenium: uniqueness and vital functions, *Biophysics*, 2019, vol. 64, issue 4, pp. 510-521. DOI: 10.1134/S0006350919040213.
5. Burk R.F., Hill K.E. Regulation of selenium metabolism and transport, *Annual Review of Nutrition*, 2015, vol. 35, pp. 109-134. DOI: 10.1146/annurev-nutr-071714-034250.
6. Skorinova K.D., Kuzmenko V.V., Vasilenko I.A. Perspektiva sozdaniya lekarstvennykh preparatov na osnove nanochastits selena (obzor) [The prospect of creating medicines based on selenium nanoparticles (review)], *Razrabotka i registraciâ lekarstvennyh sredstv* [*Drug development & registration*], 2020, vol. 9, no. 2, pp. 33-44. (In Russian).
7. Shurygina I.A., Shurygin M.G. Selenium nanocomposites - the prospects of application in oncology [Selenium nanocomposite promising applications in oncology], *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologij* [*Journal of New Medical Technologies*], 2020, vol. 27, no. 1, pp. 81-86. DOI: 10.24411/1609-2163-2020-16517 (In Russian).
8. Egorov N.P., Shafronov O.D., Egorov D.N., Suleimanov E.V. Development and experimental estimation of application efficiency of new nanotechnology fertilizers in crop production [Development and experimental evaluation of the effectiveness of using new types of inventions in crop production obtained using nanotechnology], *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. [Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod]*, 2008, no. 6, pp. 94-99. (In Russian).
9. Geljahov I.M., Kompantsev D.V., Privalov I.M., Stepanova E.F. Sozdanie i issledovanie kosmetsevticheskogo sredstva s biologicheski aktivnymi kompozitsiyami nanoselena [Creation and investigation of a cosmetrovic means with biologically active compositions of a nanoselene], *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [*Modern problems of science and education*], 2017, no. 5, art. no. 73, 8 p. (In Russian).
10. Perumal S., Samy, M.V.G. Subramanian D., Selenium nanoparticle synthesis from endangered medicinal herb (Enicostema axillare), *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, vol. 44, issue 9, pp. 1853-1863. DOI: 10.1007/s00449-021-02565-z.
11. Kushnir S.E., Kazin P.E., Trusov L.A., Tretyakov Yu.D. Self-organization of micro- and nanoparticles in ferrofluids, *Russian Chemical Reviews*, 2012, vol. 81, issue 6, pp. 560570, DOI: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004250.
12. Kipper A.I., Borovikova L.N., Yakovlev I.V., Pisarev O.A. Synthesis and properties of organo-inorganic composites based on daunomycin, polyvinylpyrrolidone, and selenium nanoparticles, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, issue 1, pp. 121-126. DOI: 10.1134/S1070427218010196.
13. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Vakalov D.S. et al. Issledovanie lyuminestsentsii YAG: Ce, dopirovannogo nanochastitsami serebra [Luminescence of YAG: Ce doped with silver nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 220-227. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.220.
14. Yasnaya M.A., Blinov A.V., Blinova A.A. et al. Opredelenie optimal'nykh rezhimov izmereniya razmera kolloidnykh chastits metodami fotonno-korrelyatsionnoj i akusticheskoj spektroskopii [Determination of optimal modes for measuring the size of colloidal particles by photon-correlation spectroscopy and acoustic spectroscopy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 232-242. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.232.
15. STATISTICA 12.0. Available at: https://statistica.software.informer.com/12.0/ (accessed 02.08.2024).
16. Nejronnye seti. STATISTICA Neural Networks: Metodologiya i tekhnologii sovremennogo analiza dannykh [Neural networks. STATISTICA Neural Networks: Methodology and technologies of modern data analysis], ed. by V.P. Borovikov, 2nd ed. Moscow, Goryachaya Liniya – Telecom Publ., 2008, 392 p. (In Russian).
17. Volkova A.V., Golikova E.V., Ermakova L.E. Photometric study of the kinetics of TiO_2 hydrosol coagulation in electrolyte solutions, *Colloid Journal*, 2012, vol. 74, issue 1, pp. 32-37. DOI: 10.1134/S1061933X11060184.

Original paper

Development and optimization of the synthesis procedure of selenium nanoparticles stabilized by methylcellulose

A.A. Blinova, A.A. Gvozdenko , Z.A. Rekhman, A.V. Blinov, M.A. Taravanov, E.D. Nazaretova
North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.758

Abstract: As a result of the work performed, a method for synthesizing selenium nanoparticles stabilized with methylcellulose was developed and optimized. Selenious acid was used as a selenium-containing precursor, ascorbic acid as a reducing agent, and methylcellulose as a stabilizer. A multifactorial experiment was conducted to optimize the method for synthesizing selenium nanoparticles stabilized with methylcellulose. It was found that for the synthesis of selenium nanoparticles with the smallest average hydrodynamic radius, the molar concentration of selenious acid in the solution should be in the range from 0,0036 to 0,1033 mol/l, the mass of methylcellulose – from 3,0 to 3,985 g, the molar concentration of ascorbic acid – from 1,52 to 2,12 mol/l. It is shown that pH of the medium, charge and concentration of sodium and barium ions do not affect the average hydrodynamic radius of selenium nanoparticles stabilized with methylcellulose. However, when exposed to iron ions, the radius increases from 150 to 270 nm. It is established that an increase in the concentration and charge of anions has a significant effect on the average hydrodynamic radius of selenium nanoparticles stabilized with methylcellulose. With an increase in the concentration of chlorine ions from 0,1 to 1 mol/l, an increase in the average hydrodynamic radius of particles occurred from 143 to 156 nm, with an increase in the concentration of sulfate ions from 0,1 to 1 mol/l, an increase in the average hydrodynamic radius of particles – from 165 to 6129 nm, with an increase in the concentration of phosphate ions from 0,1 to 1 mol/l, an increase in the average hydrodynamic radius of particles – from 149 to 17000 nm.

Keywords: selenium, nanoparticles, methylcellulose, average hydrodynamic radius, optimization.

Блинова Анастасия Александровна – к.т.н., доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Гвозденко Алексей Алексеевич – ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Рехман Зафар Абдулович – ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Блинов Андрей Владимирович – к.т.н., доцент, доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Тараванов Максим Александрович – лаборант кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».
Назаретова Екатерина Дмитриевна – лаборант кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Anastasia A. Blinova – Ph. D., Docent, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Alexey A. Gvozdenko – Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Material, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University.
Zafar A. Rehman – Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Material, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University.
Andrey. V. Blinov – Ph. D., Docent, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University.
Maxim A. Taravanov – Laboratory Assistant, of the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Material, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Ekaterina D. Nazaretova – Laboratory Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Material, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 20.08.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 620.22 – 615.45: 661.635.41; 661.7 *Оригинальная статья*

Исследование транспортных свойств гидроксиапатита и его кремнийзамещенных производных

Е.А. Богданова[1,2], Т.Г. Хонина[3], Н.А. Сабирзянов[1]

[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]АО «Гиредмет»
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
[3]ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20
chemi4@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.767

Аннотация: В статье обсуждается возможность практического применения гидроксиапатита и кремнийзамещенного гидроксиапатита в качестве компонентов лекарственных средств, фармацевтических композиций и биоматериалов, применение которых основано на трансдермальном пути доставки действующего вещества. С использованием современных физико-химических методов анализа оценены площадь удельной поверхности, степень дисперсности и транспортные свойства (трансмукозная проницаемость) гидроксиапатита и кремнийзаамещенного гидроксиапатита. Особое внимание уделено совместному использованию исследуемых веществ и глицеролатов кремния в качестве проводника, обладающего выраженными транскутанными, пенетрирующими свойствами, способствующему накоплению в биологических мембранах (кожа, слизистая и пр.) применяемых местно лекарственных средств без нарушения ее структуры. Показано, что транспортные свойства, обуславливающие эффективность действия, зависят от физико-химических характеристик пенетрируемых веществ. Диффузионный перенос и возможность осуществления контроля происходящих процессов могут быть использованы для оптимального конструирования лекарственных препаратов для адресной доставки через кожу и слизистые оболочки.

Ключевые слова: гидроксиапатит, кремнийзамещенный гидроксиапатит, глицеролаты кремния, транмукозная проницаемость.

1. Введение

Гидроксиапатит (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ хорошо известный биоматериал, который благодаря многолетним исследованиям в области материаловедения стал передовым функциональным материалом [1, 2]. Являясь основным неорганическим компонентом кости, ГАП обладает уникальными свойствами, которые делают его перспективным материалом для применения в медицине [3, 4]. Благодаря достижениям в области методов синтеза и растущему пониманию взаимосвязи структуры и свойств, ГАП, как материал, претерпел значительные изменения, что расширило спектр его применений [5].

Стехиометрический ГАП отвечает за прочность, жесткость и биосовместимость костной ткани [6], проведенные исследования по изменению его состава и морфологии, позволили адаптировать ГАП к

© Е.А. Богданова, Т.Г. Хонина, Н.А. Сабирзянов, 2024

специфическим требованиям различных отраслей медицины, стоматологии и инженерии [1, 2], а результаты работ по модификации его поверхности привели к повышению его биосовместимости и биологической активности, обеспечивая лучше взаимодействие с живыми тканями, способствуя адгезии и росту клеток [7, 8], что привело к разработке инновационных систем доставки лекарств, каркасов для тканевой инженерии и биоактивных покрытий для имплантатов, способствующих развитию регенеративной медицины и персонализированного здравоохранения [9, 10].

В последние годы значительное внимание уделяется системам доставки лекарств. Эти системы обладают уникальными преимуществами для контролируемого и целенаправленного высвобождения лекарств в различных биомедицинских приложениях. Благодаря превосходной биосовместимости, безопасности, высокой площади поверхности и способности адсорбировать и высвобождать терапевтические агенты наночастицы ГАП привлекают внимание как эффективные носители для контролируемой локальной доставки лекарств в определенные ткани или нацеливания на определенные клетки [11-13].

Системы доставки лекарств на основе ГАП могут повысить стабильность лекарств, продлить их высвобождение и улучшить результаты лечения при одновременном снижении побочных эффектов, вследствие низкой цитотоксичности и минимальных воспалительных реакций [5, 14, 15]. Это делает их пригодными для биомедицинских применений, особенно в области регенеративной медицины. ГАП-носители могут быть сконструированы таким образом, чтобы обеспечивать контролируемое и длительное высвобождение лекарственных средств. Пористая структура гидроксиапатита позволяет инкапсулировать лекарственные средства в матрицу. Кинетику высвобождения можно регулировать, влияя на такие параметры, как размер частиц, пористость, модификации поверхности и методы введения лекарственного средства. Такой контроль высвобождения лекарственного средства позволяет оптимизировать дозировку, снизить системные побочные эффекты и повысить терапевтическую эффективность. Кроме того, системы на основе ГАП могут использоваться для мониторинга кинетики высвобождения лекарств или отслеживания терапевтической эффективности с помощью методов визуализации.

Модификации поверхности, такие как присоединение лигандов или антител, обеспечивают специфическое взаимодействие с клетками-мишенями или тканями, в том числе и раковыми [16]. Чувствительный к изменениям pH, ГАП в слабокислой среде опухолевых тканей он может высвобождать загруженный препарат, повышая его эффективность [17].

Системы доставки лекарств на основе ГАП-рецепторов могут увеличить накопление лекарств в нужном месте, улучшая результаты лечения и сводя к минимуму побочные эффекты.

Наночастицы ГАП, покрытые полиакриловой кислотой и дополнительно функционализированные фолиевой кислотой, успешно используются для лечения рака. [18]. ГАП может быть использован для доставки нескольких терапевтических агентов одновременно, что позволяет проводить комбинированную терапию (например, химиотерапию и иммунотерапию), воздействующую на раковые клетки с помощью различных механизмов [19].

Таким образом, системы доставки лекарств на основе гидроксиапатита обладают рядом преимуществ, однако остаются нерешенными проблемы с точки зрения оптимизации свойств носителя, достижения достаточной загрузки лекарственного средства и обеспечения долгосрочной стабильности.

Часто для усиления действия активного вещества и снижения его концентрации в препаратах местного и наружного применения используются транскутанные проводники различной химической природы (диметилсульфоксид, 2-пирролидон, тиогликолят кальция и др.). Известно, что глицераты кремния и глицерогидрогели на их основе являются перспективной биологически активной мазевой основой для фармацевтических композиций местного и наружного действия с широким спектром клинического применения. Они проявляют высокие транспортные свойства по отношению к различным лекарственным и биологически активным добавкам, что позволяет увеличить эффективность действия фармацевтических композиций и снизить в них дозу активных добавок [20]. Ранее авторами были разработаны и исследованы композиции, содержащие ГАП и глицеролаты кремния. Получен комбинированный кремниевый глицерогидрогель, содержащий наноразмерный гидроксиапатит и изучено его реминерализирующее действие [21]. Установлено, что комбинированный гель обладает выраженным реминерализующим действием, уменьшает шероховатость и делает поверхность эмали более однородной. Кремний, содержащийся в глицеролатах в биологически активной и доступной форме, оказывает дополнительное положительное влияние на процесс реминерализации зубной эмали. Поскольку факторами, влияющим на резорбцию вещества через биологические мембраны, являются природа вещества, его агрегатное состояние, представляло интерес исследовать транспортные свойства ГАП и кремнийзамещенного гидроксиапатита в различных формах, отличающихся степенью дисперсности (наноразмерный порошок, коллоидная суспензия), изучить влияние анионного замещения и

присутствия глицератов кремния на проницаемость стехиометрического и кремнийзамещенного ГАП через слизистую. Проведенные исследования позволят оценить возможность практического применения исследуемых веществ в качестве компонентов лекарственных средств, фармацевтических композиций и биоматериалов.

2. Материалы и методы

Гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ получен методом осаждения из раствора в виде коллоидной суспензии и наноразмерного порошка, согласно [22, 23]. Образцы кремнийзамещенного ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ (x= 0,5; 1) так же были получены стандартным методом осаждения из растворов с использованием дополнительного кремнийсодержащего реагента $(C_2H_5O)_4Si$ [24]:

$$10Ca^{2+} + (6-x)HPO_4^{3-} + xSiO_4^{4-} + (8-2x)OH^- = Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x} + (6-x)H_2O.$$

Глицеролаты кремния состава $Si(C_3H_7O_3)_4 \cdot 6C_3H_8O_3$, используемые в работе в качестве транскутанного проводника, получены согласно [20]. Для аттестации исходных кристаллических образцов стехиометрического и кремнийзамещенного ГАП (Si-ГАП) использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0; излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t), с предварительной дегазацией образцов при T=200°C 1 час на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics; степень дисперсности стехиометрического и кремнийзамещенного гидроксиапатита оценивали с помощью универсального лазерного экспресс-анализатора распределения размеров частиц Horiba LA-950. Морфологические характеристики оценивали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения на микроскопе Ultra 55, Carl Zeiss (коэффициент увеличения от x12 до x900000, разрешающая способность 1 нм при 15 кВ).

Для изучения транспортных свойств и оценки влияния на них анионного замещения были приготовлены изотонические растворы (0,9%-ый раствор $NaCl$), содержащие 1 масс.% исследуемого вещества (ГАП / Si-ГАП) в кристаллической или коллоидной форме). Для оценки влияния транскутанных проводников на транспортные свойства ГАП и Si-ГАП, были приготовлены изотонические растворы, содержащие 1 масс.% исследуемого вещества и 10 масс.% глицеролатов кремния состава $Si(C_3H_7O_3)_4 \cdot 6C_3H_8O_3$. Составы исследуемых композиций приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Состав исследуемых композиций.

Исследуемое вещество	№ композиции	Концентрация компонентов, масс.%			
		форма исследуемого вещества		$Si(C_3H_7O_3)_4 \cdot 6C_3H_8O_3$	изотонический раствор ($NaCl$ 0,9%)
		коллоидная суспензия	порошок		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1	–	≈1	–	остальное
	2	–	≈1	10	остальное
	3	≈1	–	–	остальное
	4	≈1	–	10	остальное
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	5	–	≈1	–	остальное
	6	–	≈1	10	остальное
	7	≈1	–	–	остальное
	8	≈1	–	10	остальное
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	9	–	≈1	–	остальное
	10	–	≈1	10	остальное

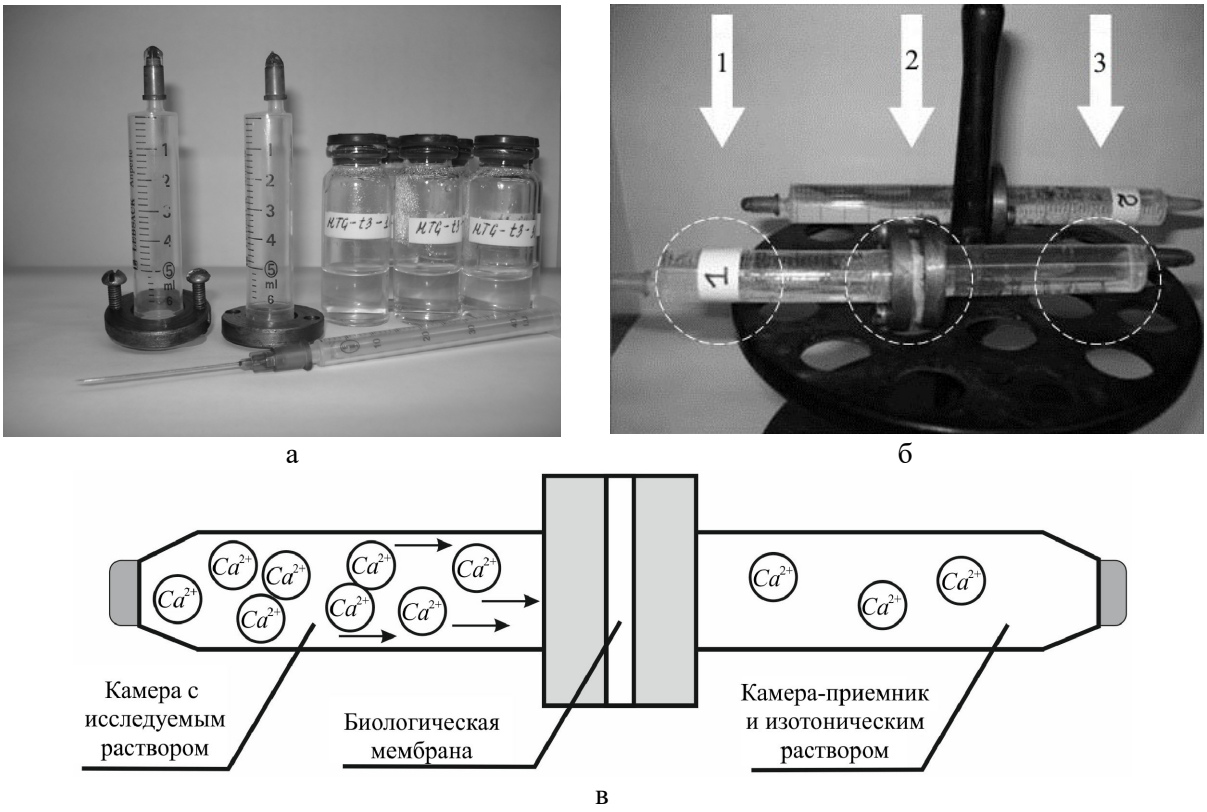
Для проведения эксперимента *in vitro* использовали диффузионные камеры специальной конструкции (см. рис. 1). В качестве биологической мембраны использовали интактный образец слизистой оболочки тонкого кишечника теленка. Лоскуты слизистой оболочки (1 см^2), обращенные эпителием в сторону исходного раствора, прочно закрепляли в диффузионных камерах между двумя ячейками объемом 7,5 мл; одну из ячеек заполняли раствором, содержащим исследуемое вещество, другую – изотоническим раствором (0,9%-ый раствор $NaCl$). Опыты проводили при температуре 30±2°С и времени выдержки 24 ч. После экспозиции растворы в ячейках методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, Spectromass 2000) определяли содержание кальция. Степень проницаемости материала оценивали по содержанию кальция в процентах к его исходной массе.

3. Результаты и обсуждение

Исследуемые вещества в виде концентрированных коллоидных суспензий были получены согласно [22, 23] в процессе отстаивания с последующим декантированием раствора до получения устойчивых к седиментации дисперсных систем. Дисперсионный анализ коллоидных суспензий свидетельствует о том, что при отстаивании не происходит агломерации частиц, степень дисперсности остается постоянной (размер частиц коллоидных суспензий на основе ГАП не превышает 100-150 нм), при этом вязкость коллоидной системы и содержание кальция в ней увеличиваются [25].

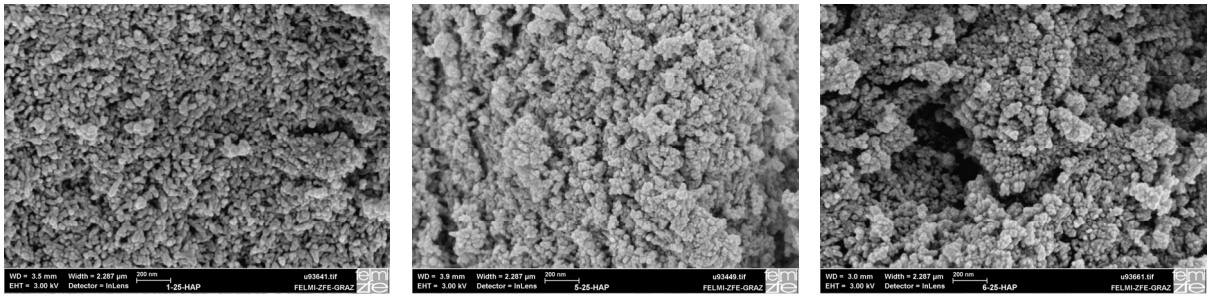
Наноструктурированные кристаллические ГАП и Si-ГАП (см. рис. 2 и Таблицу 2) также получали методом осаждения из раствора согласно [22-24], но концентрирование системы осуществлялось в процессе старения суспензии на фильтре. В этом случае происходит агломерация наночастиц

(средний диаметр частиц ГАП d_{cal}~20 нм) и уплотнение системы [25].



а б в

Рис. 1. Диффузионные камеры для исследования трансмукозной проницаемости стехиометрического и кремнийзамещенного ГАП: а – до эксперимента, б – во время эксперимента (*1* – исследуемая композиция; *2* – биологическая мембрана; *3* – изотонический раствор); в – схематическое изображение диффузионных камер.



а б в

Рис. 2. Морфология поверхности исследуемых веществ в кристаллическом состоянии: а – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; б – $Ca_{10}\left(PO_4\right)_{5,5}\left(SiO_4\right)_{0,5}\left(OH\right)_{1,5}$; в – $Ca_{10}\left(PO_4\right)_5\left(SiO_4\right)\left(OH\right)$.

Проведенные исследования по изучению транспортных свойств стехиометрического и кремнийзамещенного ГАП показали, что в случае стехиометрического ГАП и $Ca_{10}\left(PO_4\right)_{5,5}\left(SiO_4\right)_{0,5}\left(OH\right)_{1,5}$ вне зависимости от формы вещества (порошок, суспензия) и присутствия транскутанного проводника количество кальция, прошедшее через слизистую оболочку в растворы, содержащиеся в ячейках-приемниках, не превышает 2% от исходного (см. Таблицу 3). С увеличением содержания кремния в составе

образца даже у кристаллической формы $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$ степень проницаемости через биологическую мембрану возрастает, содержание кальция, прошедшего через слизистую, в этом случае составляет 4%, присутствие глицеролатов кремния $Si(C_3H_7O_3)_4 \cdot 6C_3H_8O_3$ способствует диффузии и приводит к увеличению содержания кальция в ячейках-приемниках до 13% от исходного. Это объясняется большей растворимостью кремнийзамещенного ГАП по сравнению со стехиометрическим ГАП: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 4,9%; $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$ – 5,2%; $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$ – 6,5% [25].

Таблица 2. Результаты оценки характеристик кристаллических стехиометрического и кремнийзамещенного гидроксиапатита, полученных осаждением из раствора.

Исследуемый образец	Характеристика образца			
	Площадь удельной поверхности S_{red}, м^2/г	Площадь пор S_p, м^2/г	Объем пор V_p, см^3/г	Средний размер агломерированных частиц, мкм (дисперсионный анализ)
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	10,368	0,005	1,78
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	97,53	12,479	0,006	1,30
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	144,76	12,584	0,006	1,32

Таблица 3. Результаты определения содержания кальция в исследуемых системах.

Исследуемое вещество	№ композиции	Содержание Ca, прошедшее через мембрану, (отн. %)
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1	1,05
	2	0,68
	3	1,14
	4	0,68
$Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$	5	0,55
	6	1,32
	7	0,45
	8	0,74
$Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$	9	4,40
	10	13,30

В то же время во всех случаях исходная концентрация кальция существенно уменьшилась. Для стехиометрического ГАП она остаточная концентрация кальция составляла ~40-45% в присутствии транскутанного проводника и ~50% в чистом виде.

Установлено, что проникающая способность апатита повышается прямо пропорционально с увеличением содержания кремния в структуре, остаточная концентрация кальция для $Ca_{10}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_{1,5}$ варьировалась в интервале ~35-40%, тогда как для $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$ эта величина составляла ~25-30%.

Полученные данные для всех исследуемых образцов ГАП/Si-ГАП свидетельствуют об относительно высокой абсорбционной способности слизистой по отношению к кальцию, возрастающей с увеличением содержания кремния в структуре: содержание кальция в слизистой для ГАП и кремнийзамещенного ГАП $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)(OH)$ составляет ~55% и ~65% соответственно. Коллоидные формы с меньшей степенью дисперсности обладают более высокой проникающей способностью по сравнению с кристаллическими формами. В присутствии глицеролатов кремния степень диффузии кремнийзамещенного ГАП через биологическую мембрану увеличивается (см. Таблицу 3).

Ранее авторами была изучена возможность практического применения различных форм гидроксиапатита и глицеролатов кремния при их совместном присутствии в качестве компонентов фармацевтических композиций, и показана эффективность и действия в качестве ранозаживляющего и остеопластического средства, средства для лечения воспалительных заболеваний пародонта, способе лечения пародонтита [26-28].

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что кремнийзамещенный ГАП, как более активный и растворимый по сравнению со стехиометрическим ГАП, является перспективным материалом для использования его в качестве компонента фармацевтических композиций местного и наружного применения совместно с глицеролатами кремния.

4. Заключение

Таким образом, в ходе работы были изучены физико-химические характеристики ГАП и кремнийзамещенного $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ (x= 0,5; 1), находящихся в коллоидном и кристаллическом состояниях. Исследованы транспортные свойства устойчивых к седиментации и агломерации ультрадисперсных суспензий $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$, размер частиц в которых не превышает 100-150 нм, а также их кристаллических форм.

Показано, что биологическая активность ГАП/Si-ГАП в значительной степени зависит от размера частиц (или зерен) и проявляется тем больше, чем выше дисперсность вещества. Проведенные исследования показали, что исследуемые вещества в присутствии глицеролатов кремния проявляет более высокую пенетрирующую активность в ткани. Проникающая способность как кристаллического, так и коллоидного кремнийзамещенного ГАП возрастает с увеличением содержания кремния в структуре.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать *Si* -ГАП для дальнейшего исследования с целью практического использования, как в качестве самостоятельного лекарственного средства, так и компонента фармацевтических композиций с улучшенным качеством регенерации костной ткани, усиленным лечебным действием.

Авторы выражают благодарность Х. Шретнеру за предоставленные результаты микроскопических исследований. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН» и ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН» (гос. рег № 124020500044-4).

Библиографический список:

1. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
2. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphates / S.V. Dorozhkin // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42. – I. 4. – P. 1061-1095. DOI: 10.1007/s10853-006-1467-8.
3. **Palmer, L.C.** Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel / L.C. Palmer, C.J. Newcomb, S.R. Kaltz, E.D. Spoerke, S.I. Stupp // Chemical Review. – 2008. – V. – 108. – I. 11. – P. 4754-4783. DOI: 10.1021/cr8004422.
4. **Mondal, S.** Recent progress on fabrication and drug delivery applications of nanostructured hydroxyapatite / S. Mondal, S.V. Dorozhkin, U. Pal // WIREs Nanomed Nanobiotechnol. – 2018. – V. 10. – I. 4. – Art. № e1504. – 32 p. DOI: 10.1002/wnan.1504.
5. **Mondal, S.** Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials / S. Mondal, S. Park, J. Choi et al. //Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 321. – Art. № 103013. – 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
6. **Collins, M.N.** Scaffold fabrication technologies and structure/function properties in bone tissue engineering / M.N. Collins, G. Ren, K. Young et al. // Advanced Functional Materials. – 2021. – V. 31. – I. 2. – Art. № 2010609. – 22 p. DOI: 10.1002/adfm.202010609.
7. **Jurak, M.** What affects the biocompatibility of polymers? / M. Jurak, A.E. Wiącek, A. Ładniak, K. Przykaza, K. Szafran // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – V. 294. – Art. №102451. – 25 p. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102451.
8. **Civantos, A.** Titanium coatings and surface modifications: toward clinically useful bioactive implants / A. Civantos, E. Martínez-Campos, V. Ramos et al. // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2017. – V. 3. – I. 7. – P. 1245-1261. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00604.
9. **Chen, F.-M.** Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering / F.-M. Chen, X. Liu // Progress in Polymer Science. – 2016. – V. 53. – P. 86-168. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.02.004.
10. **Jain, P.** Advances in 3D bioprinting of tissues/organs for regenerative medicine and in-vitro models / P. Jain, H. Kathuria, N. Dubey // Biomaterials. – 2022. – V. 287. – Art. № 121639. – 52 p. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2022.121639.
11. **Mondal, S.** Nanostructured hollow hydroxyapatite fabrication by carbon templating for enhanced drug delivery and biomedical applications // S. Mondal, G. Hoang, P. Manivasagan, H. Kim, J. Oh // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 14. – P. 17081-17093. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.260.
12. **Vallet-Regí, M.** Bioceramics: from bone regeneration to cancer nanomedicine / M. Vallet-Regí, E. Ruiz-Hernández // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – I. 44. – P. 5177-5218. DOI: 10.1002/adma.201101586.
13. **Song, Q.** An oral drug delivery system with programmed drug release and imaging properties for orthotopic colon cancer therapy / Q. Song, J. Jia, X. Niu et al. // Nanoscale. – 2019. – V. 11. – I. 34. – P. 15958-15970. DOI: 10.1039/c9nr03802g.
14. **Shan, X.** Emerging prodrug-engineered nanomedicines for synergistic chemo-phototherapy / X. Shan, Z. Zhao, C. Wang et al. // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 442. – Part 1. – Art. № 136383. – 17 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136383.
15. **Victor, S.P.** Neodymium doped hydroxyapatite theranostic nanoplatforms for colon specific drug delivery applications / S.P. Victor, W. Paul, V. Vineeth et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2016. – V. 145. – P. 539-547. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.05.067.

16. **Shi, P.** Active targeting schemes for nano-drug delivery systems in osteosarcoma therapeutics / P. Shi, Z. Cheng, K. Zhao et al. // Journal of Nanobiotechnology. – 2023. – V. 21. – Art. № 103. – 27 p. DOI: 10.1186/s12951-023-01826-1.
17. **Sun, W.** Biodegradable drug-loaded hydroxyapatite nanotherapeutic agent for targeted drug release in tumors / W. Sun, J. Fan, S. Wang et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – V. 10. – I. 9. – P. 7832-7840. DOI:/10.1021/acsami.7b19281.
18. **Zhang, S.** A novel strategy for tumor therapy: targeted, PAA-functionalized nano-hydroxyapatite nanomedicine / S. Zhang, X. Ma, D. Sha et al. // Journal of Materials Chemistry B. – 2020. – V. 8. – I. 41. – P. 9589-9600. DOI: 10.1039/d0tb01603a.
19. **Kargozar, S.** Hydroxyapatite nanoparticles for improved cancer theranostics / S. Kargozar, S. Mollazadeh, F. Kermani, T.J. Webster, S. Nazarnezhad, S. Hamzehlou, F. Baino // Journal of Functional Biomaterials. – 2022. – V. 13. – I. 3. – Art. №100. – 27 p. DOI: 10.3390/jfb13030100.
20. **Пат. 2255939 Российская Федерация, МПК C07F 7/04, A61K 47/30, A61P 31/04.** Глицераты кремния, обладающие транскутанной проводимостью медикаментозных средств, и глицерогидрогели на их основе / Хонина Т.Г., Ларионов Л.П., Русинов Г.Л., Суворов А.Л., Чупахин О.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза УрО РАН. – №2003124688/04; заявл. 07.08.2003; опубл.10.07.05, Бюл. № 19. – 13 с.
21. **Khonina, T.G.** Silicon-hydroxyapatite–glycerohydrogel as a promising biomaterial for dental applications / T.G. Khonina, O.N. Chupakhin, E.Y. Nikitina et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2020. – V. 189. – Art. № 110851. – 8 p. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2020.110851.
22. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
23. **Пат. 2104924 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения гидроксиапатита / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 96120482/25; заявл. 07.10.1996; опубл. 20.02.1998, Бюл. № 2. – 6 с.
24. **Богданова, Е.А.** Физико-химические свойства биоактивных композиционных материалов на основе фосфатов кальция и кремнийорганических соединений: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 31.11.12: утв. 24.03.13, Богданова Екатерина Анатольевна. – Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 2012. – 130 с.
25. **Богданова, Е.А.** Исследование реологических свойств гидроксиапатита и фторапатита, находящихся в коллоидном состоянии / Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 525-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.525.
26. **Пат. 2314107 Российская Федерация, МПК A61K 33/06, A61K 47/34, A61P 17/02, A61P 19/00.** Способ получения ранозаживляющего и остеопластического средства / Сабирзянов Н.А., Ларионов Л.П., Яценко С.П.. Бояковская Т.Г.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2005131410/15; заявл. 10.10.05; опубл. 10.01.08, Бюл. № 1. – 5 с.
27. **Пат. 2296556 Российская Федерация, МПК A61K 6/033.** Средство для лечения воспалительных заболеваний пародонта / Сабирзянов Н.А., Хонина Т.Г., Яценко С.П., Ронь Г.И., Чупахин О.Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2005119112/15; заявл. 20.06.05; опубл. 10.04.07, Бюл. № 10. – 5 с.
28. **Пат. 2558934 Российская Федерация, МПК A61K 8/24, A61K 8/25, A61K 8/29, A61K 8/99, A61Q 11/00, A61C 13/23.** Средство для фиксации съемных зубных протезов / Мирсаев Т.Д., Жолудев С.Е., Чупахин О.Н., Бакуринских А.А., Хонина Т.Г., Иваненко М.В., Шадрина Е.В., Ларионов Л.П., Забокрицкий Н.А., Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.; заявители и патентообладатели УГМУ и Институт органического синтеза им.И.Я. Постовского УрО РАН. – № 2014119069/15; заявл. 12.05.14; опубл. 10.08.15, Бюл. № 22. – 10 с.

References:

1. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
2. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates, *Journal of Materials Science,* 2007, vol. 22, issue 4, pp. 1061-1095. DOI: 10.1007/s10853-006-1467-8.
3. Palmer L.C. Newcomb C.J., Kaltz S.R., Spoerke E.D., Stupp S.I. Biomimetic systems for hydroxyapatite

mineralization inspired by bone and enamel, *Chemical Revew*, 2008, vol. 108, issue 11, pp. 4754-4783. DOI: 10.1021/cr8004422.
4. Mondal S., Dorozhkin S.V., Pal U. Recent progress on fabrication and drug delivery applications of nanostructured hydroxyapatite, *WIREs Nanomed Nanobiotechnol*, 2018, vol. 10, issue 4, art. № e1504, 32 p. DOI: 10.1002/wnan.1504.
5. Mondal S., Park S., Choi J. et al. Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials, *Advances in Colloid and Interface Science,* 2023, vol. 321, art. no. 103013. 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
6. Collins M.N., Ren G., Young K. et al. Scaffold fabrication technologies and structure/function properties in bone tissue engineering, *Advanced Functional Materials*, 2021, vol. 31, issue 2, art. no. 2010609. 22 p. DOI: 10.1002/adfm.202010609.
7. Jurak M., Wiącek A.E., Ładniak A., Przykaza K., Szafran K. What affects the biocompatibility of polymers?, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, vol. 294, art. no. 102451. 25 p. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102451.
8. Civantos A., Martínez-Campos E., Ramos V. et al. Titanium coatings and surface modifications: toward clinically useful bioactive implants, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2017, vol. 3, issue 7, pp. 1245-1261. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00604.
9. Chen F.-M., Liu X. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering, *Progress in Polymer Science*, 2016, vol. 53, pp. 86-168. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.02.004.
10. Jain P., Kathuria H., Dubey N. Advances in 3D bioprinting of tissues/organs for regenerative medicine and in-vitro models, *Biomaterials*, 2022, vol. 287, art. no. 121639. 52 p. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2022.121639.
11. Mondal S., Hoang G., Manivasagan P., Kim H., Oh J. Nanostructured hollow hydroxyapatite fabrication by carbon templating for enhanced drug delivery and biomedical applications, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 14, pp. 17081-17093. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.260.
12. Vallet-Regí M., Ruiz-Hernández E. Bioceramics: from bone regeneration to cancer nanomedicine, *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, issue 44, pp. 5177-5218. DOI: 10.1002/adma.201101586.
13. Song Q., Jia J., Niu X. et al. An oral drug delivery system with programmed drug release and imaging properties for orthotopic colon cancer therapy, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, issue 34, pp. 15958-15970. DOI: 10.1039/c9nr03802g.
14. Shan X., Zhao Z., Wang C. et al. Emerging prodrug-engineered nanomedicines for synergistic chemo-phototherapy, *Chemical Engineering Journa*l, 2022, vol. 442, part 1, art. no. 136383. 17 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136383.
15. Victor S.P., Paul W., Vineeth V. et al. Neodymium doped hydroxyapatite theranostic nanoplatforms for colon specific drug delivery applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, vol. 145, pp. 539-547. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.05.067.
16. Shi P., Cheng Z., Zhao K. et al. Active targeting schemes for nano-drug delivery systems in osteosarcoma therapeutics, *Journal of Nanobiotechnology*, 2023, vol. 21, art. no. 103. 27 p. DOI: 10.1186/s12951-023-01826-1.
17. Sun W., Fan J., Wang S. et al. Biodegradable drug-loaded hydroxyapatite nanotherapeutic agent for targeted drug release in tumors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10, issue 9, pp. 7832-7840. DOI: 10.1021/acsami.7b19281.
18. Zhang S., Ma X., Sha D. et al. A novel strategy for tumor therapy: targeted, PAA-functionalized nano-hydroxyapatite nanomedicine, *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, vol. 8, issue 41, pp. 9589-9600. DOI: 10.1039/d0tb01603a.
19. Kargozar S., Mollazadeh S., Kermani F. et al. Hydroxyapatite nanoparticles for improved cancer theranostics, *Journal of Functional Biomaterials*, 2022, vol. 13, issue 3, art. no. 100. 27 p. DOI: 10.3390/jfb13030100.
20. Khonina T.G., Larionov L.P., Rusinov G.L., Suvorov A.L., Chupakhin O.N. Glitseraty kremniya, obladayushchie transkutannoj provodimost'yu medikamentoznykh sredstv, i glitserogidrogeli na ikh osnove [Silocon glycerates eliciting transcutaneous conductivity of medical agents and glycerohydrogels based on thereof]. Patent RF, no. 2255939, 2005. (In Russian).
21. Khonina T.G., Chupakhin O.N., Nikitina E.Y. et al. Silicon-hydroxyapatite–glycerohydrogel as a promising biomaterial for dental applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, vol. 189, art. no. 110851, 8 p. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2020.110851.
22. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
23. Yatsenko S.P., Sabirzyanov N.A., *Sposob polucheniya hydroxyapatita* [Way of obtaining hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2104924, 1998. (In Russian).

24. Bogdanova, E.A. *Fiziko-khimicheskie svojstva bioaktivnykh kompozitsionnykh materialov na osnove fosfatov kal'tsiya i kremnijorganicheskikh soedinenij* [Physico-chemical properties of bioactive composite materials based on calcium phosphates and organosilicon compounds]. Cand. chem. sci. diss: 02.00.04. Yekaterinburg, Institute of solid state chemistry of UB RAS Publ., 2012. – 130 p. (In Russian).
25. Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Issledovanie reologicheskikh svojstv gidroksiapatita i ftorapatita, nakhodyashchikhsya v kolloidnom sostoyanii [Investigation of rheological properties of hydroxyapatite and fluorapatite in colloidal state], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 11, pp. 525-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.525. (In Russian).
26. Sabirzyanov N.A., Larionov L.P., Yatsenko S.P. et al. *Sposob polucheniya ranozazhivlyayushchego i osteoplasticheskogo sredstva* [Method for produsing wound-healing and osteoplastic means]. Patent RF, no. 2314107, 2008. (In Russian).
27. Sabirzyanov N.A., Khonina T.G., Yatsenko S.P. et al. *Sredstvo dlya lecheniya vospalitelnykh zabolevanij parodonta* [Means for treating patients for inflammatory periodontium diseases]. Patent RF, no. 2296556, 2007. (In Russian).
28. Mirsaev T.D., Zholudev S.E., Chupakhin O.N. et al. *Sredstvo dlya fiksacii s'emnykh zubnykh protezov* [Means for fixation of detachable dental prosthesis]. Patent RF, no. 2558934, 2015. (In Russian).

Original paper

Investigation of transport properties of hydroxyapatite and its silicon-substituted derivatives

E.A. Bogdanova[1,2], T.G. Khonina[3], N.A. Sabirzyanov[1]
[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*
[2]*JSC Giredmet, Moscow, Russia*
[3]*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.767

Abstract: The article discusses the possibility of practical application of hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite as components of medicines, pharmaceutical compositions, and biomaterials, the use of which is based on the transdermal delivery route of the active substance. The specific surface area, degree of dispersion and transport properties (transmucose permeability) of hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite were estimated using some modern physicochemical methods of analysis. Particular attention is paid to the joint use of the studied substances and silicon glycerolates as a conductor with pronounced transcutaneous, penetrating properties, contributing to the accumulation of locally applied drugs in biological membranes (skin, mucosa, etc.) without disturbing its structure. It is shown that the transport properties that determine the effectiveness of the action depend on physico-chemical characteristics of these substances being penetrated. Diffusion transfer and the ability to control the processes taking place can be used for optimal design of drugs for targeted delivery through the skin and mucous membranes.
Keywords: hydroxyapatite, siliconsubstituted hydroxyapatite; siliconglycerolatas; transmucosal permeability.

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет».
Хонина Татьяна Григорьевна – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»
Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC Giredmet
Tatyana. G. Khonina – Dr. Sc., leading Researcher, Laboratory of Organic Materials, I.Ya Postovsky Institute of Organic Synthesis Ural Branch of RAS
Nail A. Sabirzyanov – Dr. Sc., Chief Researcher, Head of the Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 07.10.2024; принята/accepted 11.10.2024.

УДК 620.22–617.3: 661.635.41; 539.4 *Оригинальная статья*

Изучение возможности получения биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, упрочненного оксидом титана и фторидом кальция

Е.А. Богданова[1,2], В.М. Скачков[1], К.В. Нефедова[1]

[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]АО «Гиредмет»
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.779

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения упрочненного композиционного материала на основе наноструктурированного гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из раствора. Новый материал получен путем механохимичекого синтеза гидроксиапатита с оксидом титана и фторидом кальция. Синтезированные образцы аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа. Показано влияние качественного и количественного состава композита на протекание процессов спекания и прочностные характеристики исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что наиболее перспективной для разработки на ее основе биокомпозитов является система $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 15%CaF_2-15%TiO_x. Композиционные материалы данного состава обладают плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, с развитой пористостью, являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику. Оценена возможность практического применения полученного композиционного материала в качестве компонента биоактивного покрытия. На разработанный композиционный материал подана заявка на патент.

Ключевые слова: гидроксиапатит, фторапатит, оксид титана, фторид кальция, спекание, композиционные биоматериалы, микротвердость, биоактивное покрытие.

1. Введение

Гидроксиапатит (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, активно используемый материал, который, благодаря многолетним исследованиям, из соединения первоначально известного лишь своей исключительной биосовместимостью и биологической активностью, превратился в усовершенствованный функциональный материал с широким спектром применения. Благодаря достижениям в области синтеза материалов и инженерии, ГАП получил уникальные свойства, которые расширили его применение. Проведенные исследования позволили успешно адаптировать состав, морфологию и характеристики поверхности ГАП, способствующие повышению механической прочности, контролируемому высвобождению лекарственных средств и улучшенной способности к биологическому разложению, для использования ГАП в системах доставки лекарств, биоактивных покрытиях и композитах со специфическими терапевтическими функциями, биосенсорах, каркасах для тканевой

© Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова, 2024

инженерии и регенеративной медицине [1, 2].

Одним из наиболее значительных достижений в усовершенствовании ГАП явилось улучшение его механических свойства [3], поскольку традиционным биоматериалам на основе стехиометрического ГАП часто не хватает прочности, необходимой для того, чтобы выдерживать высокие нагрузки в окружающей среде, что ограничивает их применение [2]. Разработка композиционных материалов на основе ГАП позволила значительно повысить их механическую прочность, ударопрочность и долговечность, что делает их пригодными для применения в качестве костных имплантатов, при протезировании и реставрации зубов [4, 5]. Прочность материалов на основе ГАП удается повысить за счет его армирования дисперсными частицами неорганических соединений (CaF_2, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 и др.) и комбинациями из нескольких армирующих компонентов с целью получения композитов, сочетающих их преимущества [6-9].

Целью настоящей работы являлось получение ГАП-керамики высокой твердости, прочности и устойчивости к воздействию высоких температур и агрессивных сред путем введения в ее состав армирующих добавок фторида кальция и оксида титана.

ГАП-керамика с включением соединений титана, относящимся к биоинертным материалам, не вызывающим побочных реакций [10], активно исследуется в последнее время [11-13], поскольку такие композиты обладают хорошей биосовместимостью [14-16], повышенной механической прочностью, фотокаталитической активностью и бактерицидными свойствами.

Введение фторид-ионов в состав керамики снижает ее растворимость, обеспечив тем самым долгосрочность ее использования, Кроме того, ионы фтора, высвобождающиеся из фторгидроксиапатита в физиологических условиях, могут повышать активность остеобластов и способствовать более быстрой минерализации и кристаллизации фосфата кальция [2, 17, 18]. Фторид кальция CaF_2, в качестве источника фторид-ионов, согласно литературным данным, обеспечит улучшение спекаемости и фазовой стабильности ГАП, кроме того, послужит дополнительным источником ионов кальция [8, 17].

Кроме того, представляет интерес оценить возможность использования композиционного материала на основе ГАП, упрочненного оксидом кальция и фторидом кальция в качестве материала покрытия, поскольку, согласно литературным данным, известно, что фторированный аналог апатита также используется для создания костных каркасов и покрытий металлических имплантатов [19]. Покрытия, содержащие фторированный гидроксиапатит – ФАП, обладают повышенной

коррозионной стойкостью, прочностью на сжатие, бактериальными свойствами, а показатель прочности адгезии к подложке выше, чем у ГАП.

Таким образом в ходе работы будут изучены структура и свойства керамических материалов на основе ГАП с добавлением допирующих компонентов (фторида кальция и оксида титана), выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге. Оценена возможность практического применения полученного композиционного материала в качестве компонента биоактивного покрытия.

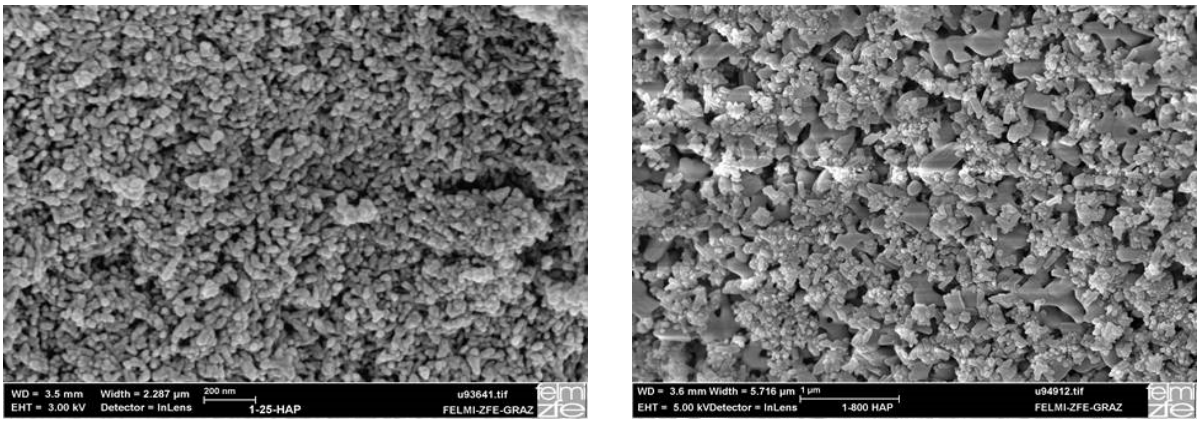
2. Материалы и методы

Образцы получали следующим способом: наноразмерный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г, плотность ρ – 2,93 г/см^3, средний диаметр частиц d_{calc} ~ 20 нм; см. рис. 1), полученный осаждением из раствора [20, 21], перемешивали совместно с порошками соответствующих добавок, вводимых в расчетном количестве (15 масс.% CaF_2, 10-15 масс.% TiO_x), без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком в течение 120 мин. Содержание допирующих компонентов в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$ было выбрано на основании исследований [22, 23]. Так ранее авторами было установлено, что максимальное упрочнение при сохранении фазового состава и биоактивных свойств ГАП достигается при добавлении к нему 15 масс% CaF_2, оптимальное содержание TiO_x в составе композита 10-15 масс.%).

В результате механосинтеза получали композиционные материалы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - (10-15)\%TiO_x$. Кроме того, изучался композит, полученный путем механосинтеза гидроксиапатита и предварительно отожженной смеси (30 масс.% в составе композита), содержащей равное количество CaF_2 и TiO_x. Исходный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ использовался в качестве контрольного образца.

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5-1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 25-1200°С с шагом 200°С, скорость нагрева составляла 10°С/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Для аттестации полученных образцов использовали

современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0; излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2 [24]); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t), с предварительной дегазацией образцов при $T = 200°C$, 1 час на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics; морфология поверхности образцов – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6390 LA (JEOL, Япония); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3М (с нагрузкой 0,98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с.). Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм.



а б

Рис. 1. Морфология гидроксиапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученного осаждением из раствора [20, 21], при различных температурах: а – 25°С; б – 800°С [24].

В качестве исходных компонентов материала покрытия использовали наноразмерный ГАП [25] (см. рис. 1 а), полученный методом осаждения из раствора в соответствии с [20, 21] и упрочненный композиционный материал на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$, полученный указанным выше способом. Связующее вещество – желатин пищевой [26]. В качестве металлической основы-подложки использовали нержавеющую сталь (пористость ≤40%).

Для покрытия подложек готовили суспензии ГАП–желатин и композит–желатин: пищевой желатин в расчетном количестве заливали расчетным же объемом дистиллированной воды и выдерживали 15 мин для набухания, далее грели на водяной бане при 60-80°С до полного растворения желатина. В этот теплый раствор при постоянном перемешивании подавался кристаллический ГАП либо кристаллический упрочненный материал на основе ГАП, суспензия доводилась до нужной

консистенции. Наносился биоактивный слой однократным смачиванием подложки в подготовленной суспензии. Предварительно подложки обезжиривались этиловым спиртом и сушили на воздухе.

Во время сушки нанесенного покрытия происходило связывание кристаллического компонента коллагеном, находящимся в желатине, и на поверхности подложек формировался ровный, гладкий биоактивный слой, соответствующий составу костной ткани. При необходимости последовательность процедур (пропитка/высыхание) повторялась до получения покрытия необходимой толщины.

Прочность сцепления биоактивного покрытия с основой определяли методом центробежного отрыва на центрифуге с центростремительным ускорением 900 м/с^2. Адгезионную прочность покрытий на матрицах на стальных пористых матрицах рассчитывали в соответствии с формулой:

$$P = m \times \omega^2 \times r / S,$$

где m – масса покрытия, ω – угловая скорость вращения в момент разрыва, r – расстояние от центра масс до оси вращения центрифуги, S – площадь контакта покрытия и подложки.

Предел прочности на трехточечный изгиб определяли при комнатной температуре на электромеханической универсальной испытательной машине Liangong Group CMT-5L (КНР) с автоматическим управлением и обработкой данных на ПК программой MaterialTest 3.0, класс точности 0,5, максимальная нагрузка 5 кН (~500 кг). Для этого из суспензий отливались образцы и после высушивания подвергались испытанию. Предел прочности на изгиб (σ_b, МПа) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_b = 3P_{dl}L / (2bh^2),$$

где P_{dl} – разрушающая нагрузка, Н; L – расстояние между опорами (24 мм), b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм. Для обработки результатов измерений использовался показатель среднего арифметического из трех измерений.

3. Результаты и обсуждение

Исходные порошки и композиционные обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Характеристики поверхности исследуемых образцов при температуре 25°С.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности S_{red}, м^2/г	Площадь пор S_p, м^2/г	Объем пор V_p, см^3/г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	10,37	0,005483
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$	63,98	2,42	0,000954

Было исследовано температурное поведение образцов, отличающихся составом и способом синтеза, в интервале температур 25-1200°C. Согласно данным РФА стехиометрический осажденный ГАП является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. При 800°C начинается частичное разложение с образованием β – трикальцийфосфата (β – ТКФ). При температуре 1000°C происходит дальнейшее разложение и наряду с β – модификацией образуется незначительное количество фазы α – ТКФ. Последующая термическая обработка образца приведет к переходу β – ТКФ в высокотемпературную α – модификацию (при температуре выше 1120°C) [2, 24].

В настоящей работе в случае всех исследуемых композитов механическая активация и последующая термообработка приводят к началу образования новой фазы фторапатита (ФАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ при температуре выше 200°C, с полным переходом ГАП в ФАП при дальнейшем обжиге, что подтверждено данными РФА (см. Таблицу 2). Результаты РФА свидетельствуют о том, что быстрее всего фазовые превращения протекают в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$, которая приходит в равновесие при температуре 400°C и сохраняет постоянный фазовый состав до 1000°C. В двух других композитах в интервале температур 400-600°C присутствуют примесные фазы промежуточных продуктов, наличие которых обусловлено недостаточным количеством вводимой добавки и структурным разупорядочением, связанным с предварительным обжигом компонентов.

Следует отметить, введение фторид-ионов оказывает влияние на поведение образцов исследуемых композитов в процессе обжига. Присутствие CaF_2 в составе образца и его взаимодействие с ГАП при термообработке с образованием ФАП препятствуют разложению ГАП на ТФК (см. Таблицу 2), структурно стабилизируя ГАП, полученный осаждением из раствора, до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом [2, 24]. Раньше всех начало разложения апатитовой фазы с образованием следовых количеств трикальцийфосфата при 1000°C происходит в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%TiO_x$, при этом присутствие фазы апатита наряду с образованием ТКФ в композитах, содержащих 10-15 масс.% TiO_x обнаруживается и при 1200°C, в то время как в случае предварительно отожженной смеси $CaF_2 - TiO_x$ фаза апатита полностью разлагается на трикальцийфосфат при этой температуре.

В процессе отжига в композитах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$ наряду с процессами, характерными для стехиометрического ГАП, согласно

данным РФА, происходят структурные разупорядочения, вызванные фазовыми переходами, связанными с присутствием армирующих компонентов, сопровождающиеся изменением линейных параметров образца: изменением массы и геометрических размеров. Температурное поведение полученных в работе композитов отличается от стехиометрического ГАП (см. Таблицу 3).

Таблица 2. Результаты РФА композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ГАП	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП	ГАП ТКФ	ГАП ТКФ	ГАП ТКФ
ГАП смесь $CaF_2 - TiO_x$	ГАП CaF_2 TiO TiO_2 Ti_2O	CaF_2 TiO $TiOF_2$ TiO_2 $Ti_{10}O_{19}$ ФАП	CaF_2 TiO_2 ГАП ФАП	CaF_2 $TiOF_2$ TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ТКФ
ГАП $15\%CaF_2 - 10\%TiO_x$	CaF_2 TiO_2 Ti_7O_{13} ГАП	CaF_2 TiO_2 Ti_4O_7 ГАП ФАП	CaF_2 TiO_2 $TiOF_7$ $TiOF_2$ ГАП ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП ТКФ (следы)	CaF_2 TiO_2 ФАП ТКФ
ГАП $15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$	ГАП CaF_2 TiO TiO_2	ГАП CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП	CaF_2 TiO_2 ФАП ТКФ

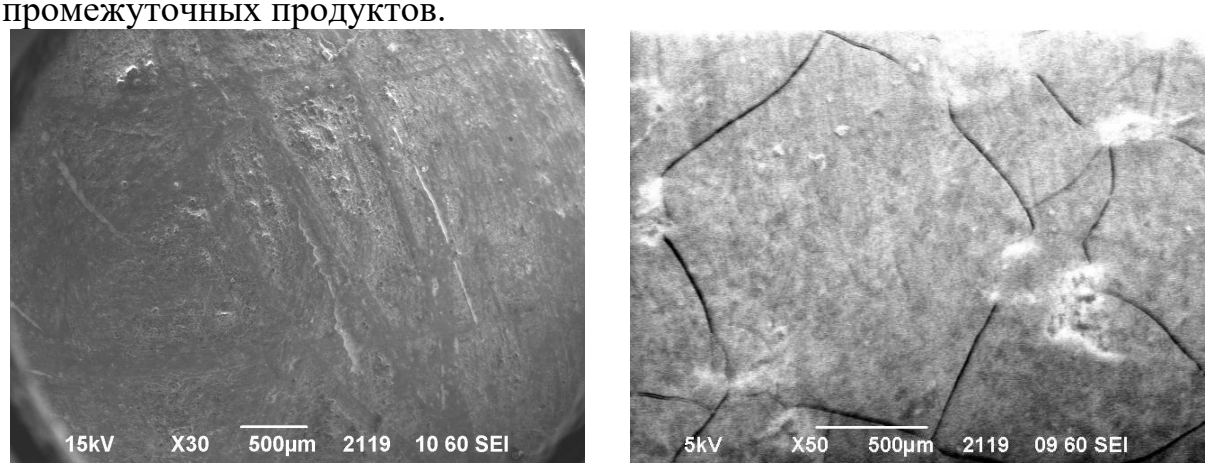
Таблица 3. Изменение параметров исследуемых образцов при разных температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, $\pm\Delta h$, %					
	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-2,17	-1,86	-2,11	-3,23	-7,94	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ смесь $CaF_2 - TiO_x$	-0,75	-0,94	-1,31	-2,43	-3,18	-3,00
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%TiO_x$	-0,64	-0,64	-1,92	-3,21	-2,40	-0,80
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$	0,18	-0,88	-2,12	-2,65	-2,30	-2,65
Изменение массы, $\pm\Delta m$, %						
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-4,30	-4,78	-6,40	-8,04	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ смесь $CaF_2 - TiO_x$	-2,75	-3,76	-5,69	-6,77	-6,44	-7,95
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%TiO_x$	-2,67	-4,28	-5,94	-6,23	-5,16	-6,62
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$	-2,60	-4,20	-5,7	-5,82	-4,20	-6,99

Для всех исследуемых композитов вне зависимости от состава и способа получения, как и для стехиометрического ГАП, характерно монотонное снижение линейных параметров образца в интервале температур 25-800°С. Дальнейший обжиг композиционных материалов состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ смесь $CaF_2 - TiO_x$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 10\%TiO_x$ сопровождается резким увеличением массы и линейных размеров таблетированного образца в интервале температур 800-1000°С, что приводит к трещинообразованию (см. рис. 2) вследствие начала процесса разложения фазы апатита и перехода ее в ТКФ. В системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$ протекание процессов спекания не так ярко выражено, что позволяет ему проявить максимальные прочностные свойства при 1000°С по сравнению с другими исследуемыми образцами.

Происходящие в процессе спекания изменения параметров образца сказываются на прочностных характеристиках исследуемых систем. Результаты измерения микротвердости образцов представлены в Таблице 3.

Все исследуемые образцы, кроме $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$ показали провал по микротвердости после термообработки при 400°С, при этой температуре происходит перестройка структуры ГАП и потеря части кристаллической воды, кроме того присутствуют примесные фазы промежуточных продуктов.



а б

Рис. 2. Морфология таблетированных образцов композиционных материалов на основе осажденного ГАП: а – ГАП-15%CaF_2 – 15%TiO_x; б – ГАП-15%CaF_2 – 10%TiO_x.

Экспериментально установлено, что в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - CaF_2 - TiO_x$ оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотной структурой, является образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$, который может быть использован для разработки на его основе композиционных

материалов медицинского назначения.

Таблица 4. Микротвердость стехиометрического ГАП и композитов на его основе при различных температурах.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа						
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
ГАП	52	71	53	75	87	183	–
ГАП смесь $CaF_2 - TiO_x$	71	105	90	124	150	351	784
ГАП 15%CaF_2 –10%TiO_x	83	118	98	148	146	368	492
ГАП 15%CaF_2 –15%TiO_x	72	111	143	149	185	410	675

Для формирования покрытия использован «щадящий» метод нанесения – пропитка, позволяющий сохранить биоактивность материала покрытия и предполагающий улучшение адгезионных свойств композита, за счет введения в его состав органических веществ, в частности желатина. Желатин – это денатурированный белок, полученный путем гидролиза коллагена. Он дешев, разлагаем и не обладает иммуногенностью. Образуя, мостики между частицами ГАП, он увеличивает механическую прочность покрытия, повышая стойкость к вымыванию, а, с другой стороны, взаимодействуя с физиологическими жидкостями и клетками организма, усиливает остеопроводимость.

В ходе работы на пористых стальных матрицах было сформировано биоактивное покрытие, компонентами которого являлись упрочненный композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$, желатин в качестве связующего агента и покрытие ГАП–желатин (образец сравнения).

Характеристики исходных порошковых материалов представлены в Таблице 1. Результаты формирования покрытий на стальных матрицах (пористость 40%) приведены в Таблице 6.

Таблица 5. Результаты оценки поверхностных характеристик компонентов покрытия.

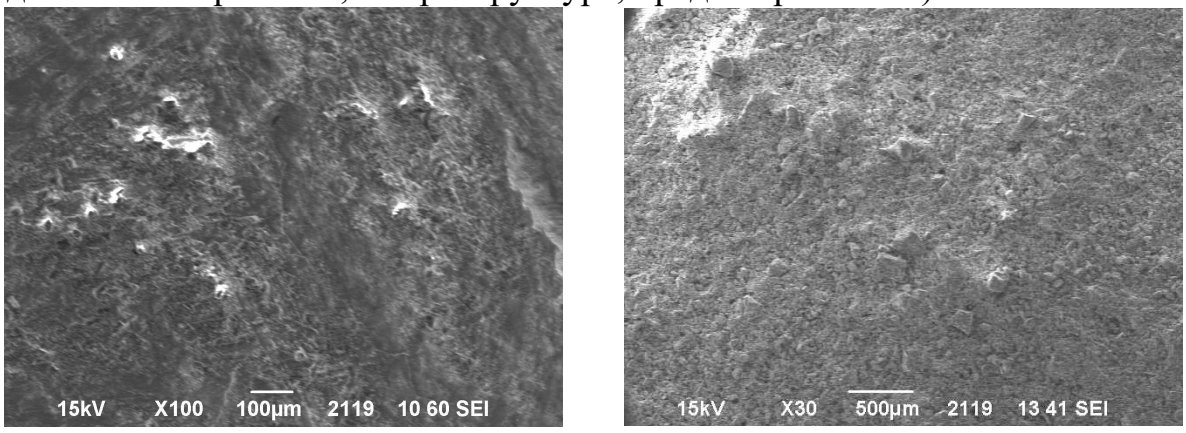
Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м^2/г			
	25°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,8021	–	12,1417	0,4359
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$	63,9806	31,6764	5,2865	0,7269
Площадь пор S_p, м^2/г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10,3677	–	0,7829	0,3455
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$	2,4232	0,6023	–	1,0519
Объем пор V_p, см^3/г				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,0055	–	0,0005	0,0002
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$	0,0010	0,0004	–	0,0006

Таблица 6. Результаты обработки металлических образцов водно-желатиновой суспензией $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и суспензией композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$.

Исследуемый образец	№ опыта	m_s ., г	m_f ., г	Δm , г	Δm , %	$\sum \Delta m$, г	$\sum \Delta m$, %
ГАП–желатин	1	0,53855	0,60440	0,06585	12,28	0,06585	12,28
	2	0,60440	0,96060	0,35620	58,93	0,42205	78,36
	3	0,96060	1,34400	0,38340	39,91	0,80545	149,56
	4	1,34400	1,99200	0,57800	43,01	1,38345	256,88
Композит–желатин	1	0,46000	0,70500	0,24500	53,26	0,24500	53,26
	2	0,70500	0,80700	0,10200	12,64	0,34700	75,43
	3	0,80700	1,03500	0,22800	28,36	0,57500	125,00
	4	1,03500	1,49600	0,46100	44,54	1,03600	225,22

Здесь m_s – исходная масса, m_f – конечная масса, Δm – прибыль массы, $\sum \Delta m$ – суммарная прибыль.

Проведены сравнительные исследования покрытий ГАП–желатин и упрочненный композит–желатин на металлических матрицах (см. рис. 3), позволяющие оценить влияние фазового состава материала покрытия на его механические свойства (адгезионная прочность, микротвердость, удельная поверхность, микроструктура, предел прочности).



а б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности биоактивных покрытий: упрочненный композит–желатин (а) и ГАП–желатин (б), нанесенных на нержавеющую сталь (пористость 40%).

Таблица 7. Результаты обработки поверхности различных материалов водно-желатиновыми суспензиями ГАП и композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$.

Материал покрытия	Характеристики покрытия		
	Адгезия, Н/м^2	Микротвердость (HV), МПа	Предел прочности на трехточечный изгиб, МПа
ГАП–желатин	1089	19	5,53
Композит–желатин	1318	25-35	8,69

Установлено (см. Таблицу 7), что использование упрочненного материала $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$ совместно с желатином в составе биоактивного покрытия позволяет существенно повысить адгезию,

увеличить предел прочности и почти в 2 раза повысить его твердость в отличие от покрытий ГАП-желатин.

4. Заключение

В ходе работы изучена возможность упрочнения наноструктурированного осажденного гидроксиапатита посредством механохимического армирования его оксидом титана и фторидом кальция (15 масс.% CaF_2, 10-15 масс.% TiO_x) как в индивидуальном состоянии, так и в виде предварительно отожженной смеси. Выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, морфология, характеристики поверхности, линейная усадка и микротвердость. Экспериментально установлено, что наиболее перспективной для разработки на ее основе биокомпозитов является материал состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$. Композиционный материал данного состава обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, развитой поверхностью, что делает его перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения в медицинскую практику.

В этой связи оценена возможность практического применения полученного композиционного материала в качестве компонента биоактивного покрытия, пригодного для нанесения на матрицы различной природы и пористости. Введение желатина в состав покрытия в качестве связующего агента позволяет существенно сократить сроки формирования, значительно повышает адгезионную прочность и способствует образованию равномерной развитой поверхности на пористых и гладких, в том числе стеклянных подложках. Кроме того, желатин в составе смеси улучшает реологические свойства получаемой суспензии и, как следствие, увеличивает пластичность наносимого покрытия, что позволит формировать покрытие на костные имплантаты различной формы и размера.

Показано, что использование упрочненного пористого композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%CaF_2 - 15\%TiO_x$ позволяет повысить его адгезионную прочность, микротвердость и предел прочности на изгиб по сравнению с покрытиями на основе стехиометрического ГАП.

На разработанный композиционный материал подана заявка на патент.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Mondal, S.** Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials / S. Mondal, S. Park, J. Choi et al. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 321. – Art. № 103013. – 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
2. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
3. **Zhou,H.** Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering / H. Zhou, J. Lee // Acta Biomaterialia.
– 2011. – V. 7. – I. 7. – P. 2769-2781. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.019.
4. **Wang, H.X.** In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process / H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang, C.X. Ren, L.G. Wang // Acta Biomaterialia. – 2010. – V. 6.– I. 5. – P. 1743-1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
5. **John, K.R.St.** 2 - Mechanical biocompatibility of dental materials / K.R.St. John // Biocompatibility of Dental Biomaterials; Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – 2017. – P. 9-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-100884-3.00002-3.
6. **Kim, H-W.** Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications / H-W. Kim, Y-J. Noh, Y-H. Koh, H-E. Kim, H-M. Kim // Biomaterials. – 2002. – V. 23. – I. 20. – P. 4113-4121. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00150-3.
7. **Guidara, A.** The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–FAP composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 202. – P. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.
8. **Htun, Z.L.** Characterization of CaO–ZrO_2 reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement / Z.L. Htun, N. Ahmad, A.A. Thant, A.-F.M. Noor // Procedia Chemistry. – 2016. – V. 19. – P. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.
9. **Mobasherpour, I.** Effect of the addition ZrO_2–Al_2O_3 on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness / I. Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S.S. Razavi-Toosi, R. Darvishi Kamachali // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – I. 4. – P. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.
10. **Placido, F.** Titanium dioxide coatings for medical devices / F. Placido, A. McLean, A.A. Ogwu, W. Ademosu // In: Surgical Tools and Medical Devices; ed. by M.J. Jackson, W. Ahmed. – Cham: Springer, 2016. – pp. 81-91. DOI: 10.1007/978-3-319-33489-9_3.
11. **Rempel, S.V.** Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiOy/HAp nanocomposite / S.V. Rempel, D.A. Eselevich, E.Yu. Gerasimov, A.A. Valeeva // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 800. –P. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.
12. **Rempel, S.V.** The effect of substoichiometric nanocrystalline titanium monoxide (TiO_y) additions on the strength properties of hydroxyapatite (HAp) / S.V. Rempel, E.A. Bogdanova, A.A. Valeeva et al. // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – I. 5. – P. 476-482. DOI: 10.1134/S0020168516050137.
13. **Rempel, S.V.** Vacuum-made nanocomposite of low-temperature hydroxyapatite (HAp) and hard nonstoichiometric titanium monoxide (TiO_y) with enhanced mechanical properties / S.V. Rempel, A.A. Valeeva, E.A. Bogdanova et al. // Mendeleev Communications. – 2016. – V. 26. – I. 6. – P. 543-545. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.11.029.
14. **Farzin, A.** Comparative evaluation of biocompatibility of dense nanostructured and microstructured hydroxyapatite/titania composites / A. Farzin, M. Ahmadian, M.H. Fathi // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – V. 33. – I. 4. – P. 2251-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.053.
15. **Khalajabadi, S.Z**. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO_2 nanocomposite for biomedical applications / S.Z. Khalajabadi, N. Ahmad, S. Izman et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 696. – P. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
16. **He, Y.** Microstructure evolution, electrochemical properties and in-vitro properties of Ti-Nb-Zr based biocomposite by hydroxyapatite bioceramic / Y. He, Y. Zhang, Y. Jiang, R. Zhou, J. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 764. – P. 987-1002, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
17. **Chen, Y.** Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents / Y. Chen, X. Miao // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – I. 11. – P. 1205-1210. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.027.
18. **Zang, M.** Characterization, mechanical properties, corrosion behavior and bone-like apatite formation ability of fluorine substituted hydroxyapatite coating / M. Zang, L. Li, X. Sun et al. // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2024. – V. 151. – Art. № 106364. – 8 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106364.
19. **Панкратов, А.С.** Проблемы биоинтеграции микро- и нанокристаллического гидроксиапатита и

подходы к их решению / А.С. Панкратов, И.С. Фадеева, В.В. Минайчев и др. // Гены и клетки. – 2018. – Т. 13. – № 3. – С. 46-51. DOI: 10.23868/201811032.
20. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
21. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
22. **Переверзев, Д.И.** Получение биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, допированного оксидом циркония и фторидом кальция / Д.И. Переверзев, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697.
23. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
24. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.02.2024.
25. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
26. Желатин. Технические условия: ГОСТ 11293-89. – Взамен ГОСТ 11293-78, ГОСТ 4821-77, ГОСТ ЭД 1 4821-87, ТУ 10-02-01-21-86; введ. 01.07.1991. – М.: ИПК Изд-во Стандартов, 1989. – 24 с.

References:

1. Mondal S., Park S., Choi J. et al. Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials, *Advances in Colloid and Interface Science,* 2023, vol. 321, art. no. 103013, 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
2. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
3. Zhou H., Lee J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, *Acta Biomaterialia,* 2011, vol. 7, issue 7, pp. 2769-2781. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.019.
4. Wang H.X., Guan S.K., Wang X., Ren C.X., Wang L.G. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, issue 5, pp. 1743-1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
5. John K.R.St. 2 - Mechanical biocompatibility of dental materials, *Biocompatibility of Dental Biomaterials; Woodhead Publishing Series in Biomaterials,* 2017, pp. 9-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-100884-3.00002-3.
6. Kim H-W., Noh Y-J., Koh Y-H., Kim H-E., Kim H-M. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications, *Biomaterials*, 2002, vol. 23, issue 20, pp. 4113-4121. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00150-3.
7. Guidara A., Chaari K., Fakhfakh S., Bouaziz J. The effects of MgO, ZrO_2 and TiO_2 as additives on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–FAP composite, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, vol. 202, pp. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.
8. Htun Z.L., Ahmad N., Thant A.A., Noor A.-F.M. Characterization of CaO–ZrO_2 reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement, *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.
9. Mobasherpour I., Solati Hashjin M., Razavi Toosi S.S., Darvishi Kamachali R. Effect of the addition ZrO_2–Al_2O_3 on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness, *Ceramics International*, 2009, vol. 35, issue 4, pp. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.
10. Placido F., McLean A., Ogwu A.A., Ademosu W. Titanium dioxide coatings for medical devices, *Surgical Tools and Medical Devices*, ed. by M.J. Jackson, W. Ahmed. Cham, Springer, 2016, pp. 81-91. DOI: 10.1007/978-3-319-33489-9_3.
11. Rempel S.V., Eselevich D.A., Gerasimov E.Yu., Valeeva A.A. Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiO_y/HAp nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 800, pp. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.

12. Rempel S.V., Bogdanova E.A., Valeeva A.A. et al. The effect of substoichiometric nanocrystalline titanium monoxide (TiO_y) additions on the strength properties of hydroxyapatite (HAp), *Inorganic Materials.* 2016, vol. 52, issue 5, pp. 476-482. DOI: 10.1134/S0020168516050137.
13. Rempel S.V., Valeeva A.A., Bogdanova E.A. et al. Vacuum-made nanocomposite of low-temperature hydroxyapatite (HAp) and hard nonstoichiometric titanium monoxide (TiO_y) with enhanced mechanical properties, *Mendeleev Communications*, 2016, vol. 26, issue 6, pp. 543-545. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.11.029.
14. Farzin A., Ahmadian M., Fathi M.H. Comparative evaluation of biocompatibility of dense nanostructured and microstructured hydroxyapatite/titania composites, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, issue 4, pp. 2251-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.053.
15. Khalajabadi S.Z., Ahmad N., Izman S. et al. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO_2 nanocomposite for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, V. 696, pp. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
16. He Y., Zhang Y., Jiang Y., Zhou R., Zhang J. Microstructure evolution, electrochemical properties and in-vitro properties of Ti-Nb-Zr based biocomposite by hydroxyapatite bioceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V. 764, pp. 987-1002. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
17. Chen Y., Miao X. Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents, *Biomaterials*, 2005, vol. 26, issue 11, pp. 1205-1210. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.027.
18. Zang M., Li L., Sun X. et al. Characterization, mechanical properties, corrosion behavior and bone-like apatite formation ability of fluorine substituted hydroxyapatite coating, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* 2024, vol. 151, art. no. 106364, 8 p. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2023.106364.
19. Pankratov A.S., Fadeeva I.S., Minaychev V.V. et al. Problemy biointegracii micro i nanokristallichekogo gidroksiapatita i podkhody k ikh resheniyu [A biointegration of micro and nanocrystalline hydroxyapatite: problems and perspectives], *Geny i kletki [Genes and Cells]*, 2018, vol. 13, No 3, pp. 46-51. DOI: 10.23868/201811032. (In Russian).
20. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
21 Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya suspenzii apatita* [Method of preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
22. Pereverzev D.I., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, dopirovannogo oksidom cirkoniya i ftoridom kal'ciya [Creating biocomposites based on nano-sized hydroxyapatite doped with zirconium oxide and calcium fluoride], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697. (In Russian).
23. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian).
24. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/ (accessed 15.02.2024).
25. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
26. *Zhelatin. Tekhnicheskie usloviya: GOST 11293-89 [Gelatin. Specifications], State Standard RF, no. 11293-89. Moscow, IPK Standartov Publ., 1989, 24 p. (in Russian).*

Original paper

Study of the possibility of obtaining composites based on nanoscale hydroxyapatite reinforced with titanium oxide and calcium fluoride

E.A. Bogdanova[1,2], V.M. Skachkov[1], K.V. Nefedova[1]
[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*
[2]*Giredmet, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.779

Abstract: The article discusses the possibility of obtaining a hardened composite material with a porous structure based on nanostructured hydroxyapatite (HAP) synthesized by precipitation from a solution. The new material by the mechanochemical synthesis of hydroxyapatite with aluminum,

silicon, nickel, hafnium and titanium was obtained. The synthesized samples are certified using modern physical and chemical methods of analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite on the sintering processes and the strength characteristics of the studied samples is shown. It has been experimentally established that the $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 15%CaF_2-15%TiO_x. system is the most promising for the development of biocomposites based on it. Composite materials of this composition have a dense uniform structure with a high degree of crystallinity, with developed porosity, and are a promising material for further research in order to introduce it into medical practice. The possibility of practical application of the obtained composite material as a component of a bioactive coating is evaluated. A patent application has been filed for the developed composite material.
Keywords: hydroxyapatite, fluorapatite, titanium oxide, calcium fluoride, sintering, composite biomaterials, microhardness, bioactive coating.

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет».
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук».
Нефедова Ксения Валерьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источник тока, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук».

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC Giredmet
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Ksenia V. Nefedova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of promising and functional materials for CCS, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 30.08.2024; принята/accepted 05.09.2024.

УДК 621.315.592 *Оригинальная статья*

Покрытия из наностержней гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 для эффективного детектирования ацетона

К.Д. Буй[1], С.С. Налимова[1], З.В. Шомахов[2], А.М. Гукетлов[2], С.С. Бузовкин[1], А.А. Рыбина[1]

[1]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5 лит. Ф

[2]ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

congdoan6997@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.794

Аннотация: Гетероструктура типа II *ZnO*/*Zn*2*SnO*4 была рассмотрена для применения в газовых сенсорах. Методом гидротермального синтеза на поверхности подложки *BI*2 с напыленными электрическими контактами (сенсорная платформа) были выращены наностержни *ZnO* с оболочкой *Zn*2*SnO*4. Были исследованы газочувствительные свойства к различным газам-аналитам (изопропанол, этанол и ацетон) с помощью комбинированной лабораторной установкой, позволяющей производить измерения отклика сопротивлений и спектроскопии электрического импеданса. При рабочей температуре 150°C образец показал оптимальную чувствительность к ацетону (1000 мд), отклик R_a/R_g достигал значения 11. Годограф импеданса, построенный по результатам измерений в присутствии паров ацетона, при рабочей температуре 200°C демонстрирует последовательные изменения. Эта рабочая температура показала более четкую оптимизацию по сравнению с другими исследованиями, где рабочая температура сенсора составляла от 300 до 450°C. Кроме того, была представлена энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры *ZnO*/*Zn*2*SnO*4 и обсужден механизм детектирования ацетона. Структура наностержней *ZnO/Zn*2*SnO*4 обуславливает улучшенный отклик за счет хемосорбции кислорода на поверхности оболочек *Zn*2*SnO*4.

*Ключевые слова: оксид цинка, ортостаннат цинка, гидротермальный метод, газовый сенсор, детектирование ацетона, ZnO/Zn*2*SnO*4.

1. Введение

Летучие органические соединения (ЛОС), такие как формальдегид, винилбензол, ацетон ($(CH_3)_2CO$) и др., связаны с такими заболеваниями, как астма, рак легких, болезни сердца и хроническая обструктивная болезнь легких (ХОБЛ). Согласно отчетам, 17% загрязнения воздуха в помещениях связано с присутствием ЛОС, поскольку эти соединения легко испаряются при комнатной температуре [1]. Особенно широкое применение нашли газоаналитические устройства для определения паров ацетона, в частности, как биомаркер для диабета, так как его можно обнаружить в выдыхаемом воздухе у пациентов с диабетом [2].

Бинарные оксиды металлов, такие как ZnO, TiO_2 и SnO_2, являются наиболее широко используемыми материалами для транспорта электронов в преобразователях энергии и оптоэлектронных устройствах (например,

© К.Д. Буй, С.С. Налимова, З.В. Шомахов, А.М. Гукетлов, С.С. Бузовкин, А.А. Рыбина, 2024

фотодиоды, сенсибилизированные красителем и перовскитные солнечные элементы) [3]. Оксид цинка, перспективный полупроводник n-типа, находит широкое применение в различных устройствах, включая газовые датчики, фотокатализаторы, оптоэлектронные устройства и солнечные элементы. Как одни из ведущих кандидатов для применения в газовых датчиках благодаря своим преимуществам высокой чувствительности, стабильности и низкой стоимости, наноструктуры ZnO уже широко используются для обнаружения газов, таких как CO [4,5], NO_2 [6] и этанол [7]. Были отмечены несколько недостатков, таких как относительно высокие рабочие температуры (обычно в диапазоне от 300 до 450°C) и отсутствие полной селективности, что затрудняет выделение одного газа среди других компонентов [1].

Трехкомпонентные оксиды металлов, такие как Zn_2SnO_4, $BaSnO_3$ и $BaTiO_3$ были исследованы в качестве альтернативы и продемонстрировали улучшенную производительность и функциональность по сравнению с бинарными оксидами [8, 9]. Ортостаннат цинка Zn_2SnO_4, полупроводник n-типа, привлекает внимание благодаря своему потенциалу для применения в областях прозрачных проводящих покрытий, газовых сенсоров и перовскитных солнечных элементов, благодаря ширине запрещенной зоны, равной 3,6 эВ, высокой подвижности носителей заряда и проводимости, а также низкому показателю преломления [3]. Были изучены различные методы синтеза, включая RF-распыление [10], импульсное лазерное осаждение [11], гидротермальный метод [12], транспорт в паровой фазе [13] и золь-гель метод [14], для синтеза наностержней Zn_2SnO_4 и их гетероструктур с различной морфологией.

Различные композиты на основе Zn_2SnO_4, такие как Zn_2SnO_4 / ZnO [15], Zn_2SnO_4 / RGO [16], PdO / Zn_2SnO_4 [17], полипиррол / Zn_2SnO_4 [18], продемонстрировали отличные газочувствительные свойства. Однако, насколько нам известно, редки сообщения о применении композитов на основе Zn_2SnO_4, включая чистые материалы Zn_2SnO_4, в качестве сенсоров для детектирования ацетона [19].

Методы измерения электрического импеданса используются для более глубокого понимания механизма взаимодействия газ/твердое тело и определения активных областей в сенсорном устройстве (поверхность, интерфейс, зерно и граница зерна), участвующих в детектировании аналитов [20, 21]. При соответствующих условиях вклад объема, границы зерен и электродов в общее сопротивление образцов может быть разделен за счет различий в их откликах на приложенный сигнал переменной частоты (АС).

В статье рассматриваются исследования применения

гетероструктуры наностержней ZnO с оболочкой Zn_2SnO_4 в качестве газовых сенсоров. Изучается способность данного образца обнаруживать пары изопропанола, ацетона и этанола путем изменения сопротивления. Проводятся исследования электрического импеданса и оптимальной рабочей температуры сенсорных слоев, изготовленных на основе данной гетероструктуры.

2. Метод синтеза

Зародышевый слой наночастиц ZnO был нанесен методом центрифугирования. Раствор для нанесения был приготовлен путем растворения ацетата цинка дигидрата $(ZnAc \cdot 2H_2O)$ в дистиллированной воде (50 мл). После перемешивания при 25°C в течение 10 минут полученный раствор был нанесен на предварительно очищенные подложки $BI2$ с напыленными электрическими контактами (сенсорная платформа) при скорости вращения 3000 об/мин в течение 15 секунд, с нанесением 3 слоев. Затем образцы были отожжены при 500°C в течение 15 минут на воздухе для формирования наночастиц ZnO на поверхности сенсорной платформы и удаления органических остатков.

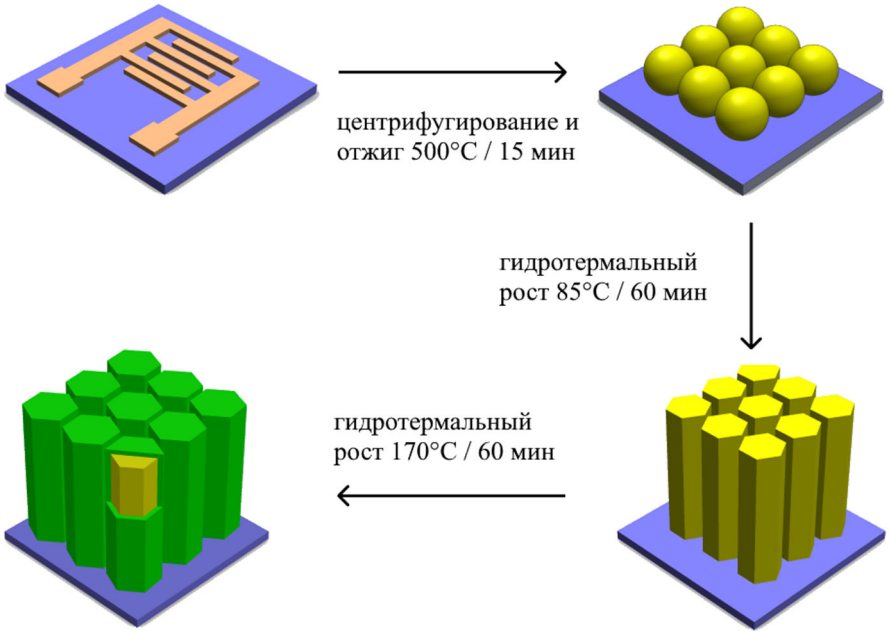


Рис. 1. Синтез массивов наностержней гетероструктуры ZnO / Zn_2SnO_4.

Массив наностержней ZnO был выращен на подложках с зародышевым слоем наночастиц ZnO методом гидротермального синтеза. Ростовой раствор был приготовлен путем растворения нитрата цинка гексагидрата $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ и гексаметилентетрамина в дистиллированной воде (50 мл). После перемешивания в течение 10 минут раствор был помещен в автоклав (объемом 50 мл). Затем подложки с зародышевым слоем ZnO были погружены в полученный раствор.

Наконец, ростовой раствор был нагрет до 85°C в печи и выдержан в течение 1 часа. Полученные образцы были промыты деионизированной водой и этанолом и отожжены при 500°C в течение 15 минут.

Оболочка Zn_2SnO_4 была синтезирована методом гидротермального синтеза с последующим отжигом в муфельной печи [22-24]. Сначала раствор для нанесения был приготовлен путем растворения тригидрата станната калия ($K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$) и мочевины (CH_4N_2O) в водно-спиртовом растворе. Затем данный раствор был помещен в автоклав (объем 50 мл), также в него были погружены подложки. Далее раствор был нагрет до 170°C в печи и выдержан в течение 30 минут. В заключение образцы были отожжены при 500°C в течение 15 минут в воздушной атмосфере для формирования кристаллического слоя оболочки Zn_2SnO_4 на поверхности массива наностержней ZnO. На рис. 1 показана схема процесса синтеза гетероструктуры Zn_2SnO_4 / ZnO на подложках $BI2$.

3. Характеристика и измерение материалов

Для исследования газочувствительных свойств полученных образцов была разработана комбинированная лабораторная установка, позволяющая производить измерения при различных температурах и с возможностью оптической накачки. В данной установке воздух прогоняется через систему с помощью компрессора, а его осушение осуществляется путем пропускания через емкость, наполненную силикагелем. Затем поток осушенного воздуха проходит через барботер, наполненный жидкостью, пары которой будут детектироваться. При необходимости имеется возможность снижения концентрации газа путем разбавления его осушенным воздухом. Полученный таким методом детектируемый газ попадает в ячейку с образцом и затем выводится из системы. Величина отклика сенсора определялась как $S = R_a / R_g$, где R_a и R_g представляли собой сопротивление сенсора в воздушной атмосфере и в присутствии целевого газа, соответственно.

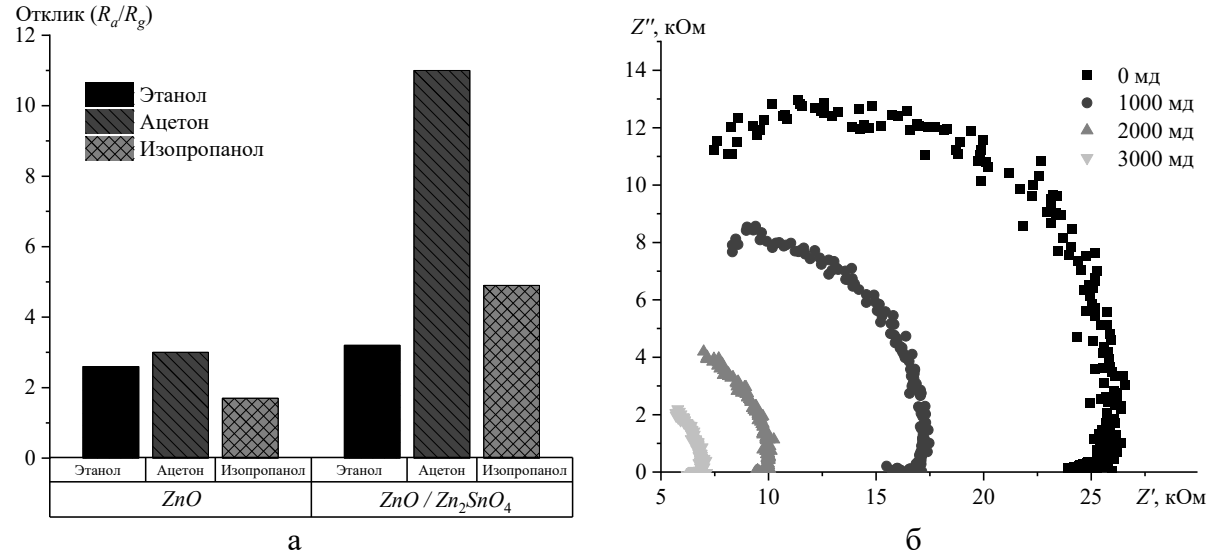
Метод спектроскопии импеданса приобрел широкую востребованность благодаря развитию технического и программного обеспечения, а также возможности изучения границ раздела фаз. Поэтому было решено оснастить лабораторный стенд возможностью измерения комплексного сопротивления образцов при различных частотах с использованием импедансметра Elins Z500P (Элинс, Черноголовка, Россия). Данный прибор позволяет варьировать амплитуду переменного сигнала в диапазоне 0…254 мВ и работать в частотном диапазоне от 1 Гц до 500 кГц.

При проведении исследования газочувствительных свойств образцов

с помощью спектроскопии импеданса выполняется последовательность следующих действий. Исследуемый образец помещается в установку. Проводится измерение спектра импеданса при включенном компрессоре, подающем воздух в установку. По завершении измерения спектра с помощью электромеханического клапана включается подача газа-реагента в камеру, выжидается 5 минут для взаимодействия газа с образцом. Проводится измерение спектра импеданса без выключения компрессора. Выключается подача газа в установку, включается подача воздуха; также выжидается 5 минут для процесса десорбции газа с образца. Проводится повторное измерение спектра импеданса на воздухе. В результате измерений могут наблюдаться различные годографы импеданса, характеризующие свойства исследуемого образца.

4. Газочувствительные свойства

Проведены экспериментальные измерения отклика образцов к выбранным газам (парам ацетона, этанола и изопропилового спирта) с концентрациями 1000 мд при температуре 150°C. На рис. 2 а показаны зависимости отклика газочувствительности образцов от выбранных газов. По результатам измерения, гетероструктура ортостанната цинка лучше чувствует газы, чем структура на основе оксида цинка (1,23 – 3,67 раз). Кроме того, отклик к парам ацетона оказался выше, чем к другим газам, его величина достигала 11.



а б

Рис. 2. Отклика газочувствительности образцов (а), годографы импеданса при температуре образцов 200°C (б).

Проведены экспериментальные измерения годографов импеданса образцов с изменением параметров рабочих температур (23 – 200°C) и концентраций газа ацетона (0 – 3000 мд). Годографы импеданса при различных концентрациях ацетона при температуре образцов 200°C представлены на рис. 2 б. Сопротивления образцов уменьшаются с

уведичением концентрации паров ацетона и рабочих температур. При температуре образцов 200°C, радиус годографа импеданса последовательно уменьшается с ростом концентрации паров ацетона.

5. Механизм газочувствительности

ZnO и Zn_2SnO_4 являются полупроводниками n-типа, и основными носителями заряда в них являются электроны. Более того, механизм чувствительности гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 к ацетону контролируется поверхностным сопротивлением, которое зависит от адсорбции и десорбции молекул газа на поверхности сенсорного материала, что приводит к изменению сопротивления материала.

Молекулы кислорода адсорбируются на поверхности оболочки Zn_2SnO_4, когда сенсорное устройство подвергается воздействию воздуха, и далее ионизируются с образованием O_2^-, O^- или O^{2-}, захватывая свободные электроны из гетероструктуры Zn_2SnO_4. При захвате электронов формируется поверхностный обедненный слой, что приводит к снижению концентрации носителей заряда и подвижности электронов, а также к увеличению сопротивления сенсора на воздухе. Детальные процессы этой реакции при различных рабочих температурах приведены в уравнениях (1)-(4). Затем вводится газ-восстановитель ацетон, который вступает в окислительно-восстановительную реакцию с ионосорбированными частицами кислорода O^- при рабочей температуре 200°C, освобождая захваченные электроны обратно в зону проводимости (5). Этот процесс значительно снижает высоту барьера Шоттки и уменьшает толщину обедненного слоя, что приводит к уменьшению сопротивления. В гетероструктуре ZnO/Zn_2SnO_4 оболочка Zn_2SnO_4 в первую очередь взаимодействует с молекулами ацетона, в то время как ядро ZnO играет вспомогательную роль в улучшении электронных свойств сенсора и общей производительности. Комбинация высокой удельной поверхности нанопроводов ZnO и каталитических свойств оболочки Zn_2SnO_4 приводит к созданию высокочувствительного и эффективного газового сенсора.

$$O_2\ (\text{газ}) \rightarrow O_2\ (\text{адс}), \quad (1)$$

$$O_2\ (\text{адс}) + e^- \rightarrow O_2^-\ (\text{адс})\ (\text{с рабочей температурой ниже 147℃}), \quad (2)$$

$$O_2^-\ (\text{адс}) + e^- \rightarrow 2O^-\ (\text{адс})\ (\text{с рабочей температурой ниже 147-397℃}), \quad (3)$$

$$O_2\ (\text{адс}) + 2e^- \rightarrow O^{2-}\ (\text{адс})\ (\text{с рабочей температурой выше 397℃}), \quad (4)$$

$$CH_3COCH_3\ (\text{газ}) + 8O^-\ (\text{адс}) \rightarrow 3CO_2\ (\text{газ}) + 3H_2O\ (\text{газ}) + 8e^- \quad (5)$$

(рабочая температура 200-400℃).

На рис. 3 а и 3 б показаны энергетические зонные диаграммы ZnO, Zn_2SnO_4 и Zn_2SnO_4/ZnO соответственно. Поскольку работа выхода (5,3 эВ) у

ZnO выше, чем у Zn_2SnO_4 (4,9 эВ), электроны будут переходить из зоны проводимости Zn_2SnO_4 в ZnO до достижения равновесия уровня Ферми. В результате со стороны Zn_2SnO_4 формируется обедненный электронами слой, а со стороны ZnO – обогащенный электронами слой. Это приводит к увеличению адсорбции молекул кислорода на интерфейсе Zn_2SnO_4 / ZnO. На поверхности сенсорного слоя находится больше центров для адсорбции молекул ацетона, что позволяет им взаимодействовать с большим количеством хемосорбированных ионов кислорода, в результате чего большее количество электронов возвращается в зону проводимости ZnO, обеспечивая высокий отклик. Кроме того, синергетический эффект ZnO и Zn_2SnO_4 также способствует улучшению газовой чувствительности сенсора. На рис. 3 в и 3 г показаны модели чувствительности сенсора в воздухе и в атмосфере ацетона соответственно.

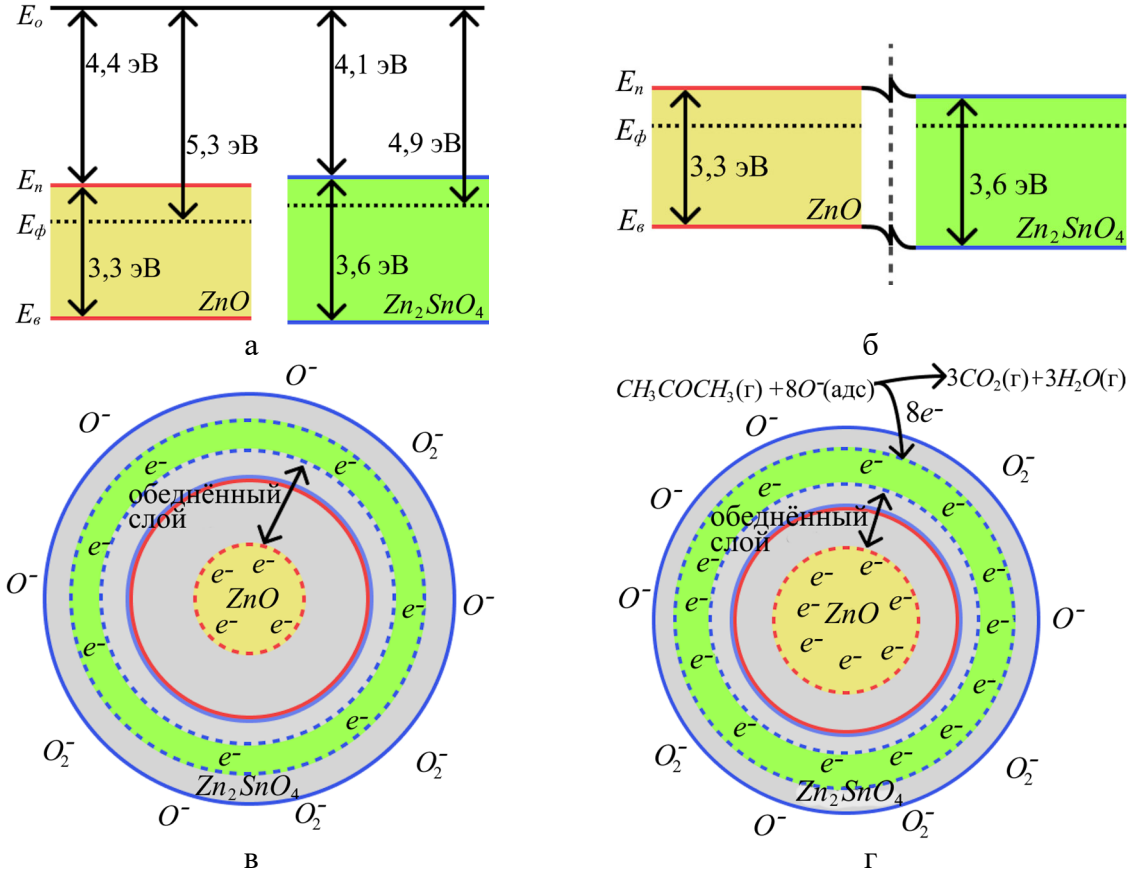


Рис. 3. Энергетическая диаграмма а) ZnO, Zn_2SnO_4 б) ZnO / Zn_2SnO_4 и модель газовых сенсоров ZnO / Zn_2SnO_4 при воздействии воздуха (в) и ацетона (г).

6. Выводы и заключение

В работе успешно синтезировали гетероструктуру ZnO / Zn_2SnO_4 с помощью двухстадийного гидротермального метода и последующего отжига. Сначала массив наностержней ZnO был выращен на зародышевом

слое наночастиц ZnO с использованием гидротермального метода. Затем аморфная оболочка системы $Zn-Sn-O$ была равномерно сформирована на поверхности наностержней ZnO методом гидротермальным методом, после чего проводился отжиг при 500°C на воздухе для кристаллизации оболочки Zn_2SnO_4.

Затем механизм газочувствительности сенсора ZnO/Zn_2SnO_4 был детально проанализирован и объяснен в рамках теории поверхностного заряда и n-n гетероперехода, сформированного между ZnO и Zn_2SnO_4. В результате были получены газочувствительные наноструктуры ZnO/Zn_2SnO_4, показывающие высокий отклик к парам органических растворителей. Показано, что полученная гетероструктура позволяет селективно обнаруживать пары ацетона. Установлено, что при рабочей температуре 200°C годографы импеданса могут эффективно использоваться для определения концентрации паров ацетона.

Библиографический список:

1. **Al-Hardan, N.H**. Conductometric gas sensing based on ZnO thin films: an impedance spectroscopy study / N.H. Al-Hardan, A.A. Aziz, M.J. Abdullah, N.M. Ahmed // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2018. – V. 7. – № 9. – P. P487-P490. DOI: 10.1149/2.0201809jss.
2. **Verma, A.** Advancements in nanohybrid material-based acetone gas sensors relevant to diabetes diagnosis: a comprehensive review / A. Verma, D. Yadav, S. Natesan et al. // Microchemical Journal. – 2024. – V. 201. – Art. № 110713. – 32 p. DOI: 10.1016/j.microc.2024.110713.
3. **Han, G.** Thermal evaporation synthesis of vertically aligned Zn_2SnO_4/ZnO radial heterostructured nanowires array / G. Han, M. Kang, Y. Jeong et al. // Nanomaterials (Basel, Switzerland). – 2021. – V. 11. – I. 6. – Art. № 1500. – 9 p. DOI: 10.3390/nano11061500.
4. **Nalimova, S.S.** Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures / S.S. Nalimova, V.M. Kondratev, A.A. Ryabko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – I. 1. – Art. № 012033. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012033.
5. **Kondratev, V.M.** Technologically feasible ZnO nanostructures for carbon monoxide gas sensing / V.M. Kondratev, A.D. Bolshakov, S.S. Nalimova // 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 26-29 January 2021. – St. Petersburg, Moscow, Russia: IEEE Publ., 2021. – P. 1163-1166. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396573.
6. **Choi, M.S.** Selective, sensitive, and stable NO_2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets / M.S. Choi, M.Y. Kim, A. Mirzaei et al. // Applied Surface Science. – 2021. – V. 568. – Art. № 150910. – 14 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.
7. **Карпова, С.С.** Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 8. – С. 1022-1036.
8. **Шомахов, З.В.** Улучшение сенсорных характеристик бинарных и тройных оксидных наносистем / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, А.А. Рыбина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.879.
9. **Налимова, С.С.** Газовые сенсоры на основе наноструктур двойных и тройных оксидных систем / С.С. Налимова, В.А. Мошников, З.В. Шомахов, В.М. Кондратьев // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2024. – Т. 27. – № 2. – С. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118.
10. **Pang, C.** Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn_2SnO_4 nanowires / C. Pang, B. Yan, L. Liao et al. // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – I. 46. – Art. № 465706. – 4 p. DOI: 10.1088/0957-4484/21/46/465706.
11. **He, L.** Preparation and characterization of heteroepitaxial Zn_2SnO_4 single crystalline films prepared on MgO (100) substrates / L. He, C. Luan, Di Wang et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – V. 103. –

I. 4. – P. 2555-2561. DOI: 10.1111/jace.16943.
12. **Ryabko, A.A.** Gas sensitivity of nanostructured coatings based on zinc oxide nanorods under combined activation / A.A. Ryabko, A.A. Bobkov, S.S. Nalimova et al. // Technical Physics. – 2023. – V. 68. – I. S1. – S13-S18. DOI: 10.1134/S106378422390053X.
13. **Tharsika, T.** Gas sensing properties of zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process / T. Tharsika, A. Haseeb, S.A. Akbar et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 618. – P. 455-462. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.192.
14. **Bao, S.** Mesoporous Zn_2SnO_4 as effective electron transport materials for high-performance perovskite solar cells / S. Bao, J. Wu, X. He et al. // Electrochimica Acta. – 2017. – V. 251. – P. 307-315. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.083.
15. **Fan, H.** Ultra-long Zn_2SnO_4 -ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection / H. Fan, S. Xu, X. Cao et al. // Applied Surface Science. – 2017. – V. 400. – P. 440-445. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.221.
16. **He, F.** One-step solvothermal synthesis of Zn_2SnO_4/rGO composite material and highly gas sensing performance to acetone / F. He, Q. Du, Y. Zhang et al. // Solid State Sciences. – 2024. – V. 155. – Art. № 107638. – 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107638.
17. **Yang, X.** Enhanced gas sensing properties of monodisperse Zn_2SnO_4 octahedron functionalized by PdO nanoparticals / X. Yang, H. Gao, L. Zhao et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 266. – P. 302-310. DOI: 10.1016/j.snb.2018.03.121.
18. **Zhang, D.** Fabrication of polypyrrole/Zn_2SnO_4 nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application / D. Zhang, Z. Wu, X. Zong, Y. Zhang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 274. – P. 575-586. DOI: 10.1016/j.snb.2018.08.001.
19. **Lu, J.** Heterostructures of mesoporous hollow Zn_2SnO_4/SnO_2 microboxes for high-performance acetone sensors / J. Lu, Y. Xie, F. Luo et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 844. – Art. № 155788. – 8 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155788.
20. **Bobkov, A.** Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials Based on por-Si, por-Si Incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors / A. Bobkov, V. Luchinin, V. Moshnikov et al. // Sensors (Basel, Switzerland). – 2022. – V. 22. – I. 4. – Art. № 1530. – 14 p. DOI: 10.3390/s22041530.
21. **Kondratev, V.M.** Si nanowire-based Schottky sensors for selective sensing of NH_3 and HCl via impedance spectroscopy / V.M. Kondratev, E.A. Vyacheslavova, T. Shugabaev et al. // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – V. 6. – I. 13. – P. 11513-11523. DOI: 10.1021/acsanm.3c01545.
22. **Шомахов, З.В.** Изменение энергетики поверхностных адсорбционных центров ZnO при легировании оловом / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, В.М. Кондратьев и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. – Вып. 8. – С. 58-63. DOI: 10.31857/S1028096023080137.
23. **Шомахов, З.В.** Наноструктуры станната цинка для газовых сенсоров с высоким быстродействием / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, Б.З. Шурдумов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 726-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.726.
24. **Налимова, С.С.** Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / С.С. Налимова, З.В. Шомахов, В.А. Мошников и др. // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 7. – С. 1132-1135. DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19.

References:

1. Al-Hardan N.H., Aziz A.A., Abdullah M.J., Ahmed N.M. Conductometric gas sensing based on ZnO thin films: an impedance spectroscopy study, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, vol. 7, no. 9, pp. P487-P490. DOI: 10.1149/2.0201809jss.
2. Verma A., Yadav D., Natesan S. et al. Advancements in nanohybrid material-based acetone gas sensors relevant to diabetes diagnosis: a comprehensive review, *Microchemical Journal*, 2024, vol. 201, art. no. 110713, 32 p. DOI: 10.1016/j.microc.2024.110713.
3. Han G., Kang M., Jeong Y. et al. Thermal evaporation synthesis of vertically aligned Zn_2SnO_4/ZnO radial heterostructured nanowires array, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2021, vol. 11, issue 6, art. no. 1500, 9 p. DOI: 10.3390/nano11061500.
4. Nalimova S.S., Kondratev V.M., Ryabko A.A. et al. Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1658, issue 1, art. no. 012033, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012033.
5. Kondratev V.M., Bolshakov A.D., Nalimova S.S. Technologically feasible ZnO nanostructures for carbon monoxide gas sensing, *2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*, 26-29 January 2021, St. Petersburg, Moscow, Russia, IEEE Publ., 2021, pp. 1163-

1166. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396573.
6. Choi M.S., Kim M.Y., Mirzaei A. et al. Selective, sensitive, and stable NO_2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets, *Applied Surface Science*, 2021, vol. 568, art. no. 150910, 14 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.
7. Karpova S.S., Moshnikov V.A., Maksimov A.I. et al. Study of the effect of the acid-base surface properties of ZnO, Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$ oxides on their gas sensitivity to ethanol vapor, *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 8, pp. 1026-1030. DOI: 10.1134/S1063782613080095.
8. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Rybina A.A. et al. Uluchshenie sensornykh kharakteristik binarnykh i trojnykh oksidnykh nanosistem [Improving the sensor characteristics of binary and ternary oxide nanosystems], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.879. (In Russian).
9. Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kondratev V.M. Gazovye sensory na osnove nanostruktur dvojnykh i trojnykh oksidnykh sistem [Gas sensors based on nanostructures of binary and ternary oxide systems], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika* [*Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]*, 2024, vol. 27, no. 2, pp. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118. (In Russian).
10. Pang C., Yan B., Liao L. et al. Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn_2SnO_4 nanowires, *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, no. 46, art. no. 465706, 4 p. DOI: 10.1088/0957-4484/21/46/465706.
11. He L., Luan C., Di Wang et al. Preparation and characterization of heteroepitaxial Zn_2SnO_4 single crystalline films prepared on MgO (100) substrates, *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, vol. 103, issue 4, pp. 2555-2561. DOI: 10.1111/jace.16943.
12. Ryabko A.A., Bobkov A.A., Nalimova S.S. et al. Gas sensitivity of nanostructured coatings based on zinc oxide nanorods under combined activation, *Technical Physics*, 2023, vol. 68, issue 1 supplement, pp. S13-S18. DOI: 10.1134/S106378422390053X.
13. Tharsika T., Haseeb A., Akbar S.A. et al. Gas sensing properties of zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 618, pp. 455-462. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.192.
14. Bao S., Wu J., He X. et al. Mesoporous Zn_2SnO_4 as effective electron transport materials for high-performance perovskite solar cells, *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 251, pp. 307-315. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.083.
15. Fan H., Xu S., Cao X. et al. Ultra-long Zn_2SnO_4-ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection, *Applied Surface Science*, 2017, vol. 400, pp. 440-445. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.221.
16. He F., Du Q., Zhang Y. et al. One-step solvothermal synthesis of Zn_2SnO_4/rGO composite material and highly gas sensing performance to acetone, *Solid State Sciences*, 2024, vol. 155, art. no. 107638, 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107638.
17. Yang X., Gao H., Zhao L. et al. Enhanced gas sensing properties of monodisperse Zn_2SnO_4 octahedron functionalized by PdO nanoparticals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 266, pp. 302-310. DOI: 10.1016/j.snb.2018.03.121.
18. Zhang D., Wu Z., Zong X., Zhang Y. Fabrication of polypyrrole/Zn_2SnO_4 nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 274, pp. 575-586. DOI: 10.1016/j.snb.2018.08.001.
19. Lu J., Xie Y., Luo F. et al. Heterostructures of mesoporous hollow Zn_2SnO_4/SnO_2 microboxes for high-performance acetone sensors, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 844, art. no. 155788, 8 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155788.
20. Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V. et al. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-Si, por-Si incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors, *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2022, vol. 22, issue 4, art. no. 1530, 14 p. DOI: 10.3390/s22041530.
21. Kondratev V.M., Vyacheslavova E.A., Shugabaev T. et al. Si nanowire-based Schottky sensors for selective sensing of NH_3 and HCl via impedance spectroscopy, *ACS Applied Nano Materials*, 2023, vol. 6, issue 13, pp. 11513-11523. DOI: 10.1021/acsanm.3c01545.
22. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Kondratev V.M. et al. Changes in the energy of surface adsorption sites of ZnO doped with Sn, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2023, vol. 17, issue 4, pp. 898-902. DOI: 10.1134/S1027451023040316.
23. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Shurdumov B.Z. et al. Nanostruktury stannata tsinka dlya gazovykh sensorov s vysokim bystrodejstviem [Zinc stannate nanostructures for fast response gas sensors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 726-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.726 (In Russian).

24. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Moshnikov V.A. et al. An x-ray photoelectron spectroscopy study of zinc stannate layer formation, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 7, pp. 1087-1090. DOI: 10.1134/S1063784220070142.

Original paper

ZnO/Zn_2SnO_4 nanorod heterostructure coatings for effective detection of acetone

C.D. Bui[1], S.S. Nalimova[1], Z.V. Shomakhov[2], A.M. Guketlov[2], S.S. Buzovkin[1], A.A. Rybina[1]

[1]*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia*

[2]*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.794

Abstract: Type II ZnO/Zn_2SnO_4 heterostructure was considered for gas sensor applications. *ZnO* nanorods surrounded by a Zn_2SnO_4 shell were grown on the surface of *BI*2 substrate with sputtered electrical contacts (sensor plat-form) by the hydrothermal synthesis method. Gas-sensitive properties were investigated on different gas analytes (isopropanol, ethanol, and acetone) using a combined laboratory setup allowing for resistivity response and electrical impedance spectroscopy measurements. At an operating temperature of 150°C, the sample showed optimum sensitivity to acetone (1000 ppm) and the R_a/R_g ratio reached a value of 11. The variation of the impedance plot based on the results of measurements in the presence of acetone vapors at an operating temperature of 200°C shows consistent changes. This operating temperature showed a clearer optimization compared to other studies where the sensor operating temperature ranged from 300 to 450°C. In addition, the energy band diagram of the ZnO/Zn_2SnO_4 heterostructure was presented and the acetone detection mechanism was discussed. The structure of the ZnO/Zn_2SnO_4 nanorods causes an improved response due to the chemisorption of oxygen on the surface of the Zn_2SnO_4 shells.

Keywords: zinc oxide, zinc stannate, hydrothermal method, gas sensor, acetone detection, ZnO/Zn_2SnO_4.

Буй Конг Доан – аспирант 2 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Налимова Светлана Сергеевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., директор института искусственного интеллекта и цифровых технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Гукетлов Аслан Мухамедович – студент магистратуры 2 года обучения кафедры Электроники и цифровых информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Бузовкин Сергей Сергеевич – студент 4 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Рыбина Арина Алексеевна – студент 4 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Cong D. Bui – 2nd year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Svetlana S. Nalimova – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Director of the Institute of artificial intelligence and digital technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Aslan M. Guketlov – 2nd year graduate student, Department of Electronics and Digital Information Technologies of Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Sergey S. Buzovkin – 4th year student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Arina A. Rybina – 4th year student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 29.08.2024; после рецензирования/revised: 27.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 546.05, 548.3, 543.4 *Оригинальная статья*

Влияние гиалуроновой кислоты на структуру наногидроксиапатита и морфологические характеристики их композиций

С.А. Герк, О.А. Голованова
ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
644077, Россия, Омская область, Омск, пр. Мира, 55а
gerksa_11@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.805

Аннотация: Перспективными материалами для костной пластики являются композиты на основе гидроксиапатита и природных биополимеров. В работе методом химического осаждения из водных растворов синтезированы образцы гидроксиапатита в присутствии высокомолекулярной гиалуроновой кислоты (0,4-0,8 масс.%). Полученные порошки представлены карбонатсодержащим наногидроксиапатитом и содержат 89-98 масс.% полисахарида. Установлена корреляция между содержанием гиалуроновой кислоты в маточном растворе и кристаллохимическими, структурно-морфологическими характеристиками образцов. Выявлено, что по сравнению с образцом гидроксиапатита, в вязко-упругих средах полисахарида образуются порошки, имеющие меньший параметр *a* кристаллической решетки гидроксиапатита, близкий по значению к стехиометричной фазе. С увеличением содержания гиалуроновой кислоты в маточном растворе уменьшаются кристалличность, размеры кристаллитов и площадь удельной поверхности композитов, их средняя величина составляет 16 нм и 47 $м^2/г$. Образцы на основе наногидроксиапатита и полисахарида состоят из овально-пластинчатых агломерированных частиц. При максимальном содержании в модельном растворе гиалуроновой кислоты образуются аморфизированные плотные по структуре округлые конгломераты. Синтезированные композиты могут применяться в медицинской практике как остеокондуктивные имплантаты, а также с целью создания нанокапсулированных систем доставки лекарственных препаратов.

Ключевые слова: наногидроксиапатит, гиалуроновая кислота, композиты, полимеры; кристаллохимические параметры, морфология.

1. Введение

На сегодняшний день интенсивно развивается нанобиоинженерия костной ткани, позволяющая без донорской ткани восстанавливать дефекты костей, возникающие в результате травм или заболеваний (таких, например, как остеопороз, остеомиелит и др.). Синтезируются новые материалы, воспроизводящие химический состав и структуру кости на наноразмерном уровне. Такие имплантаты хорошо остеоинтегрируется in vivo и успешно выполняют свои биологические функции [1]. Известно, что костный матрикс состоит из плохоокристализованного нестехиометричного гидроксиапатита (ГА) и белка коллагена I типа [2]. В связи чем, широкое применение в медицинской практике получили композиции ГА с различными полимерами [3]. ГА – полный химический и кристаллохимический аналог минерального вещества кости млекопитающих, что обусловливает его уникальные биологические свойства: абсолютную иммунную совместимость и биоактивность – способность стимулировать пролиферацию и рост клеток в месте

© С.А. Герк, О.А. Голованова, 2024

имплантации [2, 4-6]. Полимерная органическая матрица улучшает механические свойства и резорбируемость материала, обеспечивая его сохранность и постепенное замещение новой костной тканью [2, 7].

В последнее десятилетние при разработке нанокомпозитов в качестве альтернативной замены коллагеновой составляющей используют природные полисахариды. Они хорошо преобразуются клетками *in vivo*, не оказывая при этом негативного токсического воздействия [8, 9]. Основным структурообразующим физиологическим гликозаминогликаном, обладающим уникальными вязкоэластичными и гигроскопическими свойствами является гиалуроновая кислота $(C_{14}H_{21}NO_{11})_n$, гиалуронан, ГК). Представляет собой линейный неразветвленный полимер, построенный из повторяющегося дисахаридного фрагмента гиалобиуроновой кислоты, состоящей из D-глюкуронида-β-(1,3)-(N-ацетил)-глюкозамина и соединенной β(1-4)-гликозидной связью. Карбоксильные, гидроксильные и ацетоамидные группы придают молекуле этого анионного гетерополисахарида гидрофильные свойства. От других гикозаминогликанов гиалуронан отличается тем, что он не сульфатирован, не подвергается химической модификации после биосинтеза, имеет высокую молекулярную массу, в межуточном веществе соединительной ткани находится в свободном состоянии [10]. В растворе полимерная цепь полисахарида принимает форму расширенной случайной спирали. Эти цепочки сцепляются друг с другом, образуя молекулярные «сетки», которые за счет функциональных групп и водородных связей связывают воду, коллагеновые волокна, белки и другие вещества в единую систему, образуя тем самым «буферный объем», который дает необходимую прочность и эластичность механическим тканям. Реологические свойства раствора изменяются по мере нарастания концентрации и молекулярной массы полимеров [11].

В настоящей работе изучено влияние высокомолекулярной гиалуроновой кислоты на структуру и свойства композитных материалов из нанокристаллического гидроксиапатита, синтезированных из модельной синовиальной жидкости человека.

Примение биомиметического подхода, а именно, воспроизведение и имитация физиологических процессов костеообразования, позволит получить остеогенные биорезорбируемые имплантаты близкие к «нативным» кристаллам кости.

2. Материалы и методы

Композиты нанокристаллического ГА-полисахарид получены путем осаждения из прототипов синовиальной жидкости здорового взрослого среднестатистического человека по авторской методике [12] в присутствии

высокомолекулярной гиалуроновой кислоты (ВКГ) в виде натриевой соли (гиалуронан, $Mr = 2{,}0 \cdot 10^6\, Da$, Германия) разной концентрации, название образца - концентрация полисахарида, масс.%: ГА-1 – 0; ГА-ВГК-2 – 0,4; ГА-ВГК-3 – 0,6; ГА-ВГК-4 – 0,8. В раствор с катионами Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} при постоянном перемешивании добавляли раствор, содержащий анионы Cl^{-}, HPO_4^{2-}, HCO_3^{-}, SO_4^{2--} и гиалуронат натрия. Условия синтеза: пятидесяти кратное пересыщение по осадкообразующим ионам; pH = 7,40±0,05, время – 7 суток, температура – 22-25°С. Твердые фазы отфильтровывали от маточного раствора, тщательно промывали водой, сушили при 80°С до постоянной массы.

Осадки и надосадочную жидкость исследовали с помощью группы химических и физико-химических методов. Фазовый состав порошков исследован с помощью рентгеноструктурного анализа (D8 Advance, Bruker с детектором Lynxeye, идентификация фаз – база данных ICDD PDF). Для образцов определены: кристаллохимические параметры ($a = b$ и c), а также объем элементарной ячейки V по методу наименьших квадратов (метод ЛеБэйля, TOPAS 4.2., Bruker); минимальные размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния, D) по рефлексу [002] (формула Дебая-Шеррера). ИК-спектры регистрировали на спектрометре ФСМ-2202 (Инфраспек, Россия). Содержание ВГК в составе композитов определяли по разнице начальной и конечной концентраций полисахарида в модельном растворе спектрофотометрическим методом по реакции карбозола с продуктом окисления D-глюкуроновой кислоты (спектрофотометр ПЭ-5400УФ, λ = 530±2 нм; толщина кюветы 10 мм). Исследование микротекстуры композитов проведено с помощью оптической микроскопии (XSP-104, видеоокуляр ToupCam UCMOS03100KPA) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с детектором вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ (JSM-6610LV, «JEOL», Япония). Удельная поверхность S_{rel} определена по методике многоточечной адсорбции азота (метод Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), Gemini 2380, «Micromeretics», США).

3. Результаты и обсуждения

С помощью РФА установлено, что все синтезированные порошки однофазны и представлены наноразмерным ГА гексагональной сингонии (пр. гр. $P63/m$, см. рис. 1, Таблицу 1, образец № 5). Других кристаллических соединений в их составе не обнаружено. Выявлено, что с увеличением содержания полисахарида в модельном растворе уменьшается кристалличность ГА композитов. Так на дифрактограммах порошков ГА-ВГК-3-4, полученных при концентрациях ВГК более 0,6 масс.% в модельном растворе основные пики апатита становиться

узкими и менее интенсивными. В связи с чем, в вязко-упругих средах композиты аморфизированны, возможно, из-за гидратированной гелеобразной составляющей полисахарида (ВКГ-H_2O), которая обволакивает неорганические кристаллы.

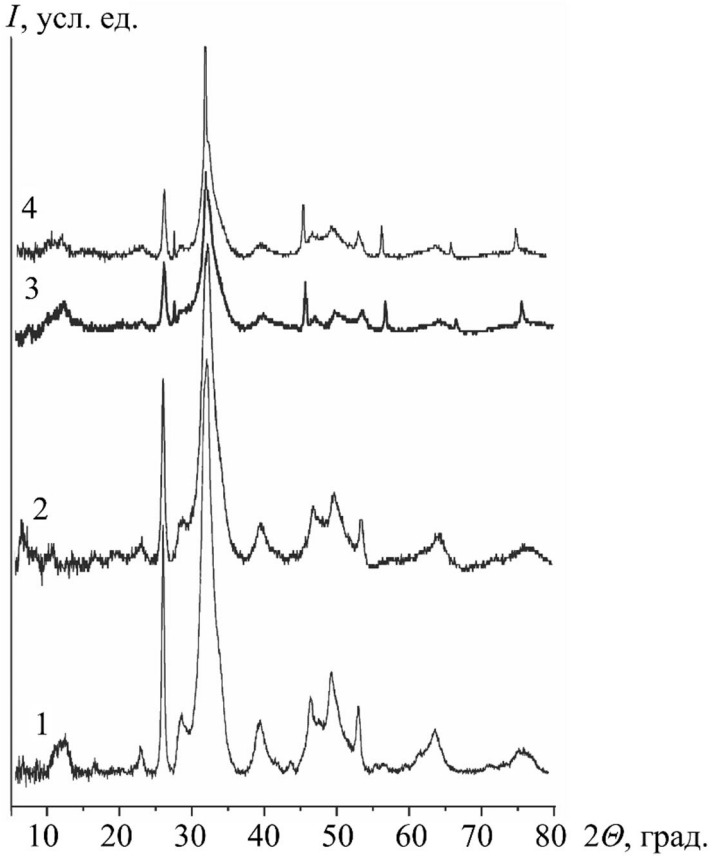


Рис. 1. Дифрактограммы порошков (№ образца см. в Таблице 1).

Отмечена корреляция между вязкостью реакционной смеси и кристаллохимическими характеристиками минеральной компонентов композитов (см. Таблицу 1). Показано, что параметр a элементарной ячейки немодифицированного образца №1 по сравнению со стехиометричной ГА имеет большее значение, а параметр c, напротив, уменьшается. Известно, что для большинства апатитов, образующихся в живом организме, свойственны подобные параметры кристаллической решетки [13]. Высокие значение параметра a свидетельствуют о преобладании влияния воды и гидрофосфат-иона на ось a по сравнению с карбонат-ионом. Причем заполнены молекулами воды практически все вакансии в позиции гидроксил-ионов. Меньшее значение параметра c указывает на наличие вакансий в позициях кальция. Выявлено, что присутствии ВКГ в модельном растворе образуются апатиты (ГА-ВГК-2-5), близкие по параметру a к стехиометричной фазе. Так как молекулы воды связывается с гидрофильными центрами полисахарида, и в структуре минеральной компоненты содержится их меньше. В вязких

растворах, содержащих более 0,6 масс.% ВГК, отмеченная закономерность наиболее выражена.

Таблица 1. Кристаллографические параметры решетки, размеры кристаллитов ГА и площадь удельной поверхности композитов.

№	Образец*	$a = b$, Å	c, Å	V, Å	D, нм	S_{rel}, м^2/г
1	ГА	9,459±0,002	6,874±0,002	532,6	22,09	130±0,07
2	ГА-ВГК-0,4	9,438±0,002	6,870±0,002	529,9	18,11	56±0,2
3	ГА-ВГК-0,6	9,421±0,002	6,881±0,002	528,9	15,89	41±0,1
4	ГА-ВГК-0,8	9,431±0,002	6,871±0,002	529,2	13,32	43±0,1
5	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, JCPDS № 9-432 [14]	9,418	6,884	530,7	–	–

***** Концентрация ВГК, масс.%

Из данных Таблицы 1 следует, что из прототипов синовиальной жидкости образуются композиты, состоящие из нанокристаллов, размер которых соответствует величине ГА для костной ткани человека (5-20 нм) [15]. В присутствии ВГК отмечается ингибирование роста кристаллитов, за счет снижения скорости диффузионных процессов в вязких модельных средах. Известно, что ГК и ее соли являются водорастворимыми полимерами, которые при физиологических значениях pH хорошо растворяются в воде. При этом макромолекулы полисахарида принимают конформацию клубка, что приводит к образованию высоковязких растворов даже малых концентрациях. При более высоких (1-4 масс.%) система является псевдопластической жидкостью - «псевдогелем» [8]. В связи с чем, минимальный размер частиц отмечается в гелеподобной среде, содержащей 0,8 масс.% полисахарида. Частицы находятся в оболочке полисахарида и процессы кристаллизации ГА из метастабильных кластеров фосфата кальция замедляются, что согласуется с результатами работы [16].

На ИК-Фурье-спектрах (см. рис. 2) всех порошков присутствуют поглощения связей групп карбонатсодержащей апатитовой фазы, см$^{-1}$ [15]: $\delta(O-P-O)$ и $\nu_3^{as}(P-O)$ фосфат-ионов (470-475, 564-610, 1032-1037); $\delta(O-C-O)$ и $\nu_3^{as}(C-O)$ в CO_3^{2-} (870-873, 1420-1460, 1545); $\delta(OH^-)$ и $\delta(H-O-H)$ адсорбированной H_2O (3570-3575, 1622-1650); $\nu(OH^-)$ структурной H_2O (3420-3500). Либрационные колебания OH^- групп (630 см$^{-1}$) на спектре чистого ГА-1 отсутствует, что согласуется с данными рентгеновского анализа о включении молекул воды в их позиции.

Полосы поглощения группировок ВГК накладываются на пики минеральной фазы, к ним относятся следующие моды колебаний связей, см$^{-1}$ [11, 15]: $\nu(C-O)$ пиранового цикла (1032-1037); $\nu^s(COO^-)$ (1422-1440);

$\delta(CH)$ метильных и $\delta(CH_2)$ метиленовых групп (1460); $\delta(NH)$, $\delta(COO^-)$, $\nu(C-N)$, амид II (1507-1543); $\nu^{as}(C=O)$ амид I (1615-1675); $\nu^{as}(C=O)$ сложноэфирных групп (1715-1798); $\nu(C-H)$ (2800-3600). На спектрах композитов видны отличия от не модифицированного образца № 1 в ряду интервалах частот 1200-1800 и 2800-2900 см$^{-1}$, соответствующих органической компоненте, что свидетельствует о присутствии полисахарида в составе твердой фазы. Определение остаточных концентраций ВГК в модельных растворах показало, что в композитах содержится 89-98 масс.% полисахарида, от взятой первоначальной массы для синтезов.

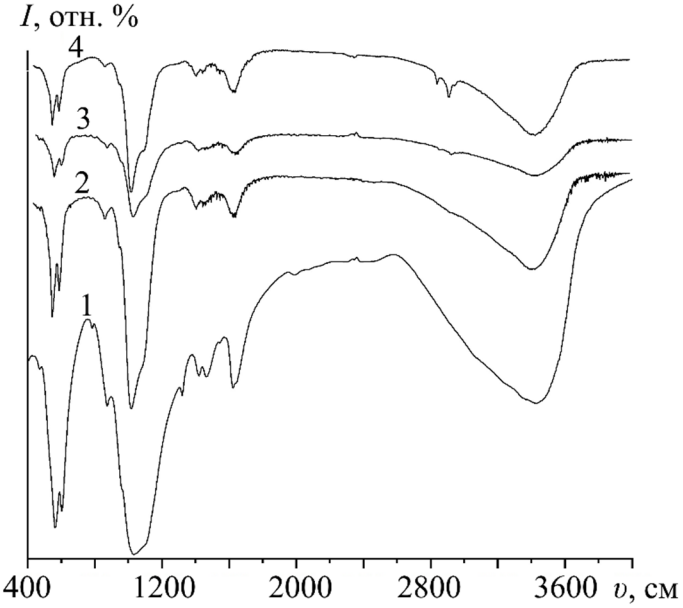
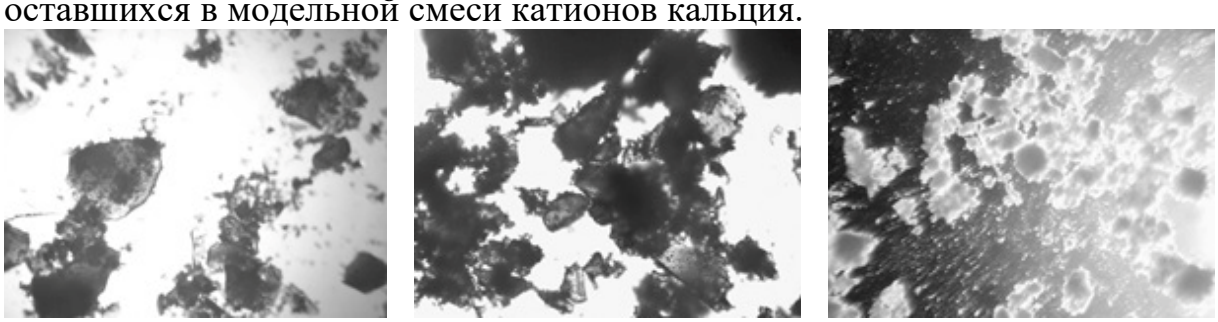


Рис. 2. ИК-спектры порошков: № образца, см. Таблицу 1.

С помощью оптической микроскопии выявлены следующие морфологические особенности порошков в зависимости от концентрации полисахарида в маточном растворе (см. рис. 3). Видно, что немодифицированный полисахаридом образец № 1 представлен пластинчатыми агрегатами. С увеличением содержания гиалуроновой кислоты в реакционной смеси конгломераты становятся по форме округлыми. Композиты, синтезированные из растворов, содержащих 0,4 масс.% полисахарида представлены овально-пластинчатыми агрегатами, не имеющими четких границ. Порошки ГА-ВГК, полученные в гелеподобных растворах (> 0,6 масс.%) состоят их аморфизированных объемно округлых, плотных по структуре конгломератов. Можно отметить, что с увеличением вязкости среды уменьшаемся размер агрегатов.

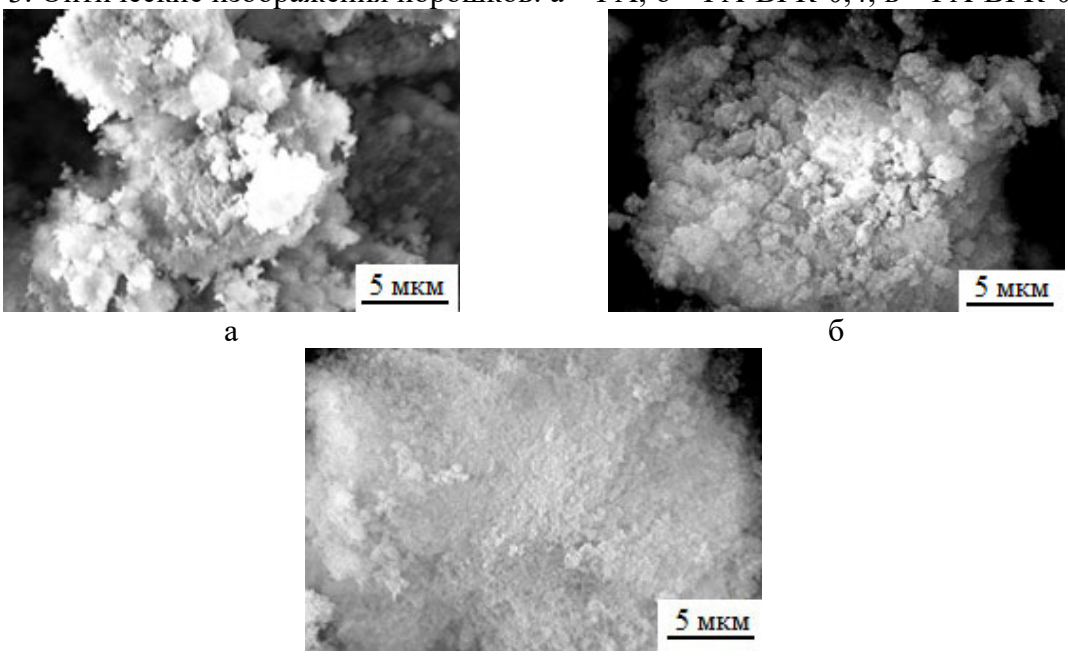
Анализ данных БЭТ и СЭМ-изображений позволил получить дополнительную информацию текстуре синтезируемых порошков.

Установлено, что образец чистого ГА-1, обладают развитой поверхностью (S_{rel} = 130 м^2/г, см. Таблицу 1, рис. 4). На микрофотографиях видна пористая структура образца с оформленными кристаллами в виде тонких чешуйчато-пластинчатых образований. Величина площади удельной поверхности композитов уменьшается в 2-3 раза. В гелеподобных средах вязких средах получены аморфизированные порошки ГА-ВГК-3-4, их поверхность однородная, менее рыхлая и малопористая. Площадь удельной поверхности композитов может быть снижена из-за полимерной оболочки из гидратированных продуктов деструкции гиалуроновой кислоты (ГК-H_2O) или/и гиалуроната кальция, который образуется из оставшихся в модельной смеси катионов кальция.



а б в

Рис. 3. Оптические изображения порошков: а – ГА; б – ГА-ВГК-0,4; в – ГА-ВГК-0,6.



а б

в

Рис. 4. СЭМ-изображения порошков: а – ГА; б – ГА-ВГК-0,4; в – ГА-ВГК-0,6.

Таким образом, наличие ВГК в модельном растворе приводит к изменению поверхностных характеристик композитов. Составлен ряд порошков по изменению вида, формы и пористости агрегатов: ГА-1 – рыхлые, чешуйчато-пластинчатые, пористые; ГА-ВКГ-2 – рыхлые, овально-пластинчатые, средне пористые; ГА-ВКГ-3-4 – плотные, объемно

округлые, мало пористые.

4. Заключение

Синтезированы композитные материалы из модельного раствора синовиальной жидкости человека при варьировании концентрации высокомолекулярной гиалуроновой кислоты от 0,4 до 0,8 масс.%. Показано, что все композиты представлены наноструктурированным карбонатсодержащим гидроксиапатитом и содержат 89-98 масс.% полисахарида. С увеличением гиалуроновой кислоты в маточном растворе установлены следующие закономерности: параметр *a* кристаллической решетки ГА композитов приближается к значению для стехиометричной фазы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; отмечается ингибирование роста кристаллитов, их размер понижается с 22 до 13 нм; изменяются текстурные характеристики и форма конгломератов.

При осаждении ГА в вязко-упругой среде полисахарида образуются порошки, состоящие из овально-пластинчатых или округлых агломерированных частиц плотных, средняя величина их площади удельной поверхности составляет 47 м^2/г.

Полученные композиции ГА с ВГК относятся к группе биоподобных материалов перспективных для замещения костных дефектов, а также адресной доставки лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00668).

Библиографический список:

1. **Чекишева, Т.Н.** Наноматериалы и их роль в регенерации костной ткани / Т.Н. Чекишева // Клиническая и экспериментальная морфология. – 2019. – Т. 8. – № 4. – С. 19-24. DOI: 10.31088/CEM2019.8.4.19-24.

2. **Тагандурдыева, Н**. Биорезорбируемые материалы для костной пластики / Н. Тагандурдыева, В.Е. Юдин // Российские нанотехнологии. – 2020. – Т. 15. – № 4. – С. 418-434. DOI: 10.1134/S1992722320040159.

3. **Kharissova, O.V.** Enzymatic synthesis of calcium phosphates: a review / O.V. Kharissova, A.L. Nikolaev, B.I. Kharisov et al. // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2024. – V. 39 – I. 9. – P. 101-214. DOI: 10.1016/j.nanoso.2024.101214.

4. **Богданова, Е.А.** Изучение возможности получения биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с металлами и биогенными элементами / Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 649-658. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.649.

5. **Ramesh, N.** Hydroxyapatite–polymer biocomposites for bone regeneration: a review of current trends / N. Ramesh, S.C. Moratti, G.J. Dias // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2018. – V. 106. – I. 5. – P. 1629-2083. DOI: 10.1002/jbm.b.33950.

6. **Трубицын, М.А.** Исследование влияния мольных отношений в кристаллохимической структуре биомиметического наноструктурного гидроксиапатита на характеристики синтезированного продукта / М.А. Трубицын, Х.В. Хунг, Л.В. Фурда, Н.Т. Тхам Хонг // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 5. – С. 601-609. DOI: 10.31857/S0044457X21050214

7. **Cloutier, M.** Antibacterial coatings: challenges, perspectives, and opportunities / M. Cloutier, D. Mantovani, F. Rosei // Trends in Biotechnology. – 2015. – V. 33. – I. 11. – P. 637-652. DOI: 10.1016/j.tibtech.2015.09.002.

8. **Cowman, M.K.** Experimental approaches to hyaluronan structure / M.K. Cowman, S. Matsuoka // Carbohydrate Research. – 2005. – V. 340. – I. 5 – P. 791-809. DOI: 10.1016/j.carres.2005.01.022.
9. **Zhai, P.** The application of hyaluronic acid in bone regeneration / P. Zhai, X. Peng, L. Baoquan et al. // Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – V. 151. – P. 1224-1239. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.169.
10. **Капулер, О.** Гиалуронан: свойства и биологическая роль / О. Капулер, А. Галеева, Б. Сельская, Ф. Камилов // Врач. – 2015. – № 2. – С. 22-27.
11. **Амандусова, А.Х.** Физико-химические свойства и методы количественного определения гиалуроновой кислоты (обзор) / А.Х. Амандусова, К.Р. Савельева, А.В. Морозов и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2020. – Т. 9. – № 4. – С. 136-140. DOI: 10.33380/2305-2066-2020-9-4-136-140.
12. **Пат. 2526191 Российская Федерация, МПК 526 191(13), A61L 27/12 (2006.01), A61L 27/32 (2006.01).** Способ получения карбонатгидроксилапатита из модельного раствора синовиальной жидкости человека / Измайлов Р.Р., Голованова О.А., Герк С.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского». – № 2013125391/15; Заявл. 31.05.2013; Опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. – 8 с.
13. **Николаев, А.М.** Изоморфизм, условия образования и свойства биогенного апатита и ассоциирующих с ним фосфатов*:* дис. … канд. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Николаев Антон Михайлович. – СПб.: СПГУ, 2017. – 141 с.
14. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.06.2024.
15. **Vignoles, M.** Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions / M. Vignoles, G. Bonel, D.W. Holcomb et al. // Calcified Tissue International. – 1988. – V. 43. – I. 1. – P. 33-40. DOI: 10.1007/BF02555165.
16. **Калмыкова, Т.П.** Гиалуроновая кислота как активная среда для синтеза гидроксиапатита / Т.П. Калмыкова, А.В. Северин, П.Л. Иванов, Ю.В. Костина // Успехи в химии и технологии. – 2016. – Т. 30. – № 12. – С. 49-51.

References:

1. Chekisheva T.N. Nanomaterialy i ikh rol' v regeneratsii kostnoj tkani [Nanomaterials and their role in bone tissue regeneration], *Klinicheskaya i eksperimental'naya morfologiya* [*Clinical and Experimental Morphology]*, 2019, vol. 8, no. 4, pp.19-24. DOI:10.31088/CEM2019.8.4.19-24. (In Russian).
2. Tagandurdyeva N., Yudin V.E. Bioresorbable composites for bone reconstruction, *Nanotechnologies in Russia*, 2020, vol. 15, issue 7-8, pp. 400-414. DOI: 10.1134/S1995078020040151.
3. Kharisova O.V., Nikolaev A.L., Kharisov B.I. et al. Enzymatic synthesis of calcium phosphates: an overview, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2024, vol. 39, no. 9, pp. 101-214. DOI: 10.1016/j.nanoso.2024.101214.
4. Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Izuchenie vozmozhnosti polucheniya biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s metallami i biogennymi elementami [Study of the possibility of obtaining biocomosites based on nanoscale hydroxyapatite with metals and biogenic elements], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 649-658. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.649. (In Russian).
5. Ramesh N., Moratti S.K., Diaz J.J. Hydroxyapatite–polymer biocomposites for bone tissue regeneration: an overview of current trends, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018, vol. 106, issue 5, pp. 1629-2083. DOI: 10.1002/jbm.b.33950.
6. Trubitsyn M.A., Hoang V.H., Furda L.V. et al. The influence of molar ratios in the crystal chemical structure of biomimetic nanostructured hydroxyapatite on product characteristics, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, issue 5, pp. 654-661. DOI: 10.1134/S0036023621050211.
7. Cloutier M., Mantovani D., Rozey F. Antibacterial coatings: problems, prospects and opportunities, *Trends in Biotechnology*, 2015, vol. 33, issue 11, pp. 637-652. DOI: 10.1016/j.tibtech.2015.09.002.
8. Cowman M.K., Matsuoka S. Experimental approaches to hyaluronan structure, *Carbohydrate Research*, 2005, vol. 340, issue 5, pp. 791-809. DOI: 10.1016/j.carres.2005.01.022.
9. Zhai P., Peng P., Baoquan L. et al. The application of hyaluronic acid in bone regeneration, *Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 151, pp. 1224-1239. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.169.
10. Kapuler O., Galeeva A., Selskaya B., Kamilov F. Gialuronan: svojstva i biologicheskaya rol' [Hyaluronan: properties and biological role], *Vrach [Doctor],* 2015, no. 2, pp. 22-27. (In Russian).

11. Amandusova A.Kh., Saveleva K.R., Morozov A.V. et al. Fiziko-khimicheskie svojstva i metody kolichestvennogo opredeleniya gialuronovoj kisloty (obzor) [Physical and chemical properties and quality control methods of hyaluronic acid (review)], *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv [Drug development & registration],* 2020, vol. 9, no. 4, pp. 136-140. DOI: 10.33380/2305-2066-2020-9-4-136-140. (In Russian).
12. Izmailov R.R., Golovanova O.A., Gerk S.A. *Sposob polucheniya karbonatgidroksilapatita iz model'nogo rastvora sinovial'noj zhidkosti cheloveka* [Method for obtaining carbonate hydroxylapatite from a model solution of human synovial fluid]. Patent RF, no. 2526191, 2014. (In Russian).
13. Nikolaev A.M. *Izomorfizm, usloviya obrazovaniya i svojstva biogennogo apatita i assotsiiruyushchikh s nim fosfatov* [Isomorphism, conditions of formation and properties of biogenic apatite and associated phosphates] Cand. geol.-min. sci. diss.: 25.00.05, St. Petersburg, St. Petersburg State University Publ., 2017, 141 p. (In Russian).
14. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/ (accessed 15.06.2024).
15. Vignoles M., Bonel G., Holcomb D.W. et al. Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions, *Calcified Tissue International*, 1988, vol. 43, issue 1, pp. 33-40. DOI: 10.1007/BF02555165.
16. Kalmykova T.P., Severin A.V., Ivanov P.L., Kostina Ju.V. Gialuronovaya kislota kak aktivnaya sreda dlya sinteza gidroksiapatita [Hyaluronic acid as an active medium by hydroxyapatite synthesis], *Uspekhi v khimii i tekhnologii [Successes in Chemistry and Technology]*, 2016, vol. 30, no. 12, pp. 49-51.

Original paper

Influence of hyaluric acid on the structure of nanohydroxyapatite and morphological characteristics of their compositions

S.A. Gerk, O.A. Golovanova

Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.805

Abstract: Composites based on hydroxyapatite and natural biopolymers are promising materials for bone grafting. In this work, samples of hydroxyapatite were synthesized by chemical precipitation from aqueous solutions in the presence of high molecular weight hyaluronic acid (0,4-0,8 wt.%). The resulting powders are represented by carbonate-containing nanohydroxyapatite and contain 89-98 wt.% of polysaccharide. A correlation has been established between the content of hyaluronic acid in the mother solution and the crystal chemical, structural and morphological characteristics of the samples. It was revealed that, in comparison with the hydroxyapatite sample, in viscoelastic media of the polysaccharide, powders are formed that have a smaller parameter a of the hydroxyapatite crystal lattice, close in value to the stoichiometric phase. With an increase in the content of hyaluronic acid in the mother solution, the crystallinity, crystallite sizes and specific surface area of the composites decrease; their average value is 16 nm and 47 m^2/g. Samples based on nanohydroxyapatite and polysaccharide consist of oval-lamellar agglomerated particles. At the maximum content of hyaluronic acid in the model solution, amorphized round conglomerates, dense in structure, are formed. The synthesized composites can be used in medical practice as osteoconductive implants, as well as to create nanoencapsulated drug delivery systems.

Keywords: nanohydroxyapatite, hyaluronic acid, composites, polymers; crystal chemical parameters, morphology.

Герк Светлана Александровна – к.х.н., доцент, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
Голованова Ольга Александровна – д.г.-м.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский Государственный Университет имени Ф.М. Достоевского»

Svetlana A. Gerk – Ph. D., Associate Professor, Senior Researcher, Inorganic Chemistry Department, Dostoevsky Omsk State University
Olga A. Golovanova – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Dostoevsky Omsk State University

Поступила в редакцию/received: 29.08.2024; после рецензирования/revised: 26.09.2024; принята/accepted 01.10.2024.

УДК: 661.842.455 *Оригинальная статья*

Стабилизация аморфного фосфата кальция в структуре гидроксиапатита при жидкофазном синтезе

И.Е. Глазов, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак
ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1
che.glazov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.815

Аннотация: Жидкофазным синтезом при *pH* 11 получен аморфизированный гидроксиапатит со стабилизированными включениями аморфного фосфата кальция. Надежными признаками присутствия аморфного фосфата кальция в структуре гидроксиапатита являются: 1) рефлексы α-трикальцийфосфата на дифрактограммах после 800°C; 2) выраженный экзоэффект кристаллизации аморфной фазы при 600-850°C на термограммах. Кристаллизация аморфного фосфата кальция в α-трикальцийфосфат ингибирована влиянием межкластерной воды (0,5 молекул/кластер). В условиях жидкофазного синтеза, ключевым фактором стабилизации до 16% аморфных включений является высокое пересыщение реакционной среды, обеспечиваемое скоростью смешивания растворов реагентов ~10^{-1} моль/с. Высокое пересыщение реакционной среды способствует формированию оболочки гидроксиапатита вокруг ядра аморфного фосфата кальция. Оболочка гидроксиапатита обуславливает устойчивость аморфной фазы к взаимодействию с ионами маточного раствора на протяжении 30 сут и затрудняет аллотропный переход ($\alpha\rightarrow\beta$)-трикальцийфосфат при 800°C.

Ключевые слова: аморфный фосфат кальция, жидкофазный синтез, гидроксиапатит, ядро – оболочка, двухфазные фосфаты кальция.

1. Введение

Перспективным классом биоматериалов для костной пластики являются резорбируемые композиты, которые с течением времени замещаются новообразованной костной тканью. Биоактивность таких материалов определяется балансом между скоростью их резорбции и скоростью образования новой костной ткани [1]. В качестве неорганической основы резорбируемых биоматериалов широко используют фосфаты кальция (ФК), такие как гидроксиапатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ), за счёт химического подобия минеральной составляющей костной ткани [2].

Значительный интерес вызывают многофазные композиты на основе ФК с высокой степенью биоактивности и регулируемой резорбируемостью, за счёт соотношения фаз с различной растворимостью [3]. Распространенным методом получения многофазных ФК является прогрев при ~750°C метастабильных низкотемпературных прекурсоров, например, кальцийдефицитного ГА с образованием композитов ГА / β-ТКФ [4] либо аморфного фосфата кальция (АФК) с образованием композитов α-ТКФ / β-ТКФ [5]. Многофазные композиты ФК также

© И.Е. Глазов, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак, 2024

получают методами твердофазного, гидротермального и золь-гель синтеза [6, 7].

Многофазные композиты ФК в большинстве случаев состоят из высокотемпературных фаз α/β-ТКФ, кристаллического ГА, оксиапатита, тетракальцийфосфата [7]. Композиты на основе низкотемпературных апатитов и АФК являются перспективными в качестве резорбируемых материалов, поскольку их синтез не требует больших энергетических затрат и позволяет формировать аморфные/аморфизированные продукты с высокой степенью биоактивности. Известно, что двухфазные композиты на основе кальцийдефицитного ГА и АФК могут быть получены в неравновесных условиях при малом времени созревания осадков под маточным раствором до 30 мин [8] либо в присутствии биополимеров [9]. Однако такие композиты являются неустойчивыми и при длительном нахождении под маточным раствором превращаются в медленно резорбируемый стехиометрический ГА. Поэтому целью данной работы являлось получение стабилизированных включений АФК в структуре ГА при жидкофазном синтезе и выявление факторов их стабилизации.

2. Экспериментальная часть

Синтез ФК осуществляли взаимодействием растворимых солей $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma Aldrich) и $(NH_4)_2HPO_4$ (Carl Roth); величину pH регулировали добавлением 25% раствора аммиака (ч.д.а., База № 1 химреактивов, РФ).

1) Осадки АФК получали быстрым ($\upsilon_{mix} \sim 10^{-1}$моль/с) взаимодействием реагентов при отношении $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}]$, равном 1,50; pH 9, отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой до pH 7,0-7,5, обезвоживали этанолом и прогревом при 400°С.

2) Апатиты синтезировали взаимодействием реагентов при скорости υ_{mix} от ~10^{-5} моль/с (для ГА) до ~10^{-1} моль/с (для ГА / АФК); отношении $[Ca^{2+}]/[HPO_4^{2-}]$, равном 1,67; pH 11. Осадки, созревшие под маточным раствором в течение 4 сут, промывали декантацией дистиллированной водой до pH 7,0-7,5 и высушивали при 60°С.

3) Метастабильные прекурсоры ГА выделяли на начальных этапах формирования геля ГА без созревания под маточным раствором. Осадки отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой, обезвоживали этанолом и прогревом при 400°С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $Cu_{K\alpha}$ 0,15409 нм, обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения Profex 4.2 [10] и базы данных COD v.210114. Отношение

Ca/P и содержание АФК в апатитах рассчитывали по содержанию продуктов термической кристаллизации при 800°С [9].

Совмещенный термический анализатор STA 409 PC LUXX (Netzsch, Германия) применяли для проведения дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) образцов на воздухе при скорости нагрева 10°С/мин. Уменьшение массы ФК, связанное с фазовыми превращениями при 550-1000°С, приводили для сухих остатков (Δm_{dry},%) и рассчитывали по формуле (1):

$$\Delta m_{dry} = \Delta m_2 / (100\% - \Delta m_1), \quad (1)$$

где Δm_1 и Δm_2 – изменение массы образца (%) в диапазоне температур 250-550°С и 550-1000°С, соответственно.

3. Результаты и обсуждение.

Взаимодействие Ca^{2+}, HPO_4^{2-}-содержащих реагентов в водных растворах с pH >9 сопровождается образованием кластеров АФК формулой $Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$, n = 3,0-4,5 с отношением Ca/P 1,50, кристаллизация которых затруднена влиянием межкластерной воды [11]. Молекулы воды могут оказывать стабилизирующее либо дестабилилизирующее влияние на АФК, поскольку в присутствии адсорбированной воды ускоряется превращение аморфной фазы в апатит. Поэтому выделение АФК осуществляли в условиях быстрой дегидратации осадков.

На дифрактограммах АФК после 400°С (см. рис. 1 а) представлено широкое рентгеноаморфное гало при 2θ 20-36°. После прогрева при 650°С АФК ($\Delta_f H^O$ = -4065 кДж/моль [12]) кристаллизуется в метастабильный при данной температуре α-ТКФ $Ca_3(PO_4)_2$ ($\Delta_f H^O$ = -4113 кДж/моль), вследствие удаления межкластерной воды, а при 800°С α-ТКФ превращается в термодинамически устойчивую β-модификацию ($\Delta_f H^O$ = -4121 кДж/моль). В α-ТКФ при температурах ниже 1200°С может превращаться только АФК, поэтому образование α-ТКФ при 800°С свидетельствует о присутствии АФК в многофазных ФК.

Созревание осадков АФК под маточным раствором сопровождается кристаллизацией апатитного ТКФ $Ca_9H(PO_4)_6OH$ ($\Delta_f H^O$ = -12708 кДж/моль [13]) с последующим превращением в кальцийдефицитные апатиты $Ca_{10-x}H_x(PO_4)_6(OH)_{2-x}$, $0 < x < 1$ до формирования стехиометрического ГА $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ($\Delta_f H^O$ = -13477 кДж/моль).

Метастабильные прекурсоры ГА выделяли без созревания осадков под маточным раствором и в условиях тщательной дегидратации. Дифрактограмма прекурсора ГА после 400°С (см. рис. 1 б, кривая 1)

представлена уширенными рефлексами апатита (2θ 25,8°; 31,8°; 32,8°; 34,0°; 39,8°) с расчетным размером кристаллитов 13 нм, который после прогрева при 800°С кристаллизуется в β-ТКФ с Ca/P 1,50.

Продолжительное созревание осадков под маточным раствором (4 сут при pH 11) позволяет формировать стехиометрический ГА (Ca/P 1,67). Дифрактограмма ГА со временем созревания 4 сут после 60°С (см. рис. 1 б, кривая 2) содержит уширенные рефлексы апатита, который характеризуется размером кристаллитов 15 нм, а после прогрева при 800°С – 35 нм.

Скорость взаимодействия реагентов является важным параметром, определяющим полноту превращения метастабильных ФК в ГА. Формирование осадков ФК из пересыщенных растворов происходит быстро [14], а диффузия стимулирована перемешиванием, соответственно, скорость взаимодействия реагентов лимитирована скоростью добавления раствора HPO_4^{2-}-ионов к раствору Ca^{2+}-ионов, обозначенной υ_{mix} (моль/с).

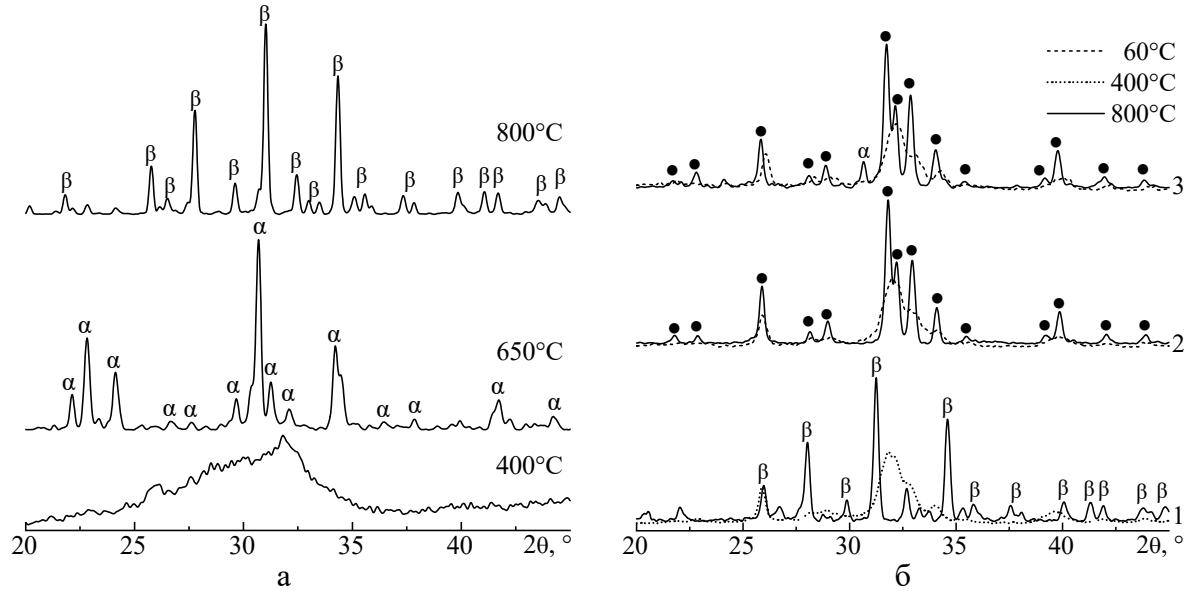


Рис. 1. Дифрактограммы после прогрева при различных температурах АФК (а) и апатитов (б): 1 – прекурсоры ГА (созревание 0 сут); 2 – ГА (созревание 4 сут); 3 – ГА / АФК (созревание 4 сут). α/β – модификации ТКФ; ● – ГА.

Формирование стехиометрического ГА (см. рис. 1 б, кривая 2) достигнуто в условиях взаимодействия реагентов при υ_{mix}~10^{-5} моль/с. Высокое значение υ_{mix}~10^{-1} моль/с способствует формированию апатита с размером кристаллитов 14 нм (ГА / АФК), дифрактограмма которого после 60°С (см. рис. 1 б, кривая 3) практически не отличается от ГА. Прогрев ГА / АФК при 800°С сопровождается кристаллизацией в 83% ГА / 17% α-ТКФ с Ca/P 1,63. Состав продуктов термической кристаллизации и отношение Ca/P образцов ГА / АФК сохраняется после длительного

созревания осадков (до 30 сут), что свидетельствует об их устойчивости при хранении под маточным раствором с pH 11.

Образование фазы α-ТКФ в структуре ГА после прогрева при 800°С упоминается в работах [15, 16], однако механизм формирования недостаточно изучен. Как показано ранее, α-ТКФ образуется из АФК при 650°С, однако при 800°С α-ТКФ превращается в β-ТКФ. Предположительно, апатитная структура обеспечивает отвод теплоты от включений АФК, поэтому продуктом кристаллизации при 800°С является именно α-ТКФ. Утверждение согласуется с работой [15], согласно которой увеличение содержания апатита в композитах ГА / α-ТКФ способствует повышению температуры полиморфного перехода ($\alpha \rightarrow \beta$)-ТКФ.

Образование α-ТКФ в составе ГА / АФК после 800°С соответствует присутствию 16% включений АФК в апатитной структуре до прогрева. Устойчивость включений АФК при длительном созревании под маточным раствором с pH 11 может быть связана со стабилизирующим влиянием структуры ГА, экранирующей АФК от взаимодействия с маточным раствором. Стабилизирующее влияние апатита свидетельствует о неоднозначности взаимодействия ГА с АФК, так как кристаллизация АФК в апатит ускоряется в присутствии апатитных зародышей [11].

Формирование ГА без включений АФК с высокой вероятностью достигается при υ_{mix} ниже условно порогового значения $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/с. Выше данного значения формируются устойчивые двухфазные 84-94% ГА / 6-16% АФК с отношением Ca/P 1,63-1,65, которые при 800°С кристаллизуется в 83-93% ГА / 7-17% α-ТКФ. Варьирование содержания включений АФК от 6 до 16% не коррелирует с варьированием скорости взаимодействия реагентов от $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/с до 10^{-1} моль/с, что может быть обусловлено одновременным влиянием нескольких факторов на зародышеобразование ФК в условиях жидкофазного синтеза [17].

Предположительно, неравновесные условия формирования прекурсоров ГА способствуют стабилизации АФК в структуре апатита, однако на дифрактограмме образца после 800°С (см. рис. 1 б, кривые 1) не визуализируется α-ТКФ. По-видимому, апатитный ТКФ не обеспечивает стабилизацию α-ТКФ при 800°С, поскольку переходит в β-ТКФ. Поэтому образцы апатитов дополнительно исследовали термическим анализом, позволяющим идентифицировать АФК в многофазных композитах [18].

Термограмма АФК (см. рис. 2 а) содержит эндоэффект дегидратации с минимумом на кривой ДТГ при 77°С и широкий экзоэффект при 150-550°С структурных превращений – релаксации напряжений [19] и изменения теплопроводности [20]. Структурные превращения не

сопровождаются значительным изменением массы, что отличает их от дегидратации и фазовых превращений. Уменьшение массы АФК при 25-550°С достигает 5,8% и обусловлено удалением адсорбированной воды. В диапазоне температур при 600-1000°С на термограмме АФК представлен интенсивный экзоэффект кристаллизации аморфной фазы в α-ТКФ. Данный экзоэффект сопровождается выраженным минимумом на кривой ДТГ при 663°С, который сопровождается уменьшением массы сухого остатка до 1,0% за счёт удаления межкластерной воды. Экспериментально определенное уменьшение массы на 1,0% соответствует значению $n = 0{,}5$ для АФК формулой $Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$, что меньше теоретического значения $n = 3{,}0\text{-}4{,}5$ [11]. Предположительно, экспериментально определенная величина соответствует минимальному запасу межкластерной воды, способному ингибировать превращение кластеров АФК в α-ТКФ.

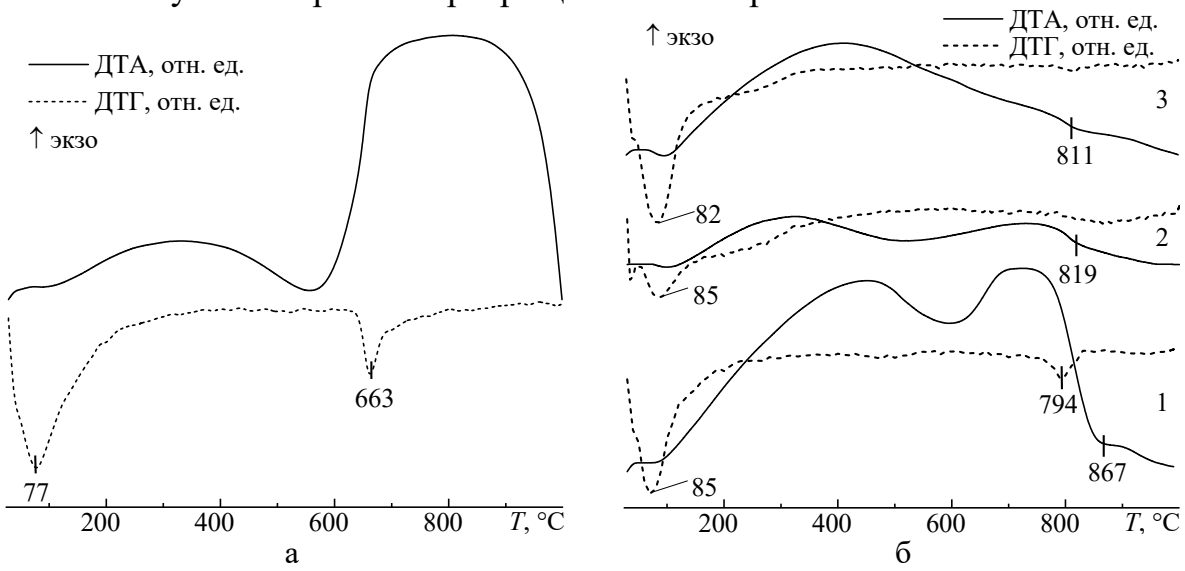


Рис. 2. Термограммы АФК после прогрева при 400°С (а) и апатитов (б): 1 – прекурсоры ГА (созревание 0 сут) после 400°С; 2 – ГА (созревание 4 сут) после 60°С; 3 – ГА / АФК (созревание 4 сут) после 60°С

Термограмма прекурсоров ГА, выделенных без созревания (см. рис. 2 б, кривая 1) содержит эндоэффект дегидратации с выраженным минимумом на кривой ДТГ при 85°С и широкий экзоэффект структурных превращений в диапазоне температур при 190-600°С; уменьшение массы достигает 5,1% за счёт дегидратации кальцийдефицитного апатита и АФК. Экзоэффект при 600-850°С свидетельствует о кристаллизации АФК в α-ТКФ, а последующий эндоэффект при 867°С – о превращении апатитного ТКФ в β-ТКФ [21]. Эндоэффект разложения апатитного ТКФ сопровождается выраженным минимумом при 794°С на кривой ДТГ в отличие от выраженного минимума при 663°С, сопровождающего экзоэффект кристаллизации индивидуального АФК (см. рис. 2 а). Уменьшение массы сухого остатка при 550-1000°С составляет 1,0% и

обусловлено разложением апатитного ТКФ в β-ТКФ.

Кривая ДТА для ГА после созревания в течение 4 сут (см. рис. 2 б, кривая 2) характеризуется присутствием эндоэффекта дегидратации при 85°С. Уменьшение массы ГА при 20-550°С достигает 7,3% и обусловлено удалением адсорбционной и кристаллогидратной воды. Широкий экзоэффект при 200-500°С соответствует структурным превращениям, а эндоэффект при 819°С – удалению CO_3^{2-}-ионов из структуры ГА. Уменьшение массы сухого остатка ГА при 500-1000°С достигает 1,2% и обусловлено преимущественно декарбонизацией [8].

На термограмме ГА / АФК (см. рис. 2 б, кривая 3) представлен эндоэффект дегидратации с минимумом на кривой ДТГ при 82°С и широкий экзоэффект структурных превращений при 180-700°С; уменьшение массы при 20-550°С (6,1%) обусловлено дегидратацией. На термограмме ГА / АФК в области фазовых превращений содержится малоинтенсивный эндоэффект декарбонизации при 811°С, а экзоэффект кристаллизации АФК не наблюдается из-за его малого содержания. В диапазоне температур 550-1000°С на кривой ДТГ отсутствуют выраженные минимумы кристаллизации АФК, поэтому уменьшение массы 0,2% обусловлено декарбонизацией.

Установлено, что при переходе от прекурсора ГА (апатитный ТКФ / АФК), выделенного без созревания (см. рис. 2 б, кривая 1), к образцу 84% ГА / 16% АФК, выделенному после созревания 4 сут (см. рис. 2 б, кривая 3), уменьшается интенсивность экзоэффекта кристаллизации АФК, что свидетельствует о повышенном содержании аморфной фазы в апатитах с малым временем созревания.

Интенсивный экзоэффект при 600-850°С являются надежным маркером присутствия включений АФК в структуре кальцийдефицитных апатитов, на дифрактограммах которых после 800°С не визуализируется α-ТКФ. В случае ГА с малым содержанием аморфной фазы (до 16%) данные экзоэффекты не визуализируются на термограммах из-за перекрывания с эндоэффектами декарбонизации.

На основании полученных данных предложен механизм стабилизации АФК в структуре ГА при жидкофазном синтезе, основанный на формировании агрегатов «оболочка ГА – ядро АФК» (см. рис. 3). Ключевым фактором стабилизации АФК является скорость взаимодействия реагентов, которая определяет степень пересыщения реакционной среды по отношению к Ca^{2+}, HPO_4^{2-}-ионам [22].

Высокая степень пересыщения при υ_{mix} 10^{-1} моль/с способствует формированию большого числа мелких частиц АФК, которые формируют крупные агрегаты с меньшей удельной площадью поверхности по сравнению с агрегатами, формируемыми при 10^{-5} моль/с (см. рис. 3, I) [23].

Кристаллизация АФК в апатит распространяется от поверхности в объем агрегатов с промежуточным образованием апатитной оболочки вокруг аморфных включений (см. рис. 3, II).

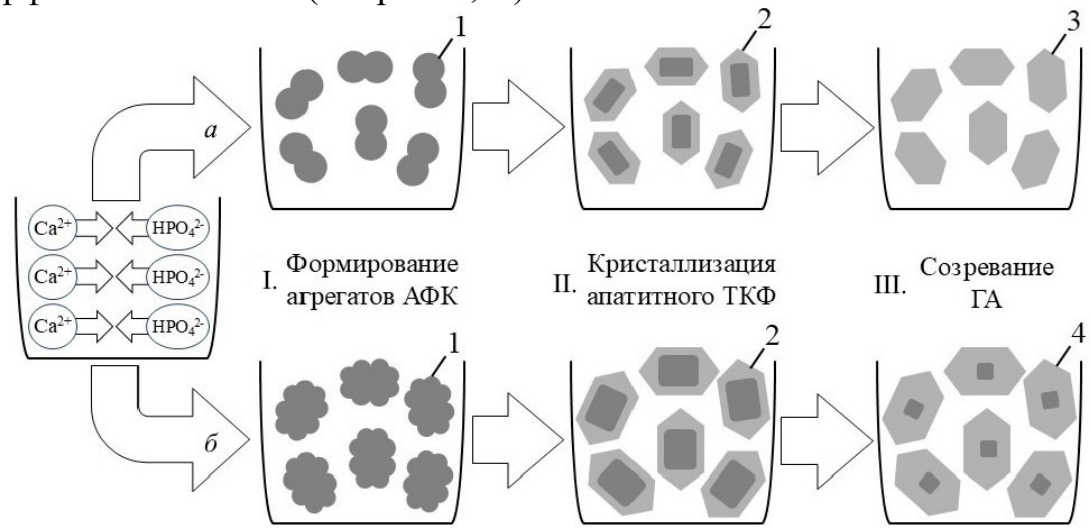


Рис. 3. Схема формирования апатитов при υ_{mix} ~10^{-5} моль/с (а) и 10^{-1} моль/с (б): 1 – АФК; 2 – апатитный ТКФ / АФК; 3 – ГА; 4 – ГА / АФК.

В случае крупных агрегатов апатитная оболочка достигает необходимой толщины для ограничения диффузии ионов реакционной среды в объём агрегатов и стабилизации АФК (см. рис. 3, III). Формирование апатитной оболочки согласуется с экспериментальными данными о присутствии α-ТКФ в составе ГА / АФК после прогрева при 800°С.

4. Заключение

Жидкофазным осаждением при pH 11 получены стабилизированные включения аморфного фосфата кальция в структуре гидроксиапатита. Кристаллизация аморфного фосфата кальция в α-трикальцийфосфат ингибирована влиянием межкластерной воды – 0,5 молекул на кластер. Ключевым фактором стабилизации до 16% аморфных включений при жидкофазном осаждении является высокое пересыщение реакционной среды за счет скорости смешивания растворов реагентов (~10^{-1} моль/с). Предложен механизм стабилизации аморфного фосфата кальция в структуре гидроксиапатита, основанный на формировании агрегатов со структурой «апатитная оболочка – аморфное ядро». Наличие оболочки гидроксиапатита обуславливает устойчивость аморфной фазы к взаимодействию с ионами маточного раствора и ограничивает аллотропный переход ($\alpha \rightarrow \beta$)-трикальцийфосфат при 800°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГНПИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганохимия» по заданию 2.1.04.7 на 2021-2025 годы и гранта ГКНТ Х22КИТГ-010 на 2022–2024 г.

Библиографический список:

1. **Schilling, A.F.** Resorbability of bone substitute biomaterials by human osteoclasts / A.F. Schilling, W. Linhart, S. Filke et al. // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – I. 18. – P. 3963-3972. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.079.
2. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphates ($CaPO_4$): occurrence and properties / S.V. Dorozhkin // Progress in Biomaterials. – 2016. – V. 5. – I. 1. – P. 9-70. DOI: 10.1007/s40204-015-0045-z.
3. **Kickelbick, G.** Hybrid materials–past, present and future / G. Kickelbick // Hybrid Materials. – 2014. – V. 1. – I. 1. – P. 39-51. DOI: 10.34657/541.
4. **LeGeros, R.Z.** Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications / R.Z. LeGeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2003. – V. 14. – I. 3. – P. 201-209. DOI: 10.1023/A:1022872421333.
5. **Li, Y.** Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate / Y. Li, W. Weng, K.C. Tam // Acta Biomaterialia. – 2007. – V. 3. – I. 2. – P. 251-254. DOI: 10.1016/j.actbio.2006.07.003.
6. **Yang, X.** Synthesis of biphasic ceramics of hydroxyapatite and β-tricalcium phosphate with controlled phase content and porosity / X. Yang, Z. Wang // Journal of Materials Chemistry, – 1998. – V. 8. – I. 10. – P. 2233-2237. DOI: 10.1039/A802067A.
7. **Dorozhkin, S.V.** Multiphasic calcium orthophosphate ($CaPO_4$) bioceramics and their biomedical applications / S.V. Dorozhkin // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – I. 6. – P. 6529-6554. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.062.
8. **Глазов, И.Е.** Апатитные фосфаты кальция: жидкофазное формирование, термические превращения, терминология и идентификация / И.Е. Глазов, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 2. – С. 193-202. DOI: 10.31857/S0044457X22020040.
9. **Glazov, I.E.** Formation of hydroxyapatite-based hybrid materials in the presence of platelet-poor plasma additive / I.E. Glazov, V.K. Krut'ko, T.V. Safronova et al. // Biomimetics. – 2023. – V. 8. – I. 3. – Art. № 297. –12 p. DOI: 10.3390/biomimetics8030297.
10. **Doebelin, N.** Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Doebelin, R. Kleeberg // Journal of Applied Crystallography. – 2015. – V. 48. – I. 5. – P. 1573-1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685.
11. **Combes, C.** Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials / C. Combes, C.C. Rey // Acta Biomaterialia. – 2010. – V. 6. – I. 9. – P. 3362-3378. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.017.
12. **Hurle, K.** Calorimetry investigations of milled α-tricalcium phosphate powders to determine the formation enthalpies of α-TCP and X-ray amorphous tricalcium phosphate / K. Hurle, J. Neubauer, M. Bohner et al. // Acta Biomaterialia. – 2015. – V. 23. – P. 338-346. DOI: 10.1016/j.actbio.2015.05.026.
13. **Martin, R.I.** Aqueous formation of hydroxyapatite / R.I. Martin, P.W. Brown // Journal of Biomedical Materials Research – 1997. – V. 35. – I. 3. – P. 299-308. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(19970605)35:3<299::AID-JBM4>3.0.CO;2-C.
14. **Montes-Hernandez, G.** Nucleation of brushite and hydroxyapatite from amorphous calcium phosphate phases revealed by dynamic in situ Raman spectroscopy / G. Montes-Hernandez, F. Renard // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – I. 28. – P. 15302-15311. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04028.
15. **Huang, Y.** Phase transition from α-TCP into β-TCP in TCP/HA composites / Y. Huang, W. Huang, L. Sun et al. // International Journal of Applied Ceramic Technology – 2010. – V. 7. – I. 2. – P. 184-188. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02384.x.
16. **Vani, R.** Hydrothermal synthesis of porous triphasic hydroxyapatite/(α and β) tricalcium phosphate / R. Vani, E.K. Girija, K. Elayaraja et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine – 2009. – V. 20. – P. 43-48. DOI: 10.1007/s10856-008-3480-8.
17. **Maggioni, G.M.** Modelling the stochastic behaviour of primary nucleation / G.M. Maggioni, M. Mazzotti // Faraday Discussions. – 2015. – V. 179. – P. 359-382. DOI: 10.1039/C4FD00255E.
18. **Zhang, H.** Characterization and thermal behavior of calcium deficient hydroxyapatite whiskers with various Ca/P ratios / H. Zhang, M. Zhang // Materials Chemistry Physics – 2011. – V. 126. – I. 3. – P. 642-648. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.12.067.
19. **Gross, K.A.** Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings / K.A. Gross, V. Gross, C.C. Berndt // Journal of American Ceramic Society. – 1998. – V. 81. – I. 1. – P. 106-112. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02301.x.
20. **Locardi, B.** Thermal behaviour of hydroxyapatite intended for medical applications / B. Locardi, U.E. Pazzaglia, C. Gabbi et al. // Biomaterials. – 1993. – V. 14. – I. 6. – P. 437-441. DOI: 10.1016/0142-9612(93)90146-S.

21. **Destainville, A.** Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate / A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 80. – I. 1. – P. 269-277**.** DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00466-2.
22. **Addai-Mensah, J.** Aggregation behaviour of gibbsite crystals in supersaturated sodium and potassium aluminate liquors / J. Addai-Mensah, J. Li, C.A. Prestidge // Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing. – 2002. – V. 10. – I. 5-6. – P. 539-551. DOI: 10.1002/apj.5500100607.
23. **Jiang, S.** Effect of the aggregation state of amorphous calcium phosphate on hydroxyapatite nucleation kinetics / S. Jiang, W. Jin, Y.N. Wang et al. // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – I. 41. – P. 25497-25503. DOI: 10.1039/C7RA02208E.

References:

1. Schilling A.F., Linhart W., Filke S. et al. Resorbability of bone substitute biomaterials by human osteoclasts, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, issue 18, pp. 3963-3972. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.079.
2. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates ($CaPO_4$): occurrence and properties, *Progress in Biomaterials*, 2016, vol. 5, issue 1, pp. 9-70. DOI: 10.1007/s40204-015-0045-z.
3. Kickelbick G. Hybrid materials–past, present and future, *Hybrid materials*, 2014, vol. 1, issue 1, pp. 39-51. DOI: 10.34657/541.
4. LeGeros R.Z., Lin S., Rohanizadeh R., Mijares D. et al. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications, *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, 2003, vol. 14, issue 3, pp. 201-209. DOI: 10.1023/A:1022872421333.
5. Li Y., Weng W., Tam K.C. Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate, *Acta Biomaterialia*, 2007, vol. 3, issue 2, pp. 251-254. DOI: 10.1016/j.actbio.2006.07.003.
6. Yang, X., Wang Z. Synthesis of biphasic ceramics of hydroxyapatite and β-tricalcium phosphate with controlled phase content and porosity, *Journal of Materials Chemistry*, 1998, vol. 8, issue 10, pp. 2233–2237. DOI: 10.1039/A802067A.
7. Dorozhkin S.V. Multiphasic calcium orthophosphate ($CaPO_4$) bioceramics and their biomedical applications, *Ceramics International*, 2016, vol. 42, issue 6, pp. 6529-6554. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.062.
8. Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kulak A.I. Calcium phosphate apatites: wet formation, thermal transformations, terminology, and identification, *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 2022, vol. 67, issue 2, pp. 173-182. DOI: 10.1134/S0036023622020048.
9. Glazov I.E., Krut'ko V.K., Safronova T.V. et al. Formation of hydroxyapatite-based hybrid materials in the presence of platelet-poor plasma additive, *Biomimetics*, 2023, vol. 8, issue 3, art. no. 297, 12 p. DOI: 10.3390/biomimetics8030297.
10. Doebelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *Journal of Applied Crystallography*, 2015, vol. 48, issue 5, pp. 1573-1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685.
11. Combes C., Rey C.C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, issue 9, pp. 3362-3378. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.017.
12. Hurle K., Neubauer J., Bohner M. et al. Calorimetry investigations of milled α-tricalcium phosphate powders to determine the formation enthalpies of α-TCP and X-ray amorphous tricalcium phosphate, *Acta Biomaterialia*, 2015, vol. 23, pp. 338-346. DOI: 10.1016/j.actbio.2015.05.026.
13. Martin R.I., Brown P.W. Aqueous formation of hydroxyapatite, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997, vol. 35, issue 3, pp. 299-308. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(19970605)35:3<299::AID-JBM4>3.0.CO;2-C.
14. Montes-Hernandez G., Renard F. Nucleation of brushite and hydroxyapatite from amorphous calcium phosphate phases revealed by dynamic *in situ* Raman spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, issue 28, pp. 15302-15311. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04028.
15. Huang Y., Huang W., Sun L. et al. Phase transition from α-TCP into β-TCP in TCP/HA composites, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, vol. 7, issue 2, pp. 184-188. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02384.x.
16. Vani R., Girija E.K., Elayaraja K. et al., Hydrothermal synthesis of porous triphasic hydroxyapatite/(α and β) tricalcium phosphate, *Journal of material science: Materials in Medicine,* 2009, vol. 20, pp. 43-48. DOI: 10.1007/s10856-008-3480-8.
17. Maggioni G.M., Mazzotti M. Modelling the stochastic behaviour of primary nucleation, *Faraday Discussions*, 2015, vol. 179, pp. 359-382. DOI: 10.1039/C4FD00255E.
18. Zhang H., Zhang M. Characterization and thermal behavior of calcium deficient hydroxyapatite whiskers with various Ca/P ratios, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 126, issue 3, P. 642-648. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.12.067.

19. Gross K.A., Gross V., Berndt C.C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings, *Journal of American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no. 1, pp. 106-112. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02301.x.
20. Locardi B., Pazzaglia U.E., Gabbi C. et al. Thermal behaviour of hydroxyapatite intended for medical applications, *Biomaterials*, 1993, vol. 14, issue 6, pp. 437-441. DOI: 10.1016/0142-9612(93)90146-S.
21. Destainville A., Champion E., Bernache-Assollant D., Laborde E. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 80, issue 1, pp. 269-277**.** DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00466-2.
22. Addai-Mensah J., Li J., Prestidge C.A. Aggregation behaviour of gibbsite crystals in supersaturated sodium and potassium aluminate liquors, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 2002, vol. 10, issue 5-6, pp. 539-551. DOI: 10.1002/apj.5500100607.
23. Jiang S., Jin W., Wang Y.N. et al. Effect of the aggregation state of amorphous calcium phosphate on hydroxyapatite nucleation kinetics, *RSC Advances*, 2017, vol. 7, issue 41, pp. 25497-25503. DOI: 10.1039/C7RA02208E.

Original paper

Stabilization of amorphous calcium phosphate in the structure of hydroxyapatite during liquid-phase synthesis

I.E. Glazov, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak
The Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.815

Abstract: Amorphized hydroxyapatite with stabilized inclusions of amorphous calcium phosphate was obtained by a wet synthesis at *pH* 11. Reliable indicators of the presence of amorphous calcium phosphate in the hydroxyapatite structure includes: 1) peaks of α-tricalcium phosphate in the X-Ray Diffraction patterns after 800°C; 2) a pronounced exoeffect of crystallization of the amorphous phase at 600-850°C in the thermograms. Crystallization of amorphous calcium phosphate into α-tricalcium phosphate is inhibited by the effect of intercluster water (0,5 molecules per cluster). Under wet synthesis conditions, the key factor in stabilizing up to 16% of amorphous inclusions is a high supersaturation of the reaction medium, ensured by the mixing rate of reagent solutions of ~10^{-1} mol/s. The high supersaturation of the reaction medium promotes the formation of a hydroxyapatite shell around the core of amorphous calcium phosphate. The hydroxyapatite shell provides stabilization of the amorphous phase toward interaction with the mother solution for 30 days and inhibits the allotropic ($\alpha \rightarrow \beta$)-tricalcium phosphate transition at 800°C.

Keywords: amorphous calcium phosphate, wet synthesis, hydroxyapatite, core-shell, biphasic calcium phosphates.

Глазов Илья Евгеньевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Ilya E. Glazov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Anatoly I. Kulak – Academician, D. Sc., Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 04.10.2024; принята/accepted 09.10.2024.

УДК 548.5; 66-94 *Оригинальная статья*

Морфология нанокристаллических структур гидроксиапатита по данным фрактального анализа

О.А. Голованова, В.М. Киселев
ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
644077, Россия, Омская область, Омск, пр. Мира, 55а
golovanoa2000@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.826

Аннотация: В настоящее время мировой спрос на ортопедические имплантаты превышает 6 миллионов единиц в год и продолжает увеличиваться. Известно, что кость человека является композиционным материалом, неорганическая часть которого образована фосфатами кальция, преимущественно в форме гидроксилапатита нестехиометрического состава. Данный факт обуславливает интерес изучения и возможность применения в биомедицинских целях материалов на основе гидроксилапатита, имеющих сходство с химическим составом костной и зубной ткани и высокую биосовместимость. Исследования в данной области необходимы как с точки зрения фундаментальной перспективы по расширению области применения метода, так и с практической точки зрения для сокращения объемов лабораторных экспериментов в рамках разработки новых материалов и исследования биологических жидкостей в норме и патологии. В работе показано, что присутствие органических и неорганических добавок при синтезе гидроксилапатита оказывает влияние на состав и морфологию кристаллов получаемого соединения. Результаты анализа, представленные в виде диаграмм, и позволяют судить об обратно пропорциональной зависимости между временем кристаллизации и величиной морфологической размерности структур гидроксилапатита, вне зависимости от природы добавки. Полученные результаты подтверждают возможность применения морфологического анализа для установления закономерностей формирования материалов на основе гидроксилапатита и выполнения экспрессной оценки их свойств (состав, морфология, степень кристалличности, природа и концентрация примесей).

Ключевые слова: кристаллизация, гидроксилапатит, модифицирование, морфологическая размерность, структура, фосфаты кальция, добавки.

1. Введение

Разработка новых многофункциональных материалов и методов их исследования является одной из перспективных задач в области материаловедения. Актуальность данного направления обусловлена нарастающей потребностью медицины в биосовместимых, нетоксичных синтетических образцах и покрытиях, предназначенных для восстановления поврежденных и утраченных участков костной и зубной ткани [1, 2]. В настоящее время мировой спрос, например, на ортопедические имплантаты превышает 6 миллионов единиц в год и продолжает увеличиваться [3, 4]. Известно, что кость человека является композиционным материалом, неорганическая часть которого образована фосфатами кальция (ФК), преимущественно в форме гидроксилапатита (ГА) нестехиометрического состава [5, 6]. Данный факт обуславливает

© О.А. Голованова, В.М. Киселев, 2024

интерес изучения и возможность применения в биомедицинских целях материалов на основе ГА, имеющих сходство с химическим составом костной и зубной ткани и высокую биосовместимость. К ним относятся синтетические ФК с различным соотношением кальций/фосфор, в том числе модифицированные образцы, полученные в результате катионных и анионных замещений, а также смеси с другими компонентами (брушит, кальцит) и кальций-фосфатные покрытия на металлах и композитах [1, 4, 7, 8]. Несовершенство современных биоматериалов и методов их исследований обуславливает перспективы разработки новых компонентов, а также переход к альтернативным экспресс-методам в условиях большого количества экспериментов, контролируемых параметров и синтезируемых образцов. Примерами таких экспресс-методов являются инструменты, базирующиеся на взаимосвязи свойств материалов с их составом, структурой и морфологическими особенностями [9, 10]. Морфология, в свою очередь, является комплексной характеристикой, которая включает в себя форму, размер и пространственную организацию объектов [11]. Исследования в данной области необходимы как с точки зрения фундаментальной перспективы по расширению области применения метода, так и с практической точки зрения для сокращения объемов лабораторных экспериментов в рамках разработки новых материалов и исследования биологических жидкостей в норме и патологии. Изучение и разработка биосовместимых материалов является актуальной междисциплинарной задачей [7, 8]. Существуют логичные взаимосвязи между свойствами, составом, структурой и морфологическими особенностями веществ, которые лежат в основе современных методов анализа. Сегодня использование фрактальных моделей лежит в основе методов количественного изучения сложных структур [12], при этом фрактальная геометрия не только является количественной интегральной характеристикой микроструктуры объекта [13], что позволяет описать его форму и строение на количественной основе, но и детализировать процессы образования и эволюции.

С целью получения данных о структуре и свойствах изучаемых объектов, в последние годы развиваются методы с применением инструмента морфологического анализа, дополненного алгоритмами математической обработки данных в рамках фрактального анализа (ФА). Основным его достоинством является возможность исследования образцов без их разрушения, а также высокая чувствительность даже к незначительному изменению свойств. Область сфер и объектов исследования для данного метода не ограничена, в исследовательских работах регулярно предлагаются новые способы применения [14-16].

Цель работы заключалась в установлении взаимосвязей свойств и

структуры гидроксилапатита, в том числе допированного неорганическими и органическими добавками, с морфологическими параметрами их кристаллических структур.

2. Экспериментальная часть

Осаждение гидроксилапатита проводится при смешивании водных растворов соединений, содержащих ионы кальция и фосфат-ионы при поддержании значения среды $pH = 7$ и последующем созревании осадка под маточным раствором [17]. В работе применяется методика синтеза гидроксилапатита, адаптированная с учетом условий, подходящих для метода морфологического анализа [16], и добавок, используемых для модификации образцов. Кристаллические порошки ГА получены после созревания осадка под маточным раствором в течение 2 суток с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой при 80°С. Синтез в присутствии добавок выполнялся с использованием методик, аналогичных синтезу чистых веществ. Перечень и концентрации добавок для синтеза ГА (см. Таблицу 1) были определены исходя из моделирования естественных условий их образования в организме человека [5].

Таблица 1. Виды и концентрации добавок, используемых при синтезе.

Ион	Соединение для синтеза	Концентрация, $-\lg C_M$
Сульфат	Сульфат натрия	1,0-2,2
Хлорид	Хлорид натрия	1,0-2,2
Гидрокарбонат	Гидрокарбонат натрия	1,0-2,2
Фторид	Фторид натрия	2,0-5,0
Силикат	Силикат натрия	1,5-3,5
Цитрат	Цитрат натрия	3,4-4,6
	Глюкоза	0,5-2,5
	Желатин	4,4-5,6*

*При молекулярной массе желатина M = 300 000 г/моль.

Модифицирование синтетических ГА силикат-, фтор- (или хлор-) и карбонат- ионами способствует усилению резорбции имплантата и повышает его стабильность в химически активной среде. Введение сульфат-групп, сопоставимых по размеру с фосфат-группами, позволяет регулировать размер частиц синтезируемого соединения. Желатин является природным полимером, проявляющим высокую стабильность и низкую патогенность, а также высокое сродство с живой тканью за счет содержащихся биологически активных групп аминокислот, что обуславливает перспективу его использования в процессах регенерации костной ткани. Глюкоза и цитрат натрия могут промотировать и существенно влиять на процесс кристаллизации ГА как при создании

синтетических образцов, так и при формировании биологического соединения. Образцы кристаллов ГА и модифицированных соединений в высыхающей капле для морфологического анализа были получены в соответствии с методикой, описанной [17, 18].

Для метода морфологического анализа применялись структуры ГА, полученные осаждением из водных растворов пример зависимости морфологической размерности, для которых изображен на рис. 1 (выделенная зона чувствительна к анализу фракталов).

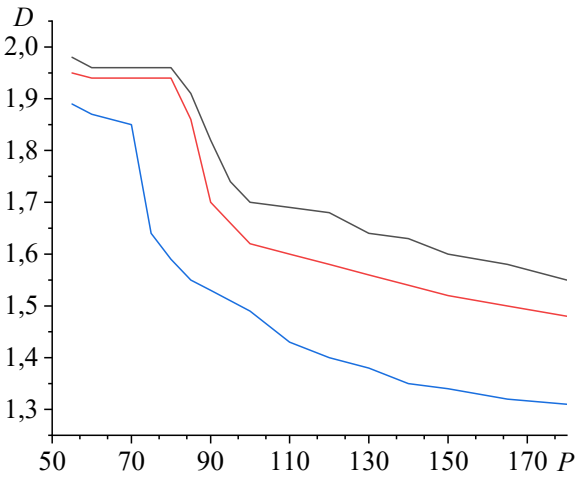


Рис.1. Зависимость морфологической размерности (D) структуры фосфата кальция от порога яркости (P) при обработке макроснимка. Время осаждения (мин): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 80.

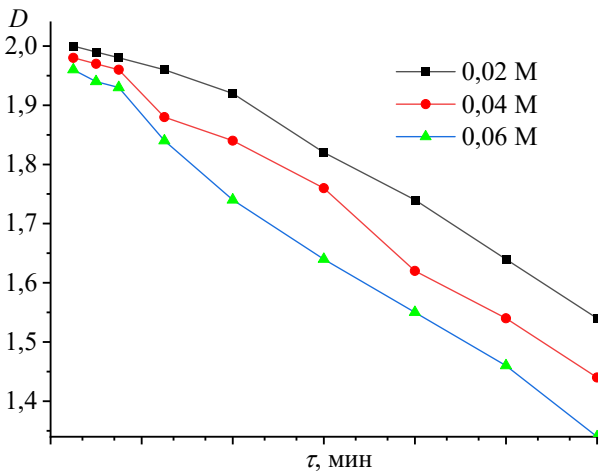


Рис. 2. Зависимость морфологической размерности (D) структуры ГА в высыхающей капле от времени τ осаждения и концентрации исходных веществ, $P = 90$.

Зависимость морфологической размерности обратно пропорциональна: при увеличении значения порога яркости снижается количество точек, превышающих заданный порог яркости, что приводит к снижению морфологической размерности. Наклон кривой (угол, образуемый с осью абсцисс) отражает чувствительность расчета морфологической размерности к изменению порога яркости и позволяет оценивать наличие на снимке фрактальных объектов: для них характерно наличие ступеней, плато, перегибов и экстремумов.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

Зависимости свойств синтетических ГА от морфологии их кристаллических структур определялись по принципу корреляции формы кристаллов и значения их морфологической размерности. При варьировании времени осаждения, условий синтеза и соотношения кальций/фосфор в осадке получены экспериментальные данные, подтверждающие зависимость показателя морфологической размерности

от формы и степени сложности структур, имеющих нерегулярную форму.

Установлено, что зависимость морфологической размерности от времени для структур гидроксилапатита обратно пропорциональна. Начальный этап синтеза характеризуется формированием мелких разрозненных кристаллов вещества, соответствующих значениям морфологической размерности ~1,9. При дальнейшем росте и агрегации частиц формируются структуры с усложненной геометрией, снижающие морфологическую размерность по линейной зависимости в течение 2-3 часов до постоянного значения равного 1,20÷1,25.

Данная динамика для гидроксилапатита обусловлена низким значением произведения растворимости [20] и высоким пересыщением в сильнощелочной среде pH =12,0, приводящим к превышению предела морфологической устойчивости и образованию папоротникообразных дендритов с дальнейшим их срастанием и формированием стабильной структуры твердой фазы. Частицы образцов гидроксилапатита в обезвоженном осадке являются пористыми агрегатами, формирующимися в структуре апатита гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/m$. Параметры кристаллической решетки образца без добавок: a = 9,425 Å, c = 6,880 Å, ОКР = 60 нм [19].

При более детальном рассмотрении зависимостей морфологической размерности от времени для фазы ГА при варьировании концентраций исходных веществ (см. рис. 2) установлена прямо пропорциональная зависимость градиента морфологической размерности/времени от пересыщения в связи с более интенсивным ростом кристаллических структур в условиях увеличения концентраций. Также выявлено, что в первые часы кристаллизации данные зависимости имеют линейный вид, за исключением начального периода фазообразования (до 15 мин), в рамках которого морфологическая размерность меняется незначительно. Наличие данного участка обусловлено особенностями кристаллизации ГА и протеканием процессов нуклеации при начале взаимодействия между исходными веществами.

Влияние неорганических и органических добавок на процесс кристаллизации гидроксилапатита

По результатам физико-химического анализа твердых фаз и морфологического анализа макроснимков выявлен ряд закономерностей. Для образцов с добавками, аналогично безпримесной фазе, установлена обратно пропорциональная зависимость морфологической размерности от времени с учетом перехода от мелких разрозненных частиц к кристаллам с высоким геометрическим уровнем организации. Полученная ранее линейная зависимость (см. рис. 2) трансформируется в кривые с наличием

экстремумов и точек перегиба, обусловленных изменением формы кристаллов за счет ряда факторов: замещение катионов и анионов в структуре гидроксилапатита на ионы добавки (см. Таблицу 1), изменение соотношения кальций/фосфор, влияние на кинетику осаждения (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Зависимость соотношения Ca/P в фазе допированного ГА от вводимых добавок.

Наименование добавки	Концентрация добавки, pC $(-\lg C)$	Соотношение кальций/фосфор в твердой фазе
Образец ГА без добавки	–	1,67 ± 0,02
Сульфат натрия	1,0	2,63 ± 0,04
Хлорид натрия	1,0	1,70 ± 0,03
Гидрокарбонат натрия	1,0	1,82 ± 0,04
Фторид натрия	2,0	4,59 ± 0,07
Силикат натрия	1,5	2,61 ± 0,04
Цитрат натрия	3,4	1,70 ± 0,03
Глюкоза	0,5	1,89 ± 0,04
Желатин	4,4*	1,83 ± 0,03

*При молекулярной массе желатина M = 300 000 г/моль.

Синтез в присутствии добавки цитрата натрия.

Установлено незначительное влияние ионов цитрата на состав и структуру осадка ГА, что коррелирует с незначительным изменением величины морфологической размерности кристаллов < 0,1. Несмотря на высокую концентрацию данного компонента в природной костной ткани (1-5% масс.), в ряде работ показано незначительное изменение соотношения кальций/фосфор в осадке ГА, стабилизированного цитратом натрия в процессе синтеза, а влияние на морфологию кристаллов ощутимо только в области более высоких концентраций добавки (0,02-0,3 М).

Синтез в присутствии добавки сульфата натрия.

Установлено, что замещение фосфат-ионов в структуре апатита на сульфат-группы приводит к образованию мелких кристаллов, соответствующих более высоким значениям морфологической размерности (1,85 ÷ 1,98) и снижению градиента морфологической размерности от времени в области высоких концентраций добавки (C_M = 0,1 М). Известно, что замещение на сульфатные группы способствует снижению размера частиц ГА (ОКР: 60 нм → 55 нм) и образованию большого количества кристаллов пластинчатой морфологии, что коррелирует с увеличением морфологической размерности по сравнению с крупными кристаллами, имеющими более сложную геометрическую структуру. Полученные характеристики сульфат-

замещенных ГА (форма и размер частиц, морфология) согласуются с литературными данными [21].

Синтез в присутствии добавки хлорида натрия.

Аналогичные результаты получены при синтезе ГА в присутствии хлорида натрия. Кроме того, при высоких концентрациях добавки ($pC < 1{,}2$) на макроснимках обнаружены кристаллы различной формы, что может свидетельствовать о кристаллизации, как ГА, так и хлорида натрия, присутствующего в растворе. В подобных случаях алгоритм анализа фрактальной размерности не всегда позволяет разделить разнородные объекты, что приводит к дополнительной погрешности при расчете морфологической размерности.

Синтез карбонатгидроксиапатита (КГА)

Присутствие карбонат-ионов при синтезе ГА, в отличие от прочих образцов, не приводит к значительному увеличению морфологической размерности при повышении концентрации добавки. Незначительное изменение морфологической размерности образцов (и даже снижение на начальном этапе синтеза) может быть обусловлено образованием кальцита, отличающегося формой и размерами кристаллов, по сравнению с КГА смешанного типа.

*Синтез фторгидроксиапатита (*ФГА)

При синтезе в присутствии фторида натрия получена твердая фаза, содержащая кристаллы фторапатита (ФГА).

При увеличении концентрации фторида натрия, и по мере замещения гидроксильных и фосфатных групп на фторид- и карбонат-ионы, соотношение кальций/фосфор в осадке увеличивается от 1,67 до 4,59 [20]. Данные изменения коррелируют с увеличением морфологической размерности при высоких концентрациях добавки, связанным с изменением формы кристаллов и соотношения кальций/фосфор (для ФГА характерны крупные столбчатые кристаллы с гексагональной огранкой).

Синтез кремний замещенного гидроксилапатита

При синтезе в присутствии силиката натрия получен силикатсодержащий ГА. Известно, что при увеличении концентрации добавки интенсивность полосы гидроксильных-групп снижается, что обусловлено необходимостью компенсации избыточного заряда, возникающего при введении силикатных групп. Описанные изменения приводят к разрыхлению кристаллической решетки ГА и повышению степени ее дефектности, что приводит к увеличению морфологической

размерности, а также, согласно литературным данным [17, 22], высоким показателям остеоинтеграции и биологической активности.

Синтез в присутствии добавки желатина

При синтезе в присутствии желатина получен нанодисперсный гидроксилапатит (размер кристаллитов = 5÷40 нм) за счет образования пространственной сетки биополимера и увеличения числа центров кристаллизации при взаимодействии ионов кальция с анионными группировками желатина. Для данных структур определены зависимости морфологической размерности от концентрации добавки, близкие к линейным. Концентрация желатина является определяющим фактором в зарождении кристаллов ГА. Так при ее повышении, уже на начальном этапе синтеза наблюдается высокая плотность центров кристаллизации, что, в свою очередь, увеличивает показатель морфологической размерности.

Синтез в присутствии добавки глюкозы

Кристаллизация ГА в присутствии глюкозы также приводит к увеличению морфологической размерности структур по сравнению с образцом сравнения (без добавок). Увеличение концентрации глюкозы приводит к росту соотношения кальций/фосфор, снижению содержания воды в структуре ГА, замещение фосфат-ионов на карбонат-ионы, что способствует возрастанию кристалличности твердой фазы и увеличению фрактальной размерности [20].

Наиболее значимые морфологические изменения относительно образца ГА без добавок отмечены для кристаллических структур, синтезированных в присутствии солей сульфат натрия фторид натрия и силикат натрия.

Таким образом, установлено, что присутствие добавок при синтезе наногидроксилапатита оказывает влияние на состав, структуру и морфологию кристаллов получаемого соединения, о чем свидетельствует корреляция концентрации добавок и времени созревания осадка с морфологической размерностью. Полученные результаты подтверждают возможность применения морфологического анализа для установления закономерностей формирования материалов на основе ГА и выполнения экспрессной оценки их свойств (состав, морфология, степень кристалличности, природа и концентрация примесей).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № 075-03-2023.

Библиографический список:

1. **James, S.L.** Global, regional, and national incidence, prevalence, and years lived with disability for 354 diseases and injuries for 195 countries and territories, 1990-2017: a systematic analysis for the global burden of disease study 2017 / S.L. James, D. Abate, K.H. Abate et al. // The Lancet. – 2018. – V. 392. – I. 10159. – P. 1789-1858. DOI: 10.1016/s0140-6736(18)32279-7.

2**. Лесняк, О.М.** Остеопороз в Российской Федерации: эпидемиология, медико-социальные и экономические аспекты проблемы (обзор литературы) / О.М. Лесняк, И.А. Баранова, К.Ю. Белова и др. // Травматология и ортопедия России. – 2018. – Т. 24. – № 1. – С. 155-168. DOI: 10.21823/2311-2905-2018-24-1-155-168.

3**. Kivrak, N.** Synthesis of calcium hydroxyapatitetricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramics powders and their sintering behavior / N. Kivrak, A.C. Taş // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – V. 81. – I. 9. – P. 2245-2252. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02618.x.

4. **Gibson, I.R.** Characterization of the transformation from calciumdeficient apatite to β -tricalcium phosphate / I.R. Gibson, I. Rehman, S.M. Best, W. Bonfield // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2000. – V. 11. – I. 12. – P. 799-804. DOI: 10.1023/A:1008905613182.

5. **Alkhraisat, M.H.** Magnesium substitution in brushite cements / M.H. Alkhraisat, J. Cabrejos-Azama, C.R. Rodríguez et al. // Journal Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 33. – I. 1. – P. 475-481. DOI: 10.1016/j.msec.2012.09.017.

6. **Cui, W.** Hydrothermal synthesis of Mg-substituted tricalcium phosphate nanocrystals / W. Cui, S. Wang, R. Yang, X. Zhang // MRS Communications. – 2019. – V. 9. – I. 3. – P. 971-978. DOI: 10.1557/mrc.2019.110.

7.**Guo, X.** Osteogenic effects of magnesium substitution in nano-structured β-tricalcium phosphate produced by microwave synthesis / X. Guo, Y. Long, W. Li, H. Dai // Journal of Materials Science. – 2019. – V. 54. – I. 16. – P. 11197-11212. DOI: 10.1007/s10853-019-03674-7.

8. **Roy, M.** Effects of zinc and strontium substitution in tricalcium phosphate on osteoclast differentiation and resorption / M. Roy, G.A. Fielding, A. Bandyopadhyay, S. Bose // Biomaterials Science. – 2013. – V. 1. – I. 1. – P. 74-82. DOI: 10.1039/c2bm00012a.

9. **Мясникова, Н.А.** Методы и средства исследования структуры и свойств наноматериалов и покрытий с наноструктурой / Н.А. Мясникова, А.В. Сидашов. – Ростов н/Д: ФГБОУ ВО РГУПС, 2017. – 157 с.

10. **Асхабов, А.М.** Новые идеи в теории образования кристаллических зародышей (обзор) / А.М. Асхабов // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2019. – № 2(38). – С. 51-60.

11. **Линников, О.Д.** Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов / О.Д. Линников // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – № 4. – С. 343-364.

12. **Nanev, C.N.** Evaluation of the critical nucleus size without using interface free energy / C.N. Nanev // Journal of Crystal Growth. – 2020. – V. 535. – Art №. 125521. – 3 p. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125521.

13. **Горичев, И.Г.** Анализ кинетических данных растворения оксидов металлов с позиций фрактальной геометрии / И.Г. Горичев, А.Д. Изотов, А.И. Горичев и др. // Журнал физической химии. –1999. – Т. 71. – № 10. – С. 1802-1808.

14. **Kiselev, V.M.** The fractal analysis method for the study of hydroxylapatite crystallization process / V.M. Kiselev, O.A. Golovanova, V.B. Fedoseev // Applied Solid State Chemistry. – 2018. – № 3. –P. 46-51. DOI: DOI: 10.18572/2619-0141-2018-3-4-46-51.

15.**Thongboonkerd, V.** Should urine pH be adjusted prior to gel-based proteome analysis? / V. Thongboonkerd, S. Mungdee, W. Chiangjong // Journal of Proteome Research. – 2009. – V. 8. – I. 6. –P. 3206-3211. DOI: 10.1021/pr900127x.

16. **Fleming, D.E.** A comparative study of the adsorbtion of amino acids on to calcium minerals found in renal calculi / D.E. Fleming, W. Bronswijk, R.L. Ryall // Clinical Science. – 2001. – V. 101. – I. 2. – P. 159-168.

17. **Salamanna, F.** Antiresorptive properties of strontium substituted and alendronate functionalized hydroxyapatite nanocrystals in an ovariectomized rat spinal arthrodesis model / F. Salamanna, G. Giavaresi, A. Parrilli et al. // Journal Materials Science and Engineering: C. – 2017. – V. 95. – P. 355-362. DOI: 10.1016/j.msec.2017.11.016.

18. Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов: ГОСТ 18309-72; введ. 01.01.1974. –М.: Госстандарт СССР, 1972. – 5 с.

19. **База данных 2020620022 Российская Федерация.** Фрактальная размерность кристаллических структур гидроксилапатита, полученного осаждением из водного раствора в присутствии добавок / Голованова О.А., Киселев В.М.; заявители и патентообладатели ФГБОУ ВО «омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского. – № 2019622529; заявл. 24.12.2019; опубл. 10.01.20, Бюл. № 1. – 1,87 Мб.

20. **Лурье, Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М: Химия, 1989. – 448 с.

21. **Ressler, A.** Strontium substituted biomimetic calcium phosphate system derived from cuttlefish bone / A. Ressler, M. Cvetnić, M. Antunović et al. // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2020. – V. 108. – I. 4. – P. 1697-1709. DOI: 10.1002/jbm.b.34515.
22**. Zhang, J.** Concentration-dependent osteogenic and angiogenic biological performances of calcium phosphate cement modified with copper ions / J. Zhang, H. Wu, F. He et al. // Journal Materials Science and Engineering: C. – 2019. – V. 99. – P. 1199-1212. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.042.

References:

1. James S.L., Abate D., Abate K.H. et al. Global, regional, and national incidence, prevalence, and years lived with disability for 354 diseases and injuries for 195 countries and territories, 1990-2017: a systematic analysis for the global burden of disease study, *The Lancet*, 2018, vol. 392, no. 10159, pp. 1789-1858. DOI: 10.1016/s0140-6736(18)32279-7.
2. Lesnyak O.M., Baranova I.A., Belova K.Yu. et al. Osteoporoz v Osteoporoz v Rossijskoj Federatsii: epidemiologiya, mediko-sotsial'nye i ekonomicheskie aspekty problemy (obzor literatury) [Osteoporosis in Russian Federation: epidemiology, socio-medical and economical aspects (review)], *Travmatologiya i ortopediya Rossii [Traumatology and Orthopedics of Russia],* 2018, vol. 24, no. 1, pp. 155-168. DOI: 10.21823/2311-2905-2018-24-1-155-168. (In Russian).
3. Kivrak N., Taş A.C. Synthesis of calcium hydroxyapatitetricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramics powders and their sintering behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, issue 9, pp. 2245-2252. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02618.x.
4. Gibson I.R., Rehman I., Best S.M., Bonfield W. Characterization of the transformation from calciumdeficient apatite to β -tricalcium phosphate, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000, vol. 11, issue 12, pp. 799-804. DOI: 10.1023/A:1008905613182.
5. Alkhraisat M.H., Cabrejos-Azama J., Rodríguez C.R. et al. Magnesium substitution in brushite cements, *Journal Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, issue 1, pp. 475-481. DOI: 10.1016/j.msec.2012.09.017.
6. Cui W., Wang S., Yang R., Zhang X. Hydrothermal synthesis of Mg-substituted tricalcium phosphate nanocrystals, *MRS Communications*, 2019, vol. 9, issue 3, pp. 971-978. DOI: 10.1557/mrc.2019.110.
7. Guo X., Long Y., Li W., Dai H. Osteogenic effects of magnesium substitution in nano-structured β-tricalcium phosphate produced by microwave synthesis, *Journal of Materials Science*, 2019, vol. 54, issue 16, pp. 11197-11212. DOI: 10.1007/s10853-019-03674-7.
8. Roy M., Fielding G.A., Bandyopadhyay A., Bose S. Effects of zinc and strontium substitution in tricalcium phosphate on osteoclast differentiation and resorption, *Biomaterials Science*, 2013, vol. 1, issue 1, pp. 74-82. DOI: 10.1039/c2bm00012a.
9. Myasnikova N.A. Metody i sredstva issledovaniya struktury i svojstv nanomaterialov i pokrytij s nanostrukturoj [Methods and means for studying the structure and properties of nanomaterials and coatings with nanostructure]. Rostov-on-Don, Rostov State Transport University Publ., 2017, 157 p. (In Russian).
10. Askhabov A.M. Novye idei v teorii obrazovaniya kristallicheskikh zarodyshej (obzor) [New ideas in the theory of formation of crystalline nuclei] // Izvestiya Komi nauchnogo centra UrO RAN. [*Proceedings of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*], 2019, vol. 2, no. 38, pp. 51-60. (In Russian).
11. Linnikov O.D. Mechanism of precipitate formation during spontaneous crystallization of salts from supersaturated aqueous solutions, *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, issue 4, pp. 343-364. DOI: 10.1070/RC2014v083n04ABEH004399.
12. Nanev C.N. Evaluation of the critical nucleus size without using interface free energy, *Journal of Crystal Growth*, 2020, vol. 535, art. no. 125521, 3 p. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125521.
13. Gorichev I.G., Izotov A.D., Gorichev A.I. et al. Analiz kineticheskikh dannykh rastvoreniya oksidov metallov s pozitsij fraktal'noj geometrii [Analysis of the kinetic data of the dissolution of metal oxides from the standpoint of fractal geometry], *Zhurnal fizicheskoj khimii [Russian Journal of Physical Chemistry A]*, 1999, vol. 71, no. 10, pp. 1802-1808. (In Russian).
14. Kiselev V.M., Golovanova O.A., Fedoseev V.B. The fractal analysis method for the study of hydroxylapatite crystallization process, *Applied Solid State Chemistry,* 2018, no. 3, pp. 46-51. DOI: DOI: 10.18572/2619-0141-2018-3-4-46-51.
15. Thongboonkerd, V. Should urine pH be adjusted prior to gel-based proteome analysis?, *Journal of Proteome Research*, 2009, vol. 8, issue 6, pp. 3206-3211. DOI: 10.1021/pr900127x.
16. Fleming D.E. A comparative study of the adsorbtion of amino acids on to calcium minerals found in renal calculi, *Clinical Science*, 2001, vol. 101, issue 2, pp. 159-168.

17. Salamanna F., Giavaresi G., Parrilli A. et al. Antiresorptive properties of strontium substituted and alendronate functionalized hydroxyapatite nanocrystals in an ovariectomized rat spinal arthrodesis model, *Journal Materials Science and Engineering: C*, 2017, vol. 95, pp. 355-362. DOI: 10.1016/j.msec.2017.11.016.
18. Voda pit'evaya. Metod opredeleniya soderzhaniya polifosfatov: GOST 18309-72 [Drinking water. Method for determination of polyphosphate content: State Standard 18309-72]. Moscow, Gosstandart USSR Publ., 1972. 5 p. (in Russian).
19. Golovanova O.A., Kiselev V.M. *Fraktal'naya razmernost' kristallicheskikh struktur gidroksilapatita, poluchennogo osazhdeniem iz vodnogo rastvora v prisutstvii dobavok* [Fractal dimension of crystalline structures of hydroxyapatite obtained by precipitation from an aqueous solution in the presence of additives]. Database RF, no. 2020620022, 2020. (In Russian).
20. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoj khimii [Handbook of analytical chemistry*], Moscow, Chemistry Publ., 1989, 448 p. (In Russian).
21. Ressler A., Cvetnić M., Antunović M. et al. Strontium substituted biomimetic calcium phosphate system derived from cuttlefish bone, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2020, vol. 108, issue 4, pp. 1697-1709. DOI: 10.1002/jbm.b.34515.
22. Zhang J., Wu H., He F. et al. Concentration-dependent osteogenic and angiogenic biological performances of calcium phosphate cement modified with copper ions*, Journal Materials Science and Engineering:C*, 2019, vol. 99, pp. 1199-1212. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.042.

Original paper

Morphology of nanocrystalline structures of hydroxyapatite based on fractal analysis

O.A. Golovanova, V.M. Kiselev
Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.826

Abstract: Currently, the global demand for orthopedic implants exceeds 6 million units per year and continues to increase. It is known that human bone is a composite material, the inorganic part of which is formed by calcium phosphates, mainly in the form of hydroxyapatite of non-stoichiometric composition. This fact determines the interest in studying–the possibility of using hydroxyapatite-based materials for biomedical purposes, which are similar to the chemical composition of the bone and dental tissues and have high biocompatibility. Research in this area is necessary from both the fundamental perspective for expanding the scope of the method, and in view of development of new materials and studying biological fluids in health and pathology. The work shows that the presence of organic and inorganic additives in the synthesis of hydroxyapatite affects the composition and morphology of the crystals of the resulting compound. The results of analysis, presented in the form of diagrams, allow us to judge the inversely proportional relationship between the crystallization time and the value of the morphological dimension of the hydroxyapatite structures, regardless of the nature of the additive. The results obtained confirm the possibility of using morphological analysis to establish the patterns of formation of hydroxyapatite-based materials and to perform an express assessment of their properties (composition, morphology, degree of crystallinity, nature and concentration of impurities).

Keywords: crystallization, hydroxyapatite, modification, morphological dimension, structure, calcium phosphates, additives.

Голованова Ольга Александровна – д.г.-м.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
Киселев Владимир Михайлович – к.х.н., младший научный сотрудник кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Olga A. Golovanova – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Dostoevsky Omsk State University
Vladimir M. Kiselev – Ph. D., Researcher, Inorganic Chemistry Department, Dostoevsky Omsk State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 01.10.2024; принята/accepted 03.10.2024.

УДК 546.02; 66548-3 *Оригинальная статья*

Синтез наногидроксиапатита модифицированного ионами лантана и церия: состав и свойства

О.А. Голованова

ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
644077, Россия, Омская область, Омск, пр. Мира, 55а
golovanoa2000@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.837

Аннотация: Наночастицы гидроксилапатитов, легированные ионами лантаноидов, могут использоваться в качестве люминесцентных меток и стать альтернативой органическим флуорофорам, так как они более стабильны и имеют больший срок службы. Такие материалы позволяют исследовать ткани при работе в области хирургии, костной инженерии и при процессе восстановления тканей. Известно, что лантаноиды обладают высоким сродством к гидроксиапатиту. Это объясняется тем, что лантаноиды имеют близкие ионные радиусы с ионами кальция, с этим связана их биологическая активность. Редкоземельные элементы ингибируют образование остеокластоподобных клеток и процесс резорбции костной ткани. При этом лантаноиды оказывают биологическое воздействие на организм, вследствие чего подавляется рост бактерий, и при это изменяется структура наружной клеточной мембраны, отвечающая за проницаемость клеток. В работе проведен синтез замещенных гидроксиапатитов с варьированием содержания ионов лантана (III) и церия (III). Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопией доказано образование замещенного гидроксиапатита. Показано изменение параметров кристаллических решеток синтезированных фаз, что свидетельствует о замещении ионов кальция на ионы редкоземельных элементов в структуре гидроксиапатита. Методом атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой доказано присутствие ионов редкоземельных элементов в твердых фазах. При изучении резорбции синтезированных образцов выявлено, что катион-замещенные гидроксиапатиты менее растворимы, чем не модифицированный гидроксиапатит. Таким образом, ионы лантана (III) и церия (III) могут ингибировать и подавлять действие остеокластов и тем самым препятствовать разрушению костной ткани, при этом сохраняя ее целостность. В соответствии с этим материал на основе гидроксиапатита, дозированного ионами редкоземельных элементов, может оказывать положительное действие при его использовании в костной инженерии.

Ключевые слова: синтез, гидроксиапатит, модифицирование, биоактивность, структура, редкоземельные элементы.

1. Введение

В настоящее время довольно распространёнными являются заболевания костной системы человека: остеопороз, остеопения, остеомаляция, остеоартроз, рак и другие [1-3]. Вследствие наличия костных заболеваний в медицине ежегодно используется десятки тысяч имплантат и эндропротезов, к которым относятся два вида материалов на основе фосфата кальция: гидроксиапатит (ГА) и β-трикальцийфосфат, они обладают хорошей биосовместимостью, биорезорбируемостью и остеоиндуктивностью с человеческим костным скелетом [4-7].

© О.А. Голованова, 2024

Чистый ГА, как правило, не используется в имплантатах, так как такой материал является достаточно хрупким, а также из него трудно получить изделие определенной формы. Поэтому используют модифицированный ГА посредством введения в его структуру различных допантов, которые изменяют свойства материала, в том числе его биоактивность и биорезорбируемость [8-12].

Некоторые соединения лантаноидов, такие как соли лантаноидов, комплексы и наночастицы успешно используется при лечении костных заболеваний. Также известно, что включение лантаноидов в структуру гидроксиапатита делает его перспективным в инженерии костного материала, в том числе изменяет антимикробную активность. Замещение оказывает значительное влияние на структуру, растворимость и термостойкость [13-15].

Известно, что редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают высоким сродством к ГА. Это связано с тем, что лантаноиды, имеют близкие ионные радиусы с ионами кальция, с этим связана их биологическая активность. РЗЭ ингибируют образование остеокластоподобных клеток и процесс резорбции костной ткани [16].

Существует исследования, где выяснили, что некоторые соли церия могут способствовать метаболизму костной ткани. Это связано с тем, что поведение церия в организме подобно с действием ионов кальция, так как они имеют схожие радиусы и близкие значения электроотрицательности, также ионы церия (III) обладают антибактериальными свойствами. ГА, допированный ионами лантана (III) обладает высокой прочностью, а также поддерживает адгезию остеобластов.

Таким образом, целью работы является синтез гидроксиапатита, модифицированного ионами РЗЭ (лантана (III) и церия (III)) и установление состава, структуры и свойств полученных образцов.

2. Экспериментальная часть

Методика синтеза гидроксиапатита. Получение гидроксиапатита осуществляли методом осаждения из водных растворов, в соответствии с методикой описанной в [17].

Для приготовления всех растворов использовались соли квалификации «чда». Синтез проводится при температуре 23-25°С и оставляют для кристаллизации на 7 суток. Полученный осадок отфильтровывают, промывают дистиллированный водой и этанолом для улучшения дисперсионных характеристик. После осадок высушивают при температуре ~110°С в течение суток.

Методика синтеза гидроксиапатита, замещенного ионами РЗЭ. Замещённый гидроксиапатит получают аналогично. Для получения

гидроксиапатита с примесью РЗЭ от 1% до 5% масс., шаг – 1%) в раствор, содержащий нитрат кальция вводится 0,1 М раствор РЗЭ в количестве, отвечающему процентному содержанию.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводится на дифрактометре ДРОН-3. Первоначальная обработка спектров осуществляется с помощью программы DifWin 1. Качественный и количественный анализ фазового состава образцов осуществляется в программе Match! 3 (Crystal Impact, Германия) на основе открытой кристаллографической базы данных (COD, 2020). Предел обнаружения методики составляет 5%. С использованием формулы Дебая– Шеррера рассчитаны размеры кристаллитов [17].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия). В ходе исследования образец в виде порошка смешивали с KBr, наносили на германиевую кювету и прессовали. Регистрацию спектров исследуемых образцов проводили в области от 400 до 4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Предел обнаружения составляет 5%.

Для определения катионов РЗЭ металлов, содержащихся в твердых фазах синтезированных образцов, проводили методом атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Определение концентрации катионов РЗЭ металлов проводилось с помощью градуировочного графика. Пределы обнаружения в АЭС ИСП составляют от 0,1 до 50 мкг/л.

Для моделирования активной и пассивной фаз резорбции проведено растворение синтезированных образцов в ацетатном буфере ($pH = 5{,}5$) и соляной кислоте ($pH = 2$). Процесс проводили при интенсивном перемешивании $T = 298$ К, при этом фиксировали, как изменяется показатель концентрации ионов кальция и величина кислотности среды pH на иономере И-160МИ через определённые промежутки времени в течение 40 минут. На основании полученных данных получали кинетические кривые и рассчитывали скорости растворения образцов. Полученные зависимости обрабатывали с помощью регрессионного анализа (программный пакет SigmaPlot 12.5).

Фотометрическим методом определяли остаточные концентрации в растворе фосфат-ионов в виде молибденовой сини (РД 52.24.382-2006, нормативные документы по определению «Массовой концентрации фосфатов и полифосфатов»). Методика определения ионов лантана и церия (III) в кислой среде с арсеназо (III). Определение концентрации катионов РЗЭ металлов проводилось с помощью градуировочного графика.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

Исследование образцов методом качественного рентгенофазового

анализа (РФА) показало присутствие гидроксиапатита в качестве основной фазы в составе всех образцов. На рис. 1 (линии 1-3) представлены для сравнения дифрактограмма ГА без добавок, а также для образцов, которые были синтезированы с добавлением ионов лантана (см. рис. 1 линии 2,3). На дифрактограмме выявлено наличие рефлексов при 25,8° (002), 28,9° (210), 31,8 (211), 32,9° (300), 34,0° (202), что подтверждает наличие фазы гидроксиапатита для образца без РЗЭ. Видно, что дифрактограммы для образцов с добавлением ионов лантана в сравнении с дифрактограммой для ГА без добавления ионов лантана имеют схожий вид, но при этом наблюдается смещение характеристических углов в сторону больших значений. Такое явления может свидетельствовать о процессе изоморфного замещения в структуре ГА ионов кальция (1,06 Å) на ионы лантана (1,22 Å), и как следствие изменению кристаллической решетки и ее параметров.

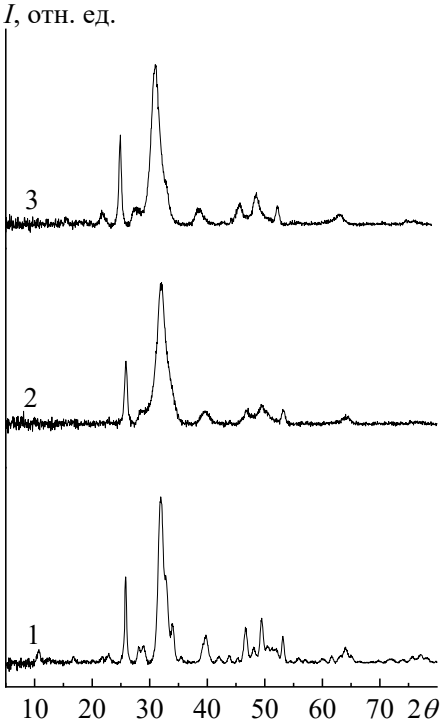


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов гидроксиапатита: гидроксиапатита (1), с добавлением ионов лантана (2), с добавлением ионов церия (III) (3).

На рис. 1 (линия 3) продемонстрированы дифрактограмма для ГА, синтезированного без добавления ионов церия (III) , а также с добавлением ионов церия (III). Дифрактограммы имеют схожий вид, можно сделать вывод, что полученные образцы однофазны. Для дифрактограмм образцов, синтезированных с добавлением ионов церия (III) по сравнению с дифрактограммой для ГА без РЗЭ наблюдается смещение характеристических углов, вследствие этого можно предположить, что в фазах гидроксиапатита происходит процесс замещение ионов кальция

(1,06 Å) на ионы церия (III) (1,18 Å). На основе полученных дифрактограмм расчетным методом получены параметры кристаллической решетки синтезированных образцов (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки.

Образец	Исходная концентрация заместителей	Параметры решетки, нм	
		$a \pm 0{,}001$	$c \pm 0{,}001$
ГА	–	0,944	0,689
Лантан-замещенный ГА	2%	0,948	0,694
	4%	0,951	0,695
	5%	0,960	0,699
Церий-замещенный ГА	2%	0,947	0,692
	4%	0,950	0,695
	5%	0,954	0,696

Исходя из данных (см. Таблицу 1) для лантан-замещенный ГА и церий-замещенный ГА происходит увеличение параметров решетки по сравнению с незамещенным ГА. Вероятно, это связано с тем, что радиусу РЗЭ имеет большие значения, чем радиус иона кальция. Большее увеличение параметра «*a*» по сравнению с параметром «*c*» связано с тем, что ионы лантана преимущественно занимают позицию кальция (2) в структуре гидроксиапатита [1, 3, 8]. Но параметры решетки для церий-замещенный ГА изменяются в меньшей степени, чем для лантан-замещенного ГА вследствие того, что разница между радиусом радиус церия и кальция меньше, чем в случае лантана.

Методом однофакторного дисперсионного анализа с использованием программы STATIC 2 выявлено, что для всех замещенных образцов в сравнении с чистым ГА действие фактора статистически значимо. По дифрактограммам с использованием формулы Дебая–Шеррера были вычислены средние размеры кристаллитов (ОКР). Размеры кристаллитов РЗЭ-ГА вдоль [001] равны 30-32 нм и характерны для гидроксиапатитов, синтезированных методом осаждения [1, 2, 6, 17]. Получено, что образующиеся соединения находятся в нанокристаллическом состоянии, что повышает их применимость, а добавка ионов РЗЭ, как правило, не влияет на размеры кристаллитов синтезированных образцов.

Для установления группового состава синтезированных образцов была использована ИК-Фурье спектроскопия. На рис. 2 линии 1-3 представлены спектры синтезированных образцов гидроксиапатита без РЗЭ и ГА с содержанием ионов лантана и церия. Видно, что частоты пропускания характеризую структуру гидроксиапатита [17].

Методом АЭС было определено и рассчитано содержание ионов РЗЭ в твердых образцах. Основываясь на результатах химического анализа и результатах АЭС можно предложить структурные формулы

синтезированных образцов замещенных гидроксиапатита (см. Таблицу 2).

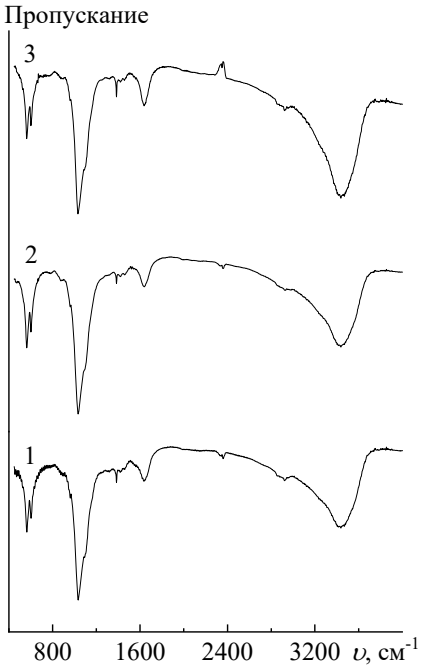


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов гидроксиапатита (1): с добавлением ионов лантана (2), с добавлением ионов церия (III) (3).

Таблица 2. Результаты АЭС с ИСП и состав твердой фазы.

Содержание РЗЭ, 5%	Содержание РЗЭ в твердой фазе, %	Структурная формула
Ионы лантана	4,7	$La_{0,47}Ca_{9,53}(PO_4)_6(OH)_{2,47}$
Ионы церия	4,8	$Ce_{0,48}Ca_{9,52}(PO_4)_6(OH)_{2,48}$

Видно, что вводимые в процентном соотношении от кальция ионы РЗЭ почти полностью переходят в твердую фазу и замещают ионы кальция в структуре гидроксиапатита, тем самым образуя допированные твердые фазы лантан-замещенный ГА и церий-замещенный ГА.

С помощью методов химического анализа определены концентрации ионов кальция, фосфат-ионов, а также содержание вводимых ионов РЗЭ (см. Таблицу 3). На основе полученных данных установлено, что соотношение кальций/фосфор, которое является важной характеристикой для синтезированных образцов, уменьшается для замещенных РЗЭ гидроксиапатита. Полученные химическим анализом данные подтверждают, что вводимые ионы РЗЭ замещают ионы кальция в структуре ГА. Также наблюдается увеличение содержания вводимых ионов в осадке при росте их концентрации в исходном растворе при синтезе (см. Таблицу 3).

Таким образом, соотношение кальций/фосфор в синтезируемых соединениях уменьшается по сравнению со стехиометричным значением,

равным 1,67 и характерным для гидроксиапатита. Это подтверждает процесс изоморфного замещения ионов кальция на ионы РЗЭ в структуре гидроксиапатита. По правилу Гольдшмидта явление изоморфизма возможно при условии, если разница между взаимозамещающимися радиусами ионов не превышает 15%. Сравнив радиусы для иона кальция (1,06 Å) и замещающих ионов лантана (III) (1,22 Å) и церия (III) (1,18 Å) взятых по Гольдшмидту, можно сделать вывод, что они удовлетворяют правилу изоморфизма и замещение возможно.

Таблица 3. Содержание ионов в твердой фазе в синтезированных образцах ГА.

Исходное содержание РЗЭ, %	Содержание РЗЭ в твердой фазе, %		Кальций/фосфор ± 0,01	
	Лантан	Церий	Лантан	Церий
1,0	0,9	0,9	1,62	1,61
2,0	1,8	1,9	1,59	1,59
3,0	2,8	2,9	1,57	1,57
4,0	3,6	3,8	1,56	1,56
5,0	4,7	4,8	1,55	1,54

Таблица 4. Скорости растворения синтезированных образцов.

Добавка ионов РЗЭ, %		Ацетатный буфер, скорость · 10^{-5} моль / (л · мин)	*HCl* , скорость · 10^{-5} моль / (л · мин)
Ионы лантана	0	2,78	9,90
	1	2,34	7,34
	2	2,05	6,38
	3	1,94	5,94
	4	1,74	5,05
	5	1,59	4,06
Ионы церия	1	1,98	10,6
	2	1,57	10,3
	3	1,48	10,5
	4	1,42	6,08
	5	1,41	3,90

Процесс резорбции биоматериалов является важной характеристикой, так как при растворении материала из структуры высвобождаются неорганические ионы, которые могут способствовать формированию неорганической составляющей костного матрикса, что в свою очередь благоприятствует формированию костной ткани. Для синтезированных образцов растворение проводилось в ацетатном буфере и в растворе соляной кислоты. Обработка кинетических данных методом подбора позволил установить порядок реакций растворения, который является нулевым, что характерно для гетерогенных реакций в растворе.

На основании этого с использованием соответствующего уравнения были рассчитаны скорости реакций растворений (см. Таблицу 4). Сравнивая значения скоростей растворения в различных растворителях видно, что процесс осуществляется с большей скоростью в HCl, что, связано с сильнокислой средой.

При растворении в ацетатном буфере наблюдается общая тенденция – скорость растворения чистого ГА больше, чем скорости растворения замещенных РЗЭ образцов, наибольшие скорости растворения характерны для лантан-замещенный ГА и церий-замещенный ГА при концентрации 1% масс.

При этом гидроксиапатит, синтезированный без добавления ионов РЗЭ обладает большей растворимостью по сравнению с образцами, с добавками ионов РЗЭ. С введением ионов РЗЭ в кристаллическую структуру ГА происходит понижение растворимости последнего, это может быть связано с взаимным влиянием ионов кальция и ионов РЗЭ, приводящим к увеличению параметров элементарной ячейки и понижению их способности к растворению и диссоциации. Причина может быть и в различие кристаллохимических характеристиках ГА и фосфатов РЗЭ, которые могут образовываться на поверхности твердой фазы за счет явления адсорбции, так как в результате синтеза получаются твердые фазы с некомпенсированными зарядами.

Исходя из этого ионы лантана (III) и церия (III) могут ингибировать и подавлять действие остеокластов и тем самым препятствовать разрушению костной ткани, таким образом сохраняя ее целостность. В соответствии с этим материал на основе ГА, дозированного ионами РЗЭ, может оказывать положительное действие при его использовании в костной инженерии.

При исследовании растворимости синтезированных образцов в соляной кислоте, которая моделирует активную резорбцию, наблюдаются различные зависимости. Насыщение ионами кальция раствора происходит за 10 мин. Так образцы гидроксиапатита, модифицированные ионами лантана, растворяются с меньшей скоростью по сравнению с ГА без добавки РЗЭ, а образцы ГА с добавлением 1, 2, 3% ионов церия обладают большей скоростью растворения по сравнению с гидроксиапатитом без добавок. Исходя из этого присутствие ионов церия в структуре ГА могут способствовать резорбции материала.

4. Заключение

Осуществлен синтез ГА с различным содержанием ионов РЗЭ (1-5%, шаг – 1%): ионов лантана и церия. РФА установлено образование замещенного гидроксиапатита с различным содержанием изоморфно модифицированных ионов. Методом АЭС с ИСП обнаружено присутствие

ионов РЗЭ в твердых фазах. В соответствии с этим предложен состав катион-замещенных гидроксиапатитов. Методами химического анализа обнаружено, что при увеличении концентрации РЗЭ – содержащих реагентов (1-5%) в исходном растворе способствует росту содержания их в осадках, что ведет к уменьшению отношения кальций/фосфор (1,67), и как следствие замещению ионов кальция на ионы РЗЭ в структуре ГА. При изучении растворимости синтезированных образцов выявлено, что модифицированные ионами РЗЭ ГА, может использовать в костной инженерии и ортопедии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2023).

Библиографический список:

1. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Баринов, С.В. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
2. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphates: occurrence and properties. Review paper / S.V. Dorozhkin // Progress in Biomaterials. – 2016. – V. 5. – P. 9-70. DOI: 10.1007/s40204-015-0045-z.
3. **Mucalo, M.** Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications. Woodhead Publishing Series in Biomaterials / M. Mucalo. – Amsterdam: Elsevier/Woodhead Publishing, 2015. – XIX+381 p.
4. **Yelten-Yilmaza, A.** Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders/ A. Yelten-Yilmaza, S. Yilmaza // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 8. – P. 9703-9710. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.201.
5. **Rodríguez-Lugo, V.** Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties / V. Rodríguez-Lugo, T.V.K. Karthik, D. Mendoza-Anaya, et al. //Royal society open science. –2018. – V. 5. – I. 8. – Art. № 180962. – 14 p. DOI: 10.1098/rsos.180962.
6. **Cox, S.** Comparison of techniques for the synthesis of hydroxyapatite / S. Cox, R.I. Walton, K.K. Mallick // Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials. – 2014. – V. 4. – I. 1. – P. 37-47. DOI: 10.1680/bbn.14.00010.
7. **Cawthray, J.F.** Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides / J.F. Cawthray, L.A. Creagh, C.A. Haynes, C. Orvig // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – I. 4. – P. 1440-1445. DOI: 10.1021/ic502425e.
8. **Guoqing, M.** Three common preparation methods of hydroxyapatite / M. Guoqing // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 688. – I. 3. – Art. № 033057. – 12 p. DOI: 10.1088/1757-899X/688/3/033057.
9. **Tang, S.** Refractory calcium phosphate-derived phosphorus fertilizer based on hydroxyapatite nanoparticles for nutrient delivery /S. Tang, X. Fei // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – V. 4. – I. 2. – P. 1364-1376. DOI: 10.1021/acsanm.0c02921.
10. **Lamkhao, S.** Synthesis of hydroxyapatite with antibacterial properties using a microwave-assisted combustion method / S. Lamkhao, M. Phaya, C. Jansakun et al. // Scientific Reports. – 2019. – V. 9. – I. 1. – Art. № 4015. – 9 p. DOI: 10.1038/s41598-019-40488-8.
11. **Nasiri, N.** Nanostructured gas sensors for medical and health applications: low to high dimensional materials / N. Nasiri, C. Clarke // National Library of Medicine. – 2019. –V. 9. – I.1. – Art. № 43. – 22 p. DOI: 10.3390/bios9010043.
12. George, S., Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis / S. George, D. Mehta, V. K. Saharan // Reviews in Chemical Engineering. – 2020. – V. 36. – I. 3. – P. 369-400. DOI: 10.1515/revce-2017-0101.
13. **Thales, R.** Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes / R. Thales, M. Júlio, C. Sczancoskia et al.// Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 1. – P. 236-245. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.164.
14. **Kazin, P.E.** Crystal structure details of La- and Bi-substituted hydroxyapatites: evidence for LaO + and BiO + with a very short metal–oxygen bond / P.E. Kazin, M.A. Pogosova, L.A. Trusov et al. // Journal of Solid-State Chemistry. – 2016. – V. 237. – P. 349-357. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.03.004.
15. **Kaur, K.** Lanthanide (= Ce, Pr, Nd and Tb) ions substitution at calcium sites of hydroxyl apatite

nanoparticles as fluorescent bio probes: experimental and density functional theory study / K. Kaur, K.J. Singh, V. Anand, et al. // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – I. 13. – P. 10097-10108. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.029.
16. **Gopi, D.** Development of Ce3+/Eu3+ dual-substituted hydroxyapatite coating on surgical grade stainless steel for improved antimicrobial and bioactive properties / D. Gopi, S. Sathishkumar, A. Karthika et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – V. 53. – I. 52. – P. 20145-20153. DOI: 10.1021/ie504387k.
17. **Golovanova, O.A.** Synthesis of of hydroxylapatite substituted with ree ions (La3+ and Y3+): composition, structure, and properties / O.A. Golovanova // Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V. 68. – I. 3. – P. 334-341. DOI: 10.1134/S0036023622700139.

References:

1. Barinov S.M., Komlev S.V. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Bioceramics based on calcium phosphates]*. Moscow, Nauka Publ., 2005, 204 p. (In Russian).
2. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates ($CaPO_4$): occurrence and properties. Review paper, Progress in Biomaterials, 2016, vol. 5, pp. 9-70. DOI: 10.1007/s40204-015-0045-z.
3. Mucalo M. Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Amsterdam, Elsevier/Woodhead Publishing, 2015, XIX+381 p.
4. Yelten-Yilmaza A., Yilmaza S. Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, issue 8, pp. 9703-9710. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.201.
5. Rodríguez-Lugo V., Karthik T.V.K., Mendoza-Anaya D. et al. Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties, *Royal Society Open Science*, 2018, vol. 5, issue 8, art. no. 180962, 14 p. DOI: 10.1098/rsos.180962.
6. Cox S., Walton R.I., Mallick R.I. Comparison of techniques for the synthesis of hydroxyapatite, *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 2014, vol. 4, issue 1, pp. 37-47. DOI: 10.1680/bbn.14.00010.
7. Cawthray J. F., Creagh L. A., Haynes C. A., Orvig C. Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides. *Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 54, issue 4, pp. 1440-1445. DOI: 10.1021/ic502425e.
8. Guoqing M. Three common preparation methods of hydroxyapatite, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 688, issue 3, art. no. 033057, 12 p. DOI: 10.1088/1757-899X/688/3/033057.
9. Tang S., Fei X. Refractory calcium phosphate-derived phosphorus fertilizer based on hydroxyapatite nanoparticles for nutrient delivery, *ACS Applied Nano Materials*, 2021, vol. 4, no.2, pp. 1364-1376. DOI: 10.1021/acsanm.0c02921.
10. Lamkhao S., Phaya M., Jansakun C. et al. Synthesis of hydroxyapatite with antibacterial properties using a microwave-assisted combustion method, *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no. 1, art. no. 4015, 9 p. DOI: 10.1038/s41598-019-40488-8.
11. Nasiri N., Clarke C. Nanostructured gas sensors for medical and health applications: low to high dimensional materials, *Biosensors,* 2019, vol. 9, issue 1, art. no. 43, 22 p. DOI: 10.3390/bios9010043.
12. George S., Mehta D., Saharan V. K. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis, *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, vol. 36, issue 3, pp. 369-400. DOI: 10.1515/revce-2017-0101.
13. Thales R., Júlio M., Sczancoskia C. et al. Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, issue 1, pp. 236-245. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.164.
14. Kazin P. E., Pogosova M. A., Trusov L. A. et al. Crystal structure details of La- and Bi-substituted hydroxyapatites: evidence for LaO + and BiO + with a very short metal–oxygen bond. *Journal of Solid-State Chemistry*, 2016, vol. 237, pp. 349-357. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.03.004.
15. Kaur K., Singh K.J., Anand V. et al. Lanthanide (= Ce, Pr, Nd and Tb) ions substitution at calcium sites of hydroxyl apatite nanoparticles as fluorescent bio probes: experimental and density functional theory study, *Ceramics International*, 2017, vol. 43, issue 13, pp. 10097-10108. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.029.
16. Gopi D., Sathishkumar S., Karthika A. et al. Development of Ce^{3+}/Eu^{3+} dual-substituted hydroxyapatite coating on surgical grade stainless steel for improved antimicrobial and bioactive properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, issue 52, pp. 20145-20153. DOI: 10.1021/ie504387k.
17. Golovanova O.A. Synthesis of of нydroxylapatite substituted with ions (La^{3+} and Y^{3+}):composition, structure, and properties, *Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, vol. 68, issue 3, pp. 334-341. DOI: 10.1134/S0036023622700139.

Original paper

Synthesis of nanohydroxyapatite modified with lanthanum and cerium ions: composition and properties

O.A. Golovanova

Dostoevsky Omsk State Universit, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.837

Abstract: Lanthanide-doped hydroxyapatite nanoparticles can be used as luminescent labels and become an alternative to organic fluorophores, as they are more stable and have a longer service life. Such materials allow tissue studies in surgery, the bone engineering and tissue regeneration. Lanthanides are known to have a high affinity for hydroxyapatite. This is due to the fact that lanthanides have ionic radii close to that of the calcium ion which is associated with their biological activity. Rare earth elements inhibit the formation of osteoclast-like cells and the process of the bone resorption. At the same time, lanthanides have a biological effect on the body, as a result bacterial growth is suppressed and, at the same time, the structure of the outer cell membrane, responsible for cell permeability, changes. Substituted hydroxyapatites were synthesized with varying content of the lanthanum (III) and cerium (III) ions. The formation of substituted hydroxyapatite was proven by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The parameters of the crystal lattices of the synthesized phases were shown to change, indicating the replacement of calcium ions by rare earth element ions in the hydroxyapatite structure. The presence of rare earth element ions in solid phases was proven by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. The study of the resorption of the synthesized samples revealed that cation-substituted hydroxyapatites are less soluble than unmodified hydroxyapatite. Thus, lanthanum (III) and cerium (III) ions can inhibit and suppress the action of osteoclasts and thereby prevent the destruction of the bone tissue─maintaining its integrity. Accordingly, the material based on hydroxyapatite dosed with rare earth element ions can have a positive effect when used in bone engineering.

Keywords: synthesis, hydroxyapatite, modification, bioactivity, structure, rare earth elements.

Голованова Ольга Александровна – д.г.-м.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского»

Olga A. Golovanova – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Dostoevsky Omsk State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 05.10.2024; принята/accepted 07.10.2024.

УДК 666:546.41’185 *Оригинальная статья*

Электрохимическое и биомиметическое осаждение кальцийфосфатов на титановых сплавах

А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак
ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1
doroshenko@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.848

Аннотация: Наличие примесей других металлов в титановых сплавах оказывает влияние на состав оксидной пленки после термообработки: в сплаве ВТ 00 помимо рутила присутствует оксид Ti_6O, который в сплавах ВТ 1-0 и ВТ 6 переходит в оксид Ti_3O, что влияет на коррозионную стойкость и механическую прочность. Электрохимическим осаждением на титановых пластинах при комнатной температуре, *pH* 5, постоянной плотности тока 30 мА/см^2, из суспензионного электролита $CaCO_3$ / $Ca(H_2PO_4)_2$ получены кальцийфосфатные покрытия, содержащие брушит, кальцит и апатит. Биомиметическим методом, в концентрированном в 3 раза модельном растворе Simulated Body Fluid, на покрытия нанесен слой аморфизированного апатита для повышения биосовместимости. После термообработки при 800°С кальцийфосфатные покрытия, полученные на титане ВТ 00 обладают большей биосовместимостью, но меньшей резорбируемостью, в виду наличия в составе покрытия большего количества кристаллического гидроксиапатита.

Ключевые слова: титановые сплавы, кальцийфосфатные покрытия, брушит, кальцит, модельный раствор SBF, аморфизированный апатит, гидроксиапатит.

1. Введение

Имплантаты из титана и его сплавов широко используют в ортопедии и стоматологии благодаря их механическим свойствам и низкому модулю упругости [1-3]. Модуль упругости титана (100 ГПа) близок к плотной костной ткани (~30 ГПа) в отличие от нержавеющей стали 316L (210 ГПа) [4, 5] и хром-кобальтового сплава (220–230 ГПа) [6, 7]. Наиболее часто используемыми сплавами для изготовления имплантатов являются ВТ 6, ВТ 1-0, ВТ 00. Сплав ВТ 00 является мягким с твердостью 143 МПа, сплав ВТ 6, в виду наличия добавок других металлов – жестким с твердостью 255 МПа (см. Таблицу 1). Состав титанового сплава может оказывать значительное влияние на свойства образующихся оксидных пленок [8, 9]. Например, высокое содержание алюминия способствует образованию покрытий, богатых оксидами алюминия, что может улучшить коррозионную стойкость и механические свойства [10]. Ванадий может способствовать образованию покрытий, содержащих оксиды ванадия, которые обладают высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью [11]. Однако, высокое содержание ванадия может привести к образованию покрытий с низкой адгезией и механической прочностью, а также, ванадий проявляет цитотоксические свойства, поэтому накапливается в органах и тканях и может подавлять рост клеток

© А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак, 2024

и вызывать окислительный стресс [12]. Наличие железа в титановом сплаве может привести к образованию покрытий с высоким содержанием оксидов железа, что негативно сказывается на коррозионной стойкости [13].

Таблица 1. Химический состав титановых сплавов

Марка	Элементы, %									
	Ti	*Fe*	*C*	*Si*	*V*	*N*	*Al*	*Zr*	*O*	*H*
ВТ 00	99,58-99,90	до 0,15	до 0,05	до 0,08	-	-	-	-	до 0,10	до 0,008
ВТ1-0	99,24-99,70	до 0,25	до 0,07	до 0,10	-	-	-	-	до 0,20	до 0,01
ВТ6	86,45-90,90	до 0,60	до 0,10	до 0,10	3,50-5,30	до 0,05	5,30-6,80	до 0,30	до 0,20	до 0,015

Титан обладает химической стабильностью и биосовместимостью за счет поверхностного пассивного слоя диоксида титана модификации рутил (TiO_2). Пассивный оксидный слой предотвращает попадание ионов металлов в организм человека и снижает риски возникновения воспалительных реакций [14]. Модифицирование поверхности титанового имплантата и нанесение покрытий повышает его долговечность, биосовместимость, что уменьшает риски возникновения осложнений и необходимости повторных операций [15, 16]. Для повышения биоактивности поверхность титанового имплантата модифицируют биоматериалами, например кальцийфосфатами (КФ). Биоактивный КФ слой стимулирует образование прочной связи с костной тканью [17, 18]. Покрытие КФ инициирует быстрый биологический ответ и улучшает адгезию имплантата к кости, обеспечивая основу для роста новой костной ткани [19-21].

Покрытия КФ на титановых сплавах могут быть сформированы различными методами, включая электроосаждение, биомиметические процессы, плазменное или термическое напыление, электрофоретическое осаждение, золь-гель, распыление и т. д. [22]. В настоящее время метод электрохимического осаждения КФ на титановых имплантатах обладает преимуществами по сравнению с другими традиционными методами. Низкотемпературное осаждение позволяет формировать кристаллические покрытия с низкими остаточными напряжениями, метод применим к пористым и геометрически сложным поверхностям [23]. Контролируя условия процесса, такие как плотность тока, напряжение, время осаждения, состав и температура электролита, можно регулировать толщину, фазовый состав и микроструктуру покрытия [24].

Целью работы было исследовать влияние состава титанового сплава на фазовый состав электрохимически и биомиметически осажденных КФ покрытий.

2. Материалы и методы

Титановые пластины марок ВТ 00, ВТ1-0 и ВТ 6 (НП ООО «Медбиотех») размером 10×10 мм подвергали химическому травлению в 50% фтороводородной кислоте (о.с.ч., ООО «Меркурий»), многократно промывали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом (96,44% ректификованный, ОАО «Минск Кристалл»). Подготовленные титановые пластины представляли собой электроды и подложки для нанесения КФ покрытий. Электроосаждение проводили с использованием системы электрофореза WIX-EP 3000 (Китай) в двухэлектродной ячейке при постоянной плотности тока 30 мА/см^2, времени осаждения 5 мин и комнатной температуре из суспензионного электролита $CaCO_3 / Ca(HPO_4)_2$ (ч.д.а., База №1 химреактивов / p.a., Sigma Aldrich) при соотношении $Ca/P = 1{,}67$ и $pH = 5$ [17]. Модельную среду Simulated Body Fluid, концентрированную в 3 раза (SBF×3) с pH 7,32 для нанесения биомиметического апатитового слоя готовили согласно методике [23]. Титановые пластины с КФ покрытиями погружали в раствор SBF×3 в пластиковой посуде и выдерживали при 37°С в течение 7 суток, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 20°С. Для кристаллизации рентгеноаморфных КФ пластины с покрытием термообрабатывали при 800°С в течение 5 ч.

Фазовый состав КФ покрытий изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $CuK_\alpha = 0{,}15405$ нм с использованием базы данных ICDD PDF-2 [25]. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия).

3. Результаты и обсуждение

На дифрактограммах титановых пластин без покрытия (см. рис. 1 а) видно, что положение основных рефлексов титана совпадает, однако в сплавах ВТ 6 и ВТ 1-0 большей интенсивностью обладает рефлекс при 2θ 38,4° и рефлекс при 2θ° 40,3° для титана ВТ 00. После термообработки при 800°С титан покрывался слоем оксида титана (IV) модификации рутил. На дифрактограмме сплава ВТ 00 присутствуют рефлексы оксида Ti_6O (см. рис. 1 б), который на дифрактограммах сплавов ВТ 1-0 и ВТ 6 переходит в оксид Ti_3O. Интенсивность рефлексов Ti_3O увеличивается при переходе от ВТ 1-0 к ВТ 6 вследствие увеличения количества примесей других металлов. Оксид Ti_3O обладает большим значением модуля Юнга [26], чем рутил и Ti_6O, следовательно титан марок ВТ 1-0 и ВТ 6 после термообработки более жесткий, менее подвержен деформации и обладает

большей упругостью. Такая характеристика может быть важной при выборе материала с высокой прочностью и устойчивостью к деформации.

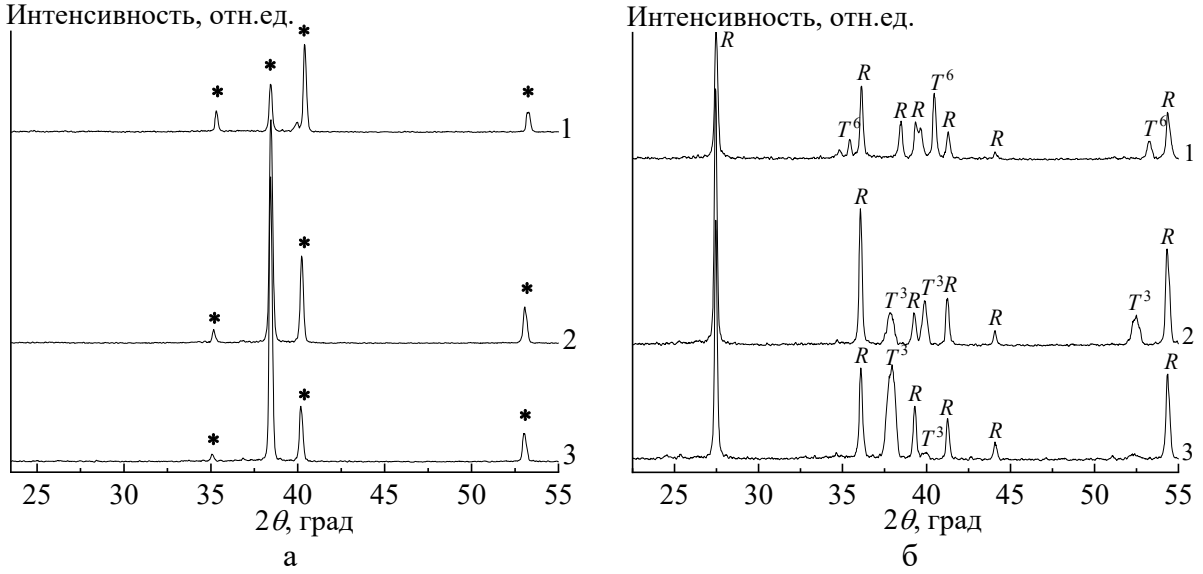


Рис. 1. Дифрактограммы титановых пластин до (а) и после термообработки при 800°С (б). Здесь 1 – ВТ 00, 2 – ВТ 1-0, 3 – ВТ 6, * – Ti; R – рутил TiO_2; T^3 – Ti_3O; T^6 – Ti_6O.

В ходе электрохимического осаждения при плотности тока 30 мА/см^2 из суспензионного электролита при $pH = 5$ на поверхности титанового катода осаждаются композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, кальцита и апатита (см. рис. 2 а). Наибольшей интенсивностью обладают рефлексы брушита в покрытиях, полученных на титановых сплавах ВТ 6 и ВТ 1-0, что свидетельствует о большей кристалличности покрытия. На дифрактограмме покрытия, осажденного на титане ВТ 00, присутствует малый рефлекс рентгеноаморфного апатита с низкой интенсивностью в виду экранирования кристаллическим брушитом и кальцитом. Установлено, что различия в структуре и составе КФ покрытий в зависимости от состава титанового сплава, могут влиять на их биологическую совместимость и свойства, важные для биоматериалов.

Биомиметический апатит наносили путем выдерживания электрохимическиосажденных КФ покрытий в модельном растворе SBF×3 в течение 7 суток. После термообработки при 800°С пластины с электрохимическим и биомиметическим апатитовым слоем титановая подложка покрывалась слоем рутила, покрытие кристаллизовалось в β–трикальцийфосфат (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$ и гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, а карбонат кальция под воздействием высокой температуры разлагался до оксида кальция и углекислого газа (см. рис. 2 б).

Покрытие, полученное на титане ВТ 00, кроме ГА и β-ТКФ, содержит также α-ТКФ. Так как α и β-ТКФ обладают большей

растворимостью, чем ГА, то КФ покрытия, полученные на титановых сплавах ВТ 6 и ВТ 1-0 обладают большей резорбируемостью, относительно покрытий, полученных на ВТ 00. Изменения в составе титанового сплава могут влиять на физико-химические и биологические свойства получаемых КФ покрытий, такие как растворимость, стабильность и взаимодействие с тканями, что может быть использовано для создания имплантатов.

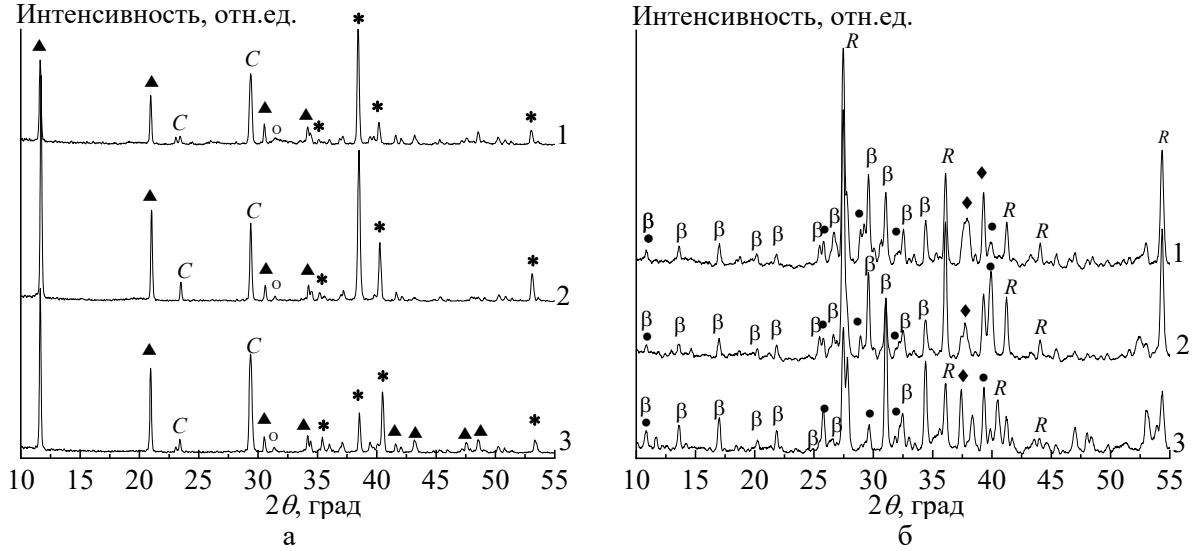
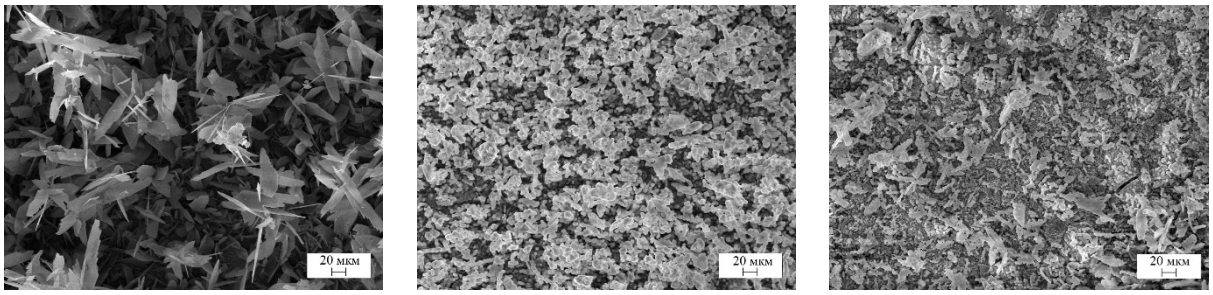


Рис. 2. Дифрактограммы титановых пластин с КФ электроосажденным покрытием до (а) и электроосажденным / биомиметическим покрытием после термообработки при 800°С (б). Здесь 1 – ВТ 00; 2 – ВТ 1-0; 3 – ВТ 6, * – *Ti*; *R* – рутил; ▲ – брушит; *C* – кальцит; ○ – апатит; α – ТКФ; β – ТКФ; ♦ – *CaO*; ● – ГА.



а б в

Рис. 3. СЭМ изображения КФ покрытия на титане ВТ 1-0, электроосажденного (а), электроосажденного/биомиметического (б) и далее термообработанного при 800°С (в).

Методом СЭМ установлено, что электроосажденные на титановом сплаве ВТ 1-0 при 30 мА/см^2 КФ покрытия состоят из тонких пластинчатых кристаллов брушита размером 20-40 мкм и кристаллов неправильной формы кальцита (см. рис. 3 а).

Выдерживание КФ покрытия, осажденного на сплаве ВТ 1-0 в модельном растворе SBF×3 в течении 7 суток приводило к изменению морфологии покрытия (см. рис. 3 б) до околосферических сросшихся апатитовых агломератов неправильной формы. Покрытие, после выдерживания в SBF×3 и термообработки при 800°С (см. рис. 3 в),

представляет собой рыхлые агломераты ГА.

4. Заключение

Наличие примесей других металлов в титановом сплаве оказывает влияние на состав оксидной пленки на поверхности имплантата после термообработки. В сплаве ВТ 00 помимо рутила присутствует оксид Ti_6O, который в сплавах ВТ 1-0 и ВТ 6 переходит в оксид Ti_3O, что способствует повышению механической прочности. Электрохимическим осаждением на титановом сплаве ВТ 6 получены кристаллические покрытия, за счет большего содержания брушита по отношению к кальциту и апатиту. Электроосажденные/биомиметические КФ покрытия на титане ВТ 00 после термообработки при 800°С обладают большей биосовместимостью, но меньшей резорбируемостью в виду большей доли кристаллического ГА. Полученные на разных марках титанового сплава КФ покрытия являются биоактивными, и, в зависимости от необходимой степени резорбции, могут использоваться в качестве покрытий на титановые имплантаты для травматологии, стоматологии, ортопедии и других областей медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» по заданию 2.1.04.7 на 2021-2025 годы и гранта НАН Беларуси № № 2024–27–143.

Библиографический список:

1. **Quinn, J.** Titanium for orthopedic applications: an overview of surface modification to improve biocompatibility and prevent bacterial biofilm formation / J. Quinn, R. McFadden, C.-W. Chan, L. Carson // iScience. – 2020. – V. 23. – I. 11. – Art. no. 101745. – 22 p. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101745.
2. **Geetha, M.** Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review / M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia // Progress in Materials Science. – 2009. – V. 54. – I. 3. – P. 397-425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
3. **Hanawa, T.** Biofunctionalization of titanium for dental implant / T. Hanawa // Japanese Dental Science Review. – 2010. – V. 46. – I. 2. – P. 93-101. DOI: 10.1016/j.jdsr.2009.11.001.
4. **Farrakhov, R.** Comparison of biocompatible coatings produced by plasma electrolytic oxidation on cp-Ti and Ti-Zr-Nb superelastic alloy / R. Farrakhov, O. Melnichuk, E. Parfenov et al. // Coatings. – 2021. – V. 11. – I. 4. – P. 401-416. DOI: 10.3390/coatings11040401.
5. **Sheremetyev, V.** In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy / V. Sheremetyev, S. Dubinckiy, A. Kudryashova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 902. – Art. № 163704. – 17 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163704.
6. **Tchana Nkonta, D.V**. Influence of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behavior of Co28Cr6Mo alloy in Ringer's solution / D.V. Tchana Nkonta, F. Simescu-Lazar, R. Drevet et al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – V. 22. – I. 4. – P. 1091-1098. DOI: 10.1007/s10008-017-3851-5.
7. **Tchana Nkonta, D.V**. Effect of surface mechanical attrition treatment on the microstructure of cobalt–chromium–molybdenum biomedical alloy / D.V. Tchana Nkonta, R. Drevet, J. Faure et al. // Microscopy Research and Technique. – 2021. – V. 84. – I. 2. – P. 238-245. DOI: 10.1002/jemt.23580.
8. **Huang, F.** Potential dependent mechanism of the composition and electrochemical property of oxide films of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo / F. Huang, Y. Qin, H. Zhang et al. // Corrosion Science. – 2023. – V. 213. – Art. № 110978. – 11 p. DOI: 10.1016/j.arth.2003.12.081
9. **de Jonge, L.T.** Organic–inorganic surface modifications for titanium implant surfaces / L.T. de Jonge,

S.C.G. Leeuwenburgh, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen // Pharmaceutical Research. – 2008. – V. 25. – I. 10. – P. 2357-2369. DOI: 10.1007/s11095-008-9617-0
10. **Zheng, S.** Research status of aluminum base coating on titanium alloy / S. Zheng, F. Li // Coatings. – 2023. – V. 13. – I. 9. – Art. № 1525, 20 p. DOI: 10.3390/coatings13091525.
11. **Song, H.-J.** Characteristics and oxidation mechanism of thermal oxide on Ti-xCr and Ti-xV (x = 5, 10, 15) alloys / H.-J. Song, H.-w. Lee, J.-Y. Lee et al // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 815. – Art. № 152390. – 10 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152390.
12. **Seo, B.** Effect of iron content on corrosion properties of pure titanium as grain refiner / B. Seo, H. Im, K. Park et al. // Materials. – 2021. – V. 14. – I. 23. – Art. № 7193. – 8 p. DOI: 10.3390/ma14237193.
13. **Zhou, Z.** The unfavorable role of titanium particles released from dental implants / Z. Zhou, Q. Shi, J. Wang et al. // Nanotheranostics. – 2021. – V. 5. – I. 3. – P. 321-332. DOI: 10.7150/ntno.56401.
14. **Tang, G.** Recent trends in the development of bone regenerative biomaterials / G. Tang, Z. Liu, Y. Liu et al. // Frontiers in Cell and Developmental Biology. – 2021. – V. 9. – Art. № 665813. – 18 p. DOI: 10.3389/fcell.2021.665813.
15. **Karachalios, T**. The long-term clinical relevance of calcar atrophy caused by stress shielding in total hip arthroplasty: a 10-year, prospective, randomized study / T. Karachalios, C. Tsatsaronis, G. Efraimis et al. // The Journal of Arthroplasty. – 2004. – V. 19. – I. 4. – P. 469-475. DOI: 10.1016/j.arth.2003.12.081.
16. **Kokubo, T.** Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of Implants / T. Kokubo, H. Takadama // In: Handbook of Biomineralization: biological aspects and structure formation; ed. by E. Epple, E. Bäuerlein. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – Ch. 7. – P. 97-109. DOI: 10.1002/9783527619443.ch51.
17. **Дорошенко, А.Е.** Фазовый состав и биосовместимость кальцийфосфатных покрытиий на титане, обогащенных гидроксиапатитом / А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 708-716. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.708.
18. **ten Broeke, R.H.M.** Bone reaction to a biomimetic third generation hydroxyapatite coating and new surface treatment for the Symax hip stem / R. H. M. ten Broeke, A. Alves, A. Baumann et al. // The Journal of Bone and Joint Surgery British Volume. – 2011. – V. 93. – I. 6. – P. 760-768. DOI: 10.1302/0301-620X.93B6.24986.
19. **Vallet-Regrı, M.** Structure and functionalization of mesoporous bioceramics for bone tissue regeneration and local drug delivery / M. Vallet-Regrı, I. Izquierdo-Barba, M. Colilla // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2012. – V. 370. – I. 1963. – P. 1400-1421. DOI: 10.1098/rsta.2011.0258.
20. **Ballo, A.M**. Bone tissue reactions to biomimetic ion-substituted apatite surfaces on titanium implants / A.M. Ballo, W. Xei, A. Palmquist et al. // Journal of the Royal Society Interface. – 2012. – V. 9. – I. 72. – P. 1615-1624. DOI: 10.1098/rsif.2011.0808.
21. **Vishwakarma, V.** Multifunctional coatings on implant materials–a systematic review of the current scenario / V. Vishwakarma, G. Kaliaraj, K. Mosas // Coatings. – 2023. – V. 13. – I. 1. – Art. № 69. – 17 p. DOI: 10.3390/coatings13010069.
22. **Крутько, В.К**. Формирование апатитов на электроосажденных кальцийфосфатах в системах $Ca(NO_3)_2/NH_4H_2PO_4$ и $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ / В.К. Крутько, А.Е. Дорошенко, О.Н. Мусская и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 860-869. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.860.
23. **Bucur, A.I.** Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition / A.I. Bucur, E. Linul, B.O. Taranu // Applied Surface Science. – 2020. – V. 527. – Art. № 146820. – 11 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146820.
24. **Li, T.-T**. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition / T.-T Li, L. Ling, M.-C. Lin et al. // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – P. 6352-6374. DOI 10.1007/s10853-020-04467-z.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2. – 15.06.2024.
26. **Tang, S.L**. Theoretical study of mechanical and thermodynamic properties of titanium oxides TixOy, Effect of thermal oxidation on titanium oxides characteristics / S.L. Tang, Y.F. Li, Y.R. Wang et al. // Materials Chemistry and Physics. –2018. – V. 213. – P. 538-547. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.038.

References:

1. Quinn J**.** McFadden R., Chan C.-W., Carson L. Titanium for orthopedic applications: an overview of surface modification to improve biocompatibility and prevent bacterial biofilm formation, *iScience*, 2020, vol. 23, issue

11, art. no. 101745, 22 p. DOI:10.1016/j.isci.2020.101745.
2. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review, *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 397-425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
3. Hanawa T. Biofunctionalization of titanium for dental implant, *Japanese Dental Science Review*, 2010, vol. 46, issue 2, pp. 93-101. DOI: 10.1016/j.jdsr.2009.11.001
4. Farrakhov R., Melnichuk O., Parfenov E. et al. Comparison of biocompatible coatings produced by plasma electrolytic oxidation on cp-Ti and Ti-Zr-Nb superelastic alloy, *Coatings*, 2021, vol. 11, issue 4, pp. 401-416. DOI: 10.3390/coatings11040401.
5. Sheremetyev V., Dubinckiy S., Kudryashova A. et al In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 902, art. no. 163704, 17 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163704.
6. Tchana Nkonta D.V., Simescu-Lazar F., Drevet R. et al. Influence of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behavior of Co28Cr6Mo alloy in Ringer's solution, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, issue 4, pp. 1091-1098. DOI: 10.1007/s10008-017-3851-5.
7. Tchana Nkonta D.V., Drevet R., Faure J. et. Effect of surface mechanical attrition treatment on the microstructure of cobalt–chromium–molybdenum biomedical alloy, *Microscopy Research and Technique*, 2021, vol. 84, issue 2, pp. 238-245. .DOI: 10.1002/jemt.23580.
8. Huang F., Qin Y., Zhang H. et al. Potential dependent mechanism of the composition and electrochemical property of oxide films of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo, *Corrosion Science*, 2023, vol. 213, art. no. 110978, 11 p. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.110978.
9. de Jonge L. T., Leeuwenburgh S.C.G., Wolke J.G.C., Jansen J.A. Organic–inorganic surface modifications for titanium implant surfaces, *Pharmaceutical Research*, 2008, vol. 25, issue 10, pp. 2357-2369. DOI: 10.1007/s11095-008-9617-0.
10. Zheng S., Faguo, L. Research status of aluminum base coating on titanium alloy, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 9, art. no. 1525, 20 p. DOI: 10.3390/coatings13091525.
11. Song H.-J., Lee H.-w., Lee J.-Y. et al. Characteristics and oxidation mechanism of thermal oxide on Ti-xCr and Ti-xV (x = 5, 10, 15) alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 815, art. no. 152390, 10 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152390.
12 Seo B., Im H., Park K.et al. Effect of iron content on corrosion properties of pure titanium as grain refiner, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 23, art. no. 7193, 8 p. DOI: 10.3390/ma14237193.
13. Zhou Z., Shi Q., Wang J. et al. The unfavorable role of titanium particles released from dental implants, *Nanotheranostics*, 2021, vol. 5, issue 3, pp. 321-332. DOI: 10.7150/ntno.56401.
14. Tang G., Liu Z., Liu Y. et al. Recent trends in the development of bone regenerative biomaterials, *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 2021, vol. 9, art. no. 665813, 18 p. DOI: 10.3389/fcell.2021.665813.
15. Karachalios T., Tsatsaronis C., Efraimis G. et al. The long-term clinical relevance of calcar atrophy caused by stress shielding in total hip arthroplasty: a 10-year, prospective, randomized study, *The Journal of Arthroplasty*, 2004, vol. 19, issue 4, pp. 469-475. DOI: 10.1016/j.arth.2003.12.081.
16. Kokubo T., Takadama H. Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of implants, *Handbook of Biomineralization: Biological Aspects and Structure Formation*, ed. by E. Epple, E. Bäuerlein, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, chapter 7, pp. 97-109. DOI: 10.1002/9783527619443.ch51.
17. Doroshenko A.E., Krut'ko, V.K., Musskaya O.N. et al. Fazovyj sostav i biosovmestimost' kal'tsijfosfatnykh pokrytiij na titane, obogashchennykh gidroksiapatitom [Phase composition and biocompatibility of calcium phosphate coatings on titanium enriched with hydroxyapatite] / *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2023, issue 15, pp. 708-716. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.708 (In Russian).
18. ten Broeke R.H.M., Alves A., Baumann A. et al. Bone reaction to a biomimetic third-generation hydroxyapatite coating and new surface treatment for the Symax hip stem, *The Journal of Bone & Joint Surgery British*, 2011, vol. 93, issue 6, pp. 760-768. DOI: 10.1302/0301-620X.93B6.24986.
19. Vallet-Regí M., Izquierdo-Barba I., Colilla M. Structure and functionalization of mesoporous bioceramics for bone tissue regeneration and local drug delivery, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2012, vol. 370, issue 1963, pp. 1400-1421. DOI: 10.1098/rsta.2011.0258.
20. Ballo, A. M., Xei W., Palmquist A. et al. Bone tissue reactions to biomimetic ion-substituted apatite surfaces on titanium implants, *Journal of the Royal Society Interface*, 2012, vol. 9, issue 72, pp. 1615-1624. DOI: 10.1098/rsif.2011.0808.
21. Vishwakarma V., Kaliaraj G., Mosas K. et al. Multifunctional coatings on implant materials–a systematic

review of the current scenario, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 1, art. no. 69, 17 p. DOI: 10.3390/coatings13010069.
22. Krut'ko, V.K., Doroshenko A.E., Musskaya O.N. et al. Formiroovanie apatitov na ehlektroosazhdennykh kal'tsiifosfatakh v sistemakh $Ca(NO_3)_2/NH_4H_2PO_4$ i $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ [Apatites formation on electrodeposited calcium phosphates in the $Ca(NO_3)_2/NH_4H_2PO_4$ and $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ systems], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2021, issue 13, pp. 860-869. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.860. (In Russian).
23. Bucur A.I., Linul E., Taranu B.O. Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition, Applied Surface Science. 2020, vol.527, art. no. 146820, 11 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146820.
24. Li T.-T., Ling L., Lin M.-C. et al. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition, *Journal of Materials Science,* 2020, vol. 55, issue 15, pp. 6352-6374. DOI 10.1007/s10853-020-04467-z.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 15.06.2024).
26. Tang S.L. Li Y.F., Wang Y.R. et al. Theoretical study of mechanical and thermodynamic properties of titanium oxides TixOy, Effect of thermal oxidation on titanium oxides characteristics, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 213, pp. 538-547. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.03.

Original paper

Electrochemical and biomimetic deposition of calcium phosphates on titanium alloys

A.E. Doroshenko, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak

Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.848

Abstract: The presence of impurities of other metals in titanium alloys affects the composition of the oxide film after heat treatment: in addition to rutile, the VT 00 alloy contains Ti_6O oxide, which in the VT 1-0 and VT 6 alloys is transformed into Ti_3O oxide, which affects the corrosion resistance and mechanical strength. Calcium phosphate coatings containing brushite, calcite and apatite were obtained by electrochemical deposition on titanium plates at room temperature, *pH* 5, and a constant current density of 30 mA/cm^2 from a suspension electrolyte $CaCO_3$ / $Ca(H_2PO_4)_2$. A layer of amorphized apatite was applied to the coatings using the biomimetic method in a 3-fold concentrated model solution of Simulated Body Fluid to improve biocompatibility. After heat treatment at 800°C, calcium phosphate coatings obtained on titanium VT 00 have greater biocompatibility, but lower resorbability, due to the presence of a larger amount of crystalline hydroxyapatite in the coating.

Keywords: titanium alloys, calcium phosphate coatings, brushite, calcite, SBF model solution, amorphized apatite, hydroxyapatite.

Дорошенко Анна Евгеньевна – младший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Anna E. Doroshenko – Junior Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Anatoly I. Kulak – Academician of the NAS of Belarus, Dr. Sc., Professor, Director of The Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 05.10.2024; принята/accepted 11.10.2024.

УДК 544.77.05 *Краткое сообщение*

Получение коллоидных суспензий и водных дисперсий фуллеренов и исследование их физико-химических свойств

О.А. Дюдюн, А.А. Комарова, К.С. Эльбекьян
ФГБОУ ВО «Ставропольский государственный медицинский университет»
355017, Россия, Ставрополь, ул. Морозова, 6а
djudjun.olga@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.857

Аннотация: Перспективой успешного применения фуллеренов в биологии и медицине является возможность получения их нетоксичных гидрофильных производных, которые способны участвовать в обмене веществ, происходящем в живом организме. Эффективное решение этой проблемы связано с созданием водорастворимых молекулярных комплексов, в которых молекула фуллерена заключена в более крупную водорастворимую капсулу. Предложена новая методика получения коллоидных суспензий и водных дисперсий фуллеренов на основе растительного масла и поливинилового спирта способом ульразвукового диспергирования в камере Elmasonic S10H. Спектры пропускания синтезированных образцов снимали на спектрофотометре UNICO 2100. Гидродинамический радиус частиц измеряли на анализаторе размеров частиц Photocor Compact-Z. Для создания теоретических моделей, а также проведения квантово-химических расчётов использовали программу 3d-моделирования ArgusLab 4.0.1. Структуры гидрогелевых плёнок фуллереновых дисперсий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп MIRA-LMH фирмы Tescan).

Ключевые слова: коллоидные растворы фуллеренов, фуллереновые дисперсии, ультразвуковое диспергирование, 3d-моделирование, физико-химический анализ.

1. Введение

Молекула фуллерена характеризуется высокой липофильностью, сильным сродством к электрону, большой площадью поверхности и способностью к самоассоциации с образованием кластеров, что обусловливает многие биологические эффекты [1-2]. С природными растительными маслами фуллерены образуют устойчивые коллоидные растворы совместимые с организмами животных и человека, которые не содержат практически никаких вредных примесных компонентов. Данные растворы могут поглощать из конденсированных фаз, в которых они присутствуют, свободные радикалы, а также ион-радикалы, что может быть использовано практически [3]. Перспективы успешного применения фуллеренов в биологии и медицине в значительной степени определяются возможностью получения водорастворимых соединений фуллеренов, так как в этом случае они способны участвовать в обмене веществ, происходящем в живом организме. Эффективное решение этой проблемы связано с созданием водорастворимых молекулярных комплексов, в которых молекула фуллерена заключена в более крупную водорастворимую капсулу [4]. Моделирование дисперсий на основе фуллеренов с терапевтическими агентами может улучшить их биодоступность и фармакокинетику, что открывает путь к созданию

© О.А. Дюдюн, А.А. Комарова, К.С. Эльбекьян, 2024

систем адресной доставки лекарственных веществ [5]. Целью данной работы являлось получение коллоидных суспензий и водных дисперсий фуллеренов на основе смеси фуллеренов $C60-C70$ в растворе поливинилового спирта (ПВС) и исследование их физико-химических свойств.

2. Материалы и методы

Смесь фуллеренов высокой чистоты $C60-C70$ была получена в Ингушском национальном инжиниринговом центре Ингушского государственного университета [6]. Коллоидные суспензии фуллеренов на основе растительного масла (кукурузного рафинированного) были получены нами способом ультразвукового (УЗ) диспергирования смеси фуллеренов (0,1 мас.%) в ультразвуковой камере Elmasonic S10H при температуре 50°C и частоте 37 кГц в диапазоне 15-60 мин [7]. С целью повышения гидрофильности фуллерена приготовлены композиции на основе синтезированного высокодисперсного фуллеренового масла и 1% раствора поливинилового спирта (ПВС марки 098-15 (G) фирмы «SS HSM Industrial») методом УЗ диспергирования (50°C, 60 мин) с последующим делением фаз при помощи делительной воронки. Спектры пропускания снимали на спектрофотометре UNICO 2100 с длиной оптического пути 1 мм. Гидродинамический радиус частиц измеряли на анализаторе размеров частиц Photocor Compact-Z. Для создания теоретических моделей, а также проведения квантово-химических расчётов использовали программу 3d-моделирования ArgusLab 4.0.1. Структуры гидрогелевых плёнок фуллереновых дисперсий толщиной 0,1 мм исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе MIRA-LMH фирмы Tescan в лаборатории Северо-Кавказского федерального университета.

3. Результаты и обсуждение

ПВС – это стабильное и биосовместимое соединение, которое может быть использовано для сшивки с наночастицами $C60$ и, следовательно, рассматриваться как эффективная система микрокапсулирования и доставки лекарственных средств. Такие водорастворимые нетоксичные полимеры, обладающие свойствами пленкообразования, управляемой прочности и набухания, могут быть полезны в области фармацевтики и биомедицины [8].

На рис. 1 показаны спектры пропускания двух фаз: масляной фракции и водной, соответственно (спектрофотометр UNICO 2100). Обнаружены идентичные максимумы поглощения (340 нм), что свидетельствует о присутствии фуллеренов в водной фазе.

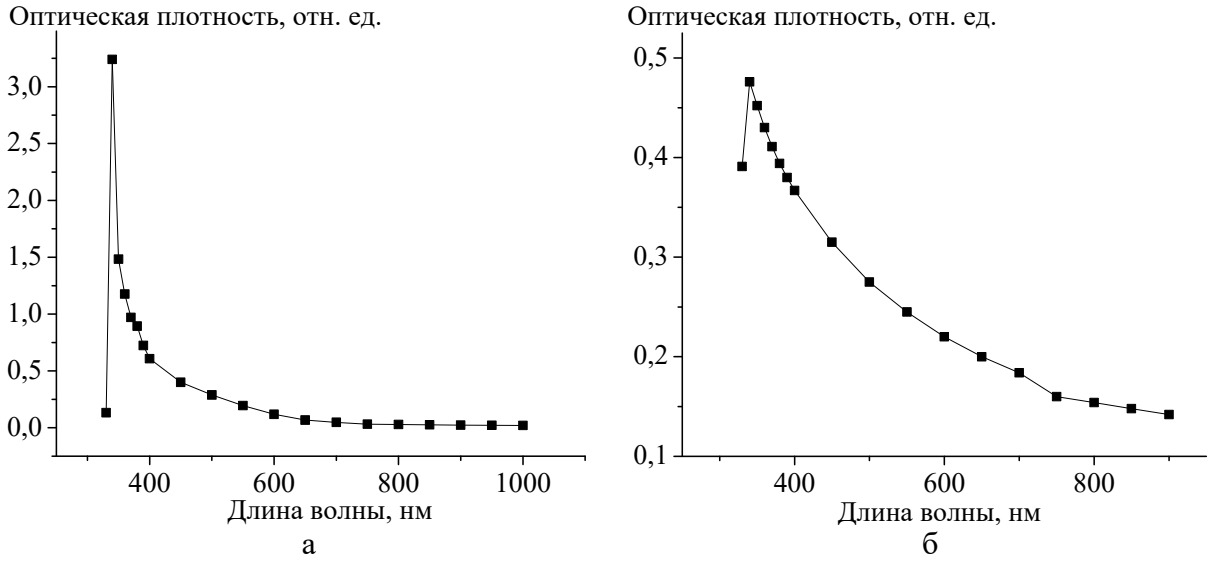


Рис. 1. Спектры пропускания синтезированных образцов: а – масляной коллоидной суспензии фуллеренов, б – водной фуллереновой дисперсии.

Установлено, что увеличение времени диспергирования образцов приводит к эффективному разрушению кластеров и формированию устойчивых микрогетерогенных систем, частицы дисперсной фазы имеют средние размеры до 500 нм, обладают большой межфазной поверхностью и агрегативной устойчивостью (см. рис. 2, Photocor Compact-Z).

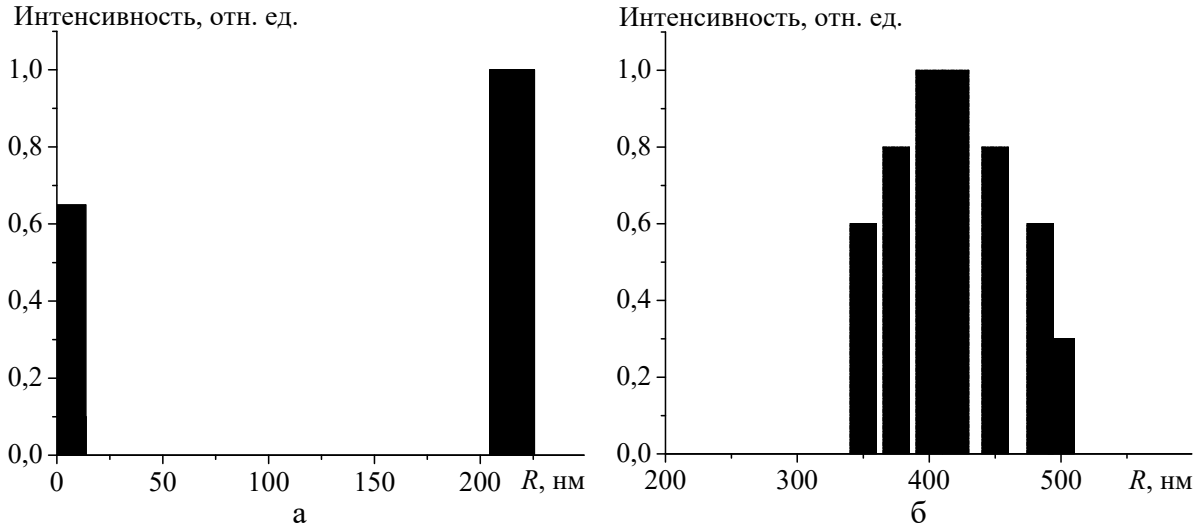


Рис. 2. Гистограммы распределения гидродинамического радиуса частиц: а – в масляной фазе; б – в 1% растворе ПВС.

Для создания теоретических моделей фуллереновых капсул в полимерной водорастворимой матрице использовали программу 3d-моделирования ArgusLab 4.0.1 [9] (см. рис. 3). В результате квантово-химических расчётов получены значения полной энергии молекулярного комплекса (E), а также разницы полной энергии составных элементов молекулярной системы и полной энергии самой молекулярной системы (

ΔE) (см. Таблицу 1). В программе ArgusLab 4.0.1 расчётные данные представлены в атомной системе единиц Хартри, которые для удобства анализа были переведены в электронвольты. Для всех химических систем проводилась полная оптимизация геометрических параметров. Дальнейшее присоединение молекул олеиновой кислоты идёт с повышением теплового эффекта, а также связано с повышенными требованиями к компьютерному оборудованию и программному обеспечению для проведения квантово-химических расчётов.

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчётов.

Молекулярная система	E, эВ	ΔE, эВ
Олеиновая кислота + ПВС	1,16	$-1{,}65\cdot10^{-6}$
Фуллерен С60	34,83	$-4{,}24\cdot10^{-6}$
Фуллерен С60 + 1 молекула олеиновой кислоты	36,78	$-8{,}24\cdot10^{-6}$
Фуллерен С60 + 2 молекулы олеиновой кислоты	38,71	$-7{,}80\cdot10^{-6}$
Фуллерен С60 + 1 молекула олеиновой кислоты + фрагмент молекулы ПВС	37,41	$-5{,}84\cdot10^{-6}$
Фуллерен С60 + 2 молекулы олеиновой кислоты + фрагмент молекулы ПВС	37,89	$-1{,}78\cdot10^{-6}$

Доказано [10], что фуллерен *С*60 – это липофильная молекула с высокой электроноакцепторной активностью, которая может образовывать большое количество экзо- и эндоэдрических производных с различными свойствами и активностью. Основными особенностями молекулы фуллерена *С*60 является «псевдоароматичность», определяющая взаимодействие с нуклеофилами и свободно-радикальными частицами с образованием различных аддуктов и наличие сфероидальной полости в каркасе. Полной делокализации сопряженной π-системы у *С*60 не происходит, и по реакционной способности он подобен электронодефицитному полиолефину. Двойные связи легко присоединяют нуклеофилы и радикалы [11-12]. На рис. 3 представлен механизм экзоэдрального ковалентного присоединения фрагмента молекулы поливинилового спирта этерифицированного олеиновой кислотой к фуллереновому каркасу.

Для того, чтобы убедиться в правильности предложенной теоретической модели методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы структуры гидрогелевых плёнок фуллереновых дисперсий толщиной 0,1 мм и 1 мм, сформированных в чашках Петри путем свободного полива и высушенных в термостате при 50°С в течение 120 мин (микроскоп MIRA-LMH, Tescan).

Полученные микрофотографии представлены на рис. 4. Анализ показал, что все образцы в 1% растворе ПВС представлены капсулами

сферической формы с размером до 10 мкм, внутри которых сконцентрированы мелкодисперсные частицы. Однако, достаточно плотная упаковка макроцепей 4% гидрогеля препятствует капсулированию.

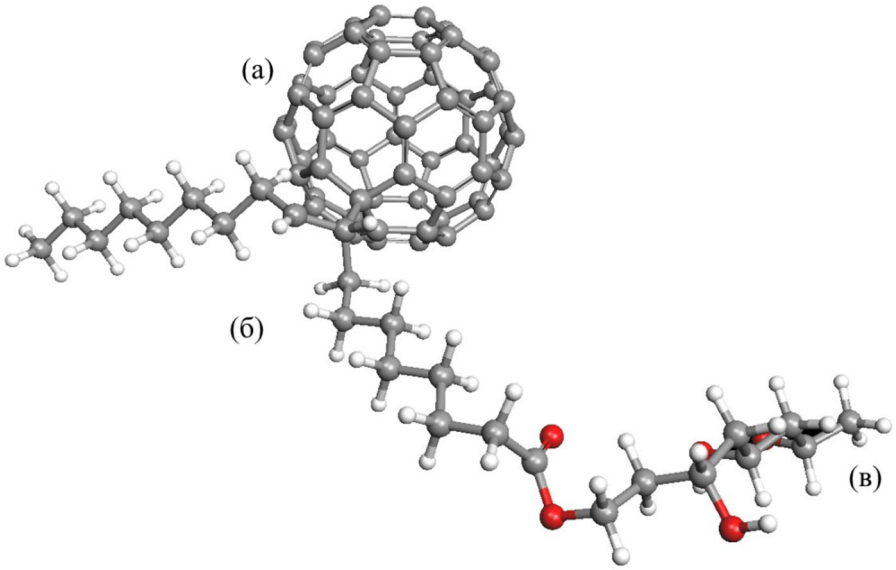


Рис. 3. Оптимизированная 3d-модель молекулярной системы: а – молекула фуллерена $C60$; б – молекула олеиновой кислоты; в – фрагмент молекулы ПВС.

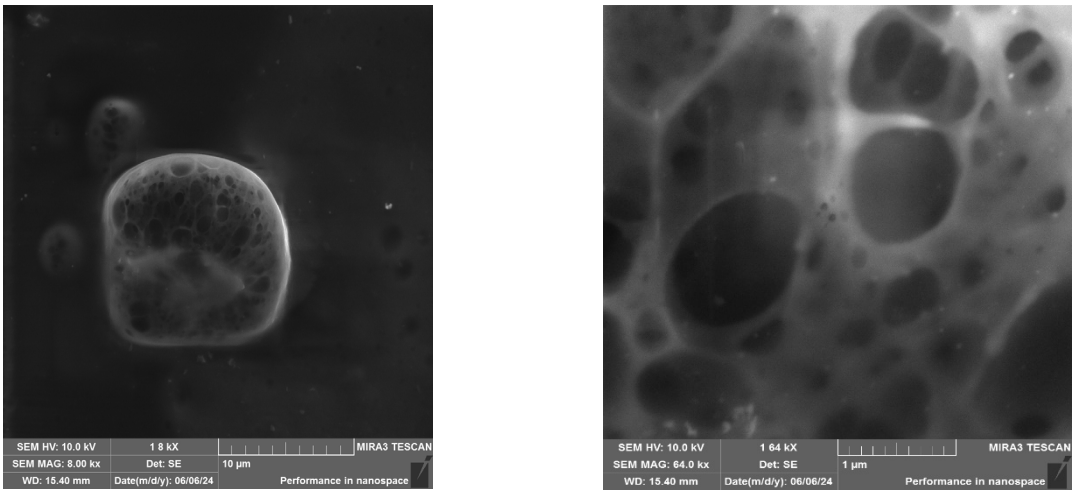


Рис. 4. СЭМ микрофотографии гидрогелевых плёнок фуллереновой дисперсии на основе 1% раствора ПВС (толщиной 0,1 мм).

4. Заключение

Таким образом, предложена новая методика формирования коллоидных суспензий и водных дисперсий фуллеренов; смоделированы, получены и проанализированы полимолекулярные ассоциаты, содержащие фуллереновые капсулы в полимерной водорастворимой матрице. Предложенный метод является эффективным при получении растворов фуллеренов в нетоксичных биологически совместимых растворителях,

которые могут быть использованы в качестве ингредиентов при синтезе лекарственных препаратов и косметических композиций.

Библиографический список:

1. **Андреев, С.М.** Фуллерены: биомедицинский аспект / С.М. Андреев, Е.Н. Башкатова, Д.Д. Пургина и др. // Иммунология. – 2015. – Т. 36. – № 1. – С. 57-61.
2. **Fjodorova, N**. How fullerene derivatives (FDs) act on therapeutically important targets associated with diabetic diseases / N. Fjodorova, M. Novič, K. Venko et al. // Computational and Structural Biotechnology Journal. – 2022. – V. 20. – P. 913-924. DOI: 10.1016/j.csbj.2022.02.006.
3. **Семенов, К.Н.** Растворимость легких фуллеренов в некоторых эфирных и растительных маслах / К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, О.В. Арапов и др. // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 147-152.
4. **Semenov, K.N.** Evaluation of the C60 biodistribution in mice in a micellar ExtraOx form and in an oil solution / K.N. Semenov, D.A. Ivanova, S.V. Ageev et al. // Scientific Reports. – 2021. – V. 11. – Art. № 8362. – 13 p. DOI: 10.1038/s41598-021-87014-3.
5. **Эльбекьян, К.С.** Изучение биологических свойств фуллеренов в эксперименте / К.С. Эльбекьян, А.А. Комарова, О. А. Дюдюн и др. // Актуальная биотехнология. – 2021. – № 1 (35). – С. 174.
6. **Албагачиев, Ш.И.** Разработка оптимального режима экстракционного выделения фуллеренов С60 и С70 / Ш.И. Албагачиев, Б.А. Хамчиев, М.Х. Албогачиева и др. // Международная научно-практическая конференция «Экология и природопользование»: материалы конференции, 21-23 октября 2020 года, Магас. – Магас: ООО «КЕП», 2020. – С. 9-14.
7. **Эльбекьян, К.С.** Метод ультразвукового диспергирования как способ получения композиции фуллеренов на основе растительного масла / К.С. Эльбекьян, А.А. Комарова, О.А. Дюдюн и др. // Актуальная биотехнология. – 2020. – № 3 (34). – С. 388.
8. **Думпис, М.А.** Биологическая активность фуллеренов – реалии и перспективы / М.А. Думпис, Д.Н. Николаев, Е.В. Литасова и др. // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. – 2018. – Т. 16. – № 1. – С. 4-20. DOI: 10.17816/RCF1614-20.
9. ArgusLab 4.0.1. – Режим доступа: www.url: https://mybiosoftware.com/arguslab-4-0-1-molecular-modeling-graphics-drug-design-program.html. – 30.06.2024.
10. **Волкова, Т.О.** Обзор данных о механизмах влияния гидратированных фуллеренов на биологические системы / Т.О. Волкова, С.В. Ширинкин, А.А. Шапошников // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2011. – № 21 (116). – С. 64-70.
11. **Ray, A.** Fullerene (C60) molecule – a review / A. Ray // Asian Journal of Pharmaceutical Research. – 2012. – V. 2. – I. 2. – P. 47-50. DOI: 10.5958/2231–5691.
12. **Castro, E.** Fullerenes in biology and medicine / E. Castro, A.H. Garcia, G. Zavala, L. Echegoyen // Journal of Materials Chemistry B. – 2017. – V. 5. – I. 32. – P. 6523-6535. DOI: 10.1039/C7TB00855D.

References:

1. Andreev S.M., Bashkatova E.N., Purgina D.D. et al. Fullereny: biomeditsinskij aspekt [Fullerenes: biomedical aspects], *Immunologiya [Immunology]*, 2015, vol. 36, no. 1, pp. 57-61. (In Russian).
2. Fjodorova N., Novič M., Venko K. et al. How fullerene derivatives (FDs) act on therapeutically important targets associated with diabetic diseases, *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 2022, vol. 20, pp. 913-924. DOI: 10.1016/j.csbj.2022.02.006.
3. Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. et al. Rastvorimost' legkikh fullerenov v nekotorykh efirnykh i rastitel'nykh maslakh [Solubility of light fullerenes in some essential and vegetable oils], *Khimija rastitel'nogo syr'ja [Chemistry of plant raw material]*, 2010, no. 2, pp. 147-152. (In Russian).
4. Semenov K.N., Ivanova D.A., Ageev S.V. et al. Evaluation of the C60 biodistribution in mice in a micellar ExtraOx form and in an oil solution, *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, art. no 8362, 13 p. DOI: 10.1038/s41598-021-87014-3.
5. Elbekyan K.S., Komarova A.A., Dyudyun O.A. et al. Izuchenie biologicheskikh svojstv fullerenov v eksperimente [Experimental study of the biological properties of fullerenes], *Aktualnaja biotehnologija [Topical biotechnology]*, 2021, № 1 (35), p. 174. (In Russian).
6. Albagachiev Sh.I., Khamchiev B.A., Albogachieva M.Kh. et al. Razrabotka optimal'nogo rezhima ekstraktsionnogo vydeleniya fullerenov S60 i S70 [Development of an optimal extraction mode for the separation of fullerenes C60 and C70], *Ecology and environmental management, International scientific and*

practical conference: proceedings, Magas, October, 21-23, 2020. Magas: LLC «KEP» Publ., 2020, pp. 9-14. (In Russian).
7. Elbekyan K.S., Komarova A.A., Dyudyun O.A. et al. Metod ul'trazvukovogo dispergirovaniya kak sposob polucheniya kompozitsii fullerenov na osnove rastitel'nogo masla [Ultrasonic dispersion method as a method for obtaining a composition of fullerenes based on vegetable oil], *Aktualnaja biotehnologija [Topical biotechnology]*, 2020, № 3 (34), p. 388. (In Russian).
8. Думпис М.А., Николаев Д.Н., Литасова Е.В. и др. Biologicheskaya aktivnost' fullerenov – realii i perspektivy [Biological activity of fullerenes – reality and prospects], *Obzory po klinicheskoj farmakologii i lekarstvennoj terapii [Reviews on clinical pharmacology and drug therapy]*, 2018, vol. 16, no. 1, pp. 4-20. DOI: 10.17816/RCF1614-20. (In Russian).
9. ArgusLab 4.0.1. Available at: www.url: https://mybiosoftware.com/arguslab-4-0-1-molecular-modeling-graphics-drug-design-program.html. (accessed 30.06.2024).
10. Volkova T.O., Shirinkin S.V., Shaposhnikov A.A. Obzor dannykh o mekhanizmakh vliyaniya gidratirovannykh fullerenov na biologicheskie sistemy [Review of data on the mechanisms of influence of hydrated fullerenes on biological systems], *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki [Scientific bulletins of Belgorod State University. Series: Natural Sciences]*, 2011, no. 21 (116). pp. 64-70. (In Russian).
11. Ray A. Fullerene (C60) molecule – a review, *Asian Journal of Pharmaceutical Research*, 2012, vol. 2, issue 2, pp. 47-50. DOI: 10.5958/2231–5691.
12. Castro E., Garcia A.H., Zavala G., Echegoyen L. Fullerenes in biology and medicine, *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, vol. 5, issue 32, pp. 6523-6535. DOI: 10.1039/C7TB00855D.

Short Communication

Obtaining fullerene dispersions and investigation of their physical and chemical properties

O.A. Dyudyun, A.A. Komarova, K.S. Elbekyan
Stavropol State Medical University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.857

Abstract: Prospects for successful use of fullerenes in biology and medicine relate to the possibility of obtaining their non-toxic hydrophilic derivatives, which are able to participate in the metabolism occurring in a living organism. An effective solution to this problem is associated with creation of water-soluble molecular complexes, in which the fullerene molecule is enclosed in a larger water-soluble capsule. A new method for producing colloidal suspensions and aqueous dispersions of fullerenes based on vegetable oil and polyvinyl alcohol by ultrasonic dispersion in an Elmasonic *S*10*H* chamber has been proposed. Transmission spectra of the synthesized samples were recorded on a UNICO 2100 spectrophotometer. The hydrodynamic radius of particles was measured on a Photocor Compact-Z particle size analyzer. To create theoretical models, as well as carry out quantum chemical calculations, the 3D modeling program ArgusLab 4.0.1 was used. The structures of hydrogel films of fullerene dispersions were studied by scanning electron microscopy (MIRA-LMH microscope from Tescan).

Keywords: colloidal solutions of fullerenes, fullerene dispersions, ultrasonic dispersion, 3D *modeling, physical and chemical analysis.*

Дюдюн Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры общей и биологической химии, ФГБОУ ВО «Ставропольский государственный медицинский университет»
Комарова Анастасия Андреевна – ассистент кафедры общей и биологической химии, ФГБОУ ВО «Ставропольский государственный медицинский университет»
Эльбекьян Карина Сергеевна – д.б.н., профессор, заведующий кафедрой общей и биологической химии, ФГБОУ ВО «Ставропольский государственный медицинский университет»

Olga A. Dyudyun – Ph. D., Associate Professor, Department of General and Biological Chemistry, Stavropol State Medical University
Anastasia A. Komarova – Assistant, Department of General and Biological Chemistry, Stavropol State Medical University
Karina S. Elbekyan – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of General and Biological Chemistry, Stavropol State Medical University

Поступила в редакцию/received: 18.06.2024; после рецензирования/revised: 07.07.2024; принята/accepted: 09.07.2024.

УДК 546.26-162:534.838.7:547.469.3 *Оригинальная статья*

Изучение каталитического синтеза углеродных наноструктур при микроволновом пиролизе целлюлозы

А.Н. Заритовский[1], Е.Н. Котенко[1], С.В. Грищук[1], В.А. Глазунова[1,2], Г.К. Волкова[1,2]
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
283048, Россия, ДНР, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70
[2]ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
283048, Россия, ДНР, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72
zaritovski@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.864

Аннотация: Одно из направлений разработки методов эффективного и экономичного синтеза углеродных наноструктур из растительного сырья заключается в использовании для проведения пиролитических преобразований биомассы энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля. Объединение микроволнового облучения и процесса пиролиза представляет собой новое решение, имеющее ряд преимуществ, повышающих эффективность переработки биомассы и определяющих перспективность микроволнового пиролиза в получении углеродных нанопродуктов. В работе изучены условия процесса каталитического синтеза углеродных нанотрубок при микроволновом пиролизе целлюлозы – основного компонента биомассы. Задача исследования – оценка влияния бинарного никель-железного катализатора на углеродном носителе на синтез углеродных наноструктур, протекающий в процессе с участием органических добавок (глюкозы, тиомочевины), назначение которых заключается в предотвращении окислительных процессов в системе и поддержании активности катализатора. Опыты выполнялись посредством обработки микроволновым излучением частотой 2450 МГц и мощностью 1000 Вт смеси реагентов в течение 10-12 минут. Синтезированные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Во всех экспериментах наблюдалось образование многостенных углеродных нанотрубок и малослойных графеновых частиц. Экспериментально установлено, что используемый катализатор проявил большую активность в процессах микроволнового синтеза углеродных нанотрубок в присутствии глюкозы.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, целлюлоза, микроволновой пиролиз, никель-железный катализатор, глюкоза, тиомочевина.

1. Введение

Углеродные наноматериалы (УНМ), в первую очередь углеродные нанотрубки (УНТ), продолжают привлекать внимание исследователей в плане поиска уникальных и простых маршрутов их синтеза, создания каталитических систем, способствующих максимальному направленному преобразованию УНМ в нужные продукты, разработки современных, высокоэффективных и экологически чистых технологий получения углеродных наноструктур.

В последнее время наблюдается четко выраженная тенденция расширения ассортимента сырьевых источников для синтеза УНМ за счет вовлечения в процесс сырья биологического происхождения. Получение наноматериалов на основе углерода из биологических ресурсов – это

© А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, С.В. Грищук, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова, 2024

подход, который включает расщепление крупных углеродсодержащих соединений на углеродные структуры наноразмерного диапазона.

Биомасса, являющаяся природным возобновляемым источником, с успехом может выступать в роли прекурсора углерода в синтезе УНТ. Реализованные к настоящему времени на практике технологии термохимической конверсии биомассы, такие как пиролиз и его многочисленные модификации, сориентированы на производство энергетических топливных компонентов и химикатов в различных агрегатных состояниях и не предусматривают возможность эффективного преобразования растительного сырья в передовые наноматериалы на основе углерода.

Один из путей решения данной задачи заключается в использовании для проведения пиролитических преобразований биомассы энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля, инструмента, положительно зарекомендовавшего себя в органической химии при проведении высокотемпературных процессов [1-3].

Объединение микроволнового (МВ) облучения и процесса пиролиза позволяет повысить эффективность переработки биомассы и обеспечивает ряд преимуществ, включая объемный и равномерный нагрев внутри активной зоны на молекулярном уровне, гибкость процесса и портативность оборудования, меньшую тепловую инерцию, более быстрый отклик и более чистые продукты, энергосбережение, определяющих перспективность микроволнового пиролиза растительного сырья. С химической точки зрения МВ излучение способствует синтезу углеродных наноматериалов при термохимическом преобразовании биомассы за счет содействия протеканию процессов карбонизации [4].

Основным компонентом биомассы является целлюлоза, которая считается самым распространенным природным органическим полимером, содержащим около 50% углерода. Это растительный неразветвленный полисахарид со структурой, представленной остатками глюкозы, соединенными между собой β-1,4-гликозидными связями (см. рис. 1) [5].

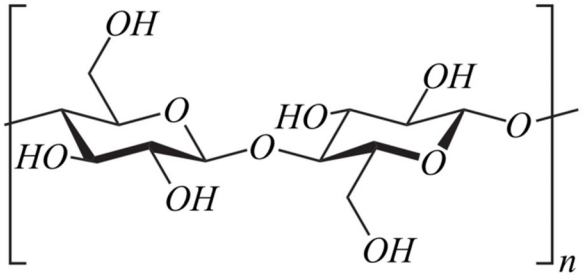


Рис. 1. Химическая структура целлюлозы.

Химические преобразования, происходящие при пиролизе целлюлозного сырья, осуществляются по радикально-цепному механизму и сопровождаются сложными физико-химическими процессами,

связанными со структурными изменениями, снижением степени полимеризации, параллельным и последовательным протеканием многочисленных реакций, проходящих с образованием разнообразных промежуточных и конечных продуктов. Механизм деструкции зависит от характера среды, наличия катализаторов, условий нагрева и ряда других факторов. По мнению автора исследования [6], все процессы термической конверсии целлюлозы можно свести к двум типам превращений: реакциям деструкции полимера и промежуточных продуктов, которые приводят к получению низкомолекулярных соединений, и реакциям конденсации (синтеза), сопровождающимся возникновением новых типов углерод-углеродных связей.

Следует отметить, что сложность и многообразие химических превращений термической конверсии целлюлозы затрудняют интерпретацию и окончательную трактовку механизма протекания процесса, хотя термическая деструкция целлюлозы изучена довольно подробно и эта область исследований характеризуется накоплением обширного экспериментального материала.

Конечными продуктами термохимических превращений целлюлозы, происходящих под воздействием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения с участием катализатора, являются в основном газообразные энергетические продукты и смесь твердых углеродистых материалов, включающая многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) различной морфологии, а также биоуголь – богатый углеродом, аморфный пористый материал с низкой кристалличностью. Биоуголь, в свою очередь, может служить предшественником углерода и катализатором в последующем температурном синтезе МУНТ [1, 4, 7, 8].

Авторы работ [9, 10], изучая процесс микроволнового пиролиза биомассы, установили, что углеродные нанотрубки формировались только под действием МВ излучения, в то время как обычный пиролиз биомассы не приводит к образованию УНТ. При этом именно целлюлоза является активным компонентом, ответственным за синтез нанотрубок за счет летучих веществ, образующихся в процессе МВ пиролиза, которые действуют как эффективный источник углерода для образования УНТ.

Процессы МВ карбонизации целлюлозы, сориентированные на получение УНТ, проводят обычно в инертной атмосфере с использованием металлических катализаторов при температурах 600-1400°С [11].

Следует признать, что в отличие от последовательности и специфики протекания обычного пиролиза, механизм МВ пиролиза, равно как и отдельные параметры проходящих реакций, изучены недостаточно. В частности, окончательно не выяснено влияние характера металла-катализатора и различных добавок в реакционную смесь на направление

преобразований и структуру образующихся нанопродуктов.

Цель настоящей разработки заключается в изучении условий процесса каталитического синтеза углеродных наноструктур при микроволновом пиролизе целлюлозы.

Задача исследования состоит в оценке влияния бинарного металлического катализатора на углеродном носителе на синтез углеродных наноструктур, протекающий при микроволновом пиролизе целлюлозы в присутствии органических добавок.

2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

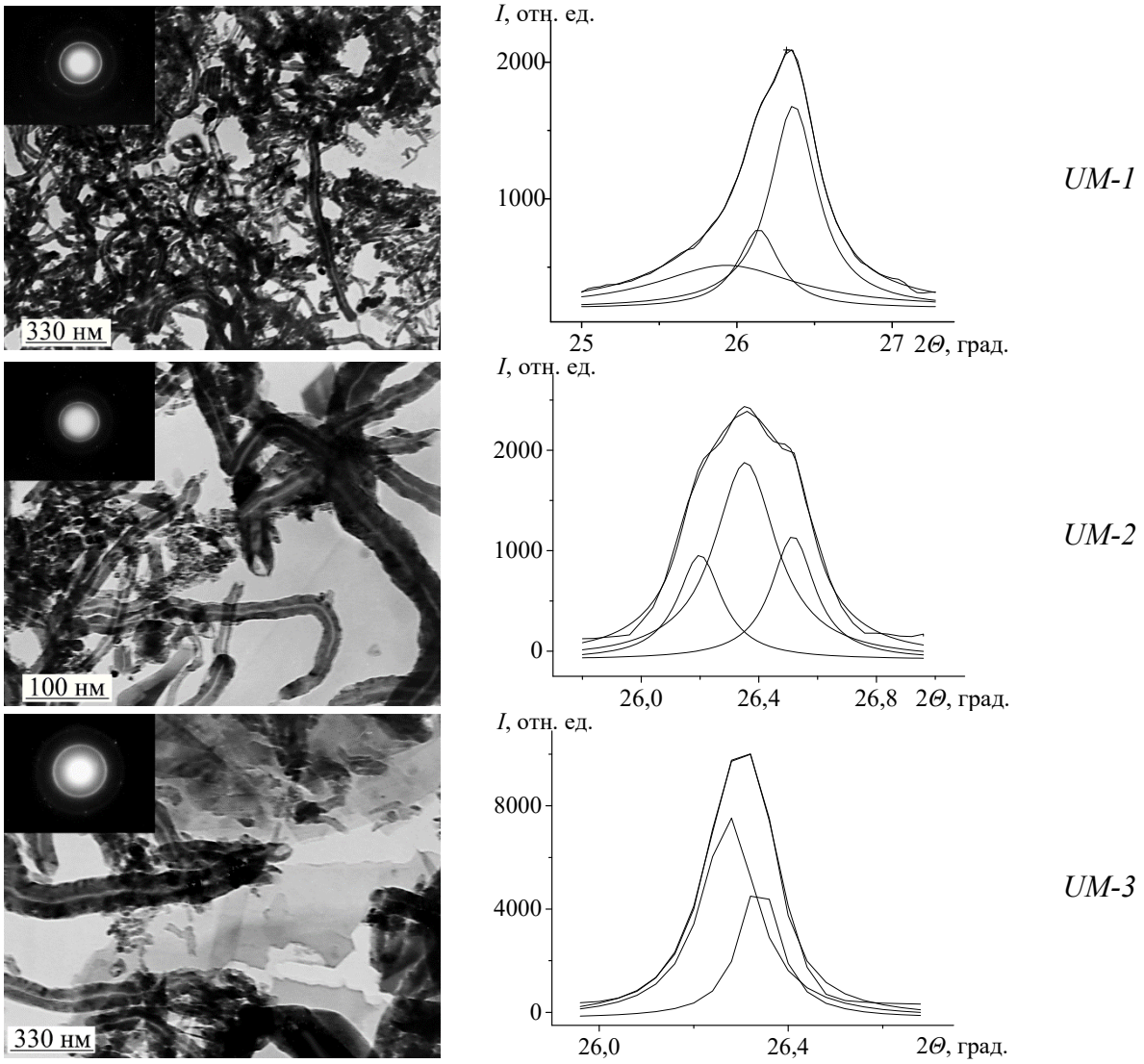
В работе исследована активность бинарного никель-железного катализатора на графитовой подложке при синтезе УНС в присутствии добавок органических веществ, обладающих восстановительными свойствами, назначение которых, предположительно, заключается в предотвращении окислительных процессов в системе и поддержании активности катализатора. Объектом исследования являлась микрокристаллическая целлюлоза марки МКЦ.

В экспериментах применялся катализатор, состоящий из никеля и железа, осажденных на углеродный носитель (графит марки МККЗ, фракция 0,2-0,4 мм) методом химического восстановления солей из растворов. Содержание никеля и железа составляло 21,7 и 5,3% соответственно. Кроме этих элементов, используемый катализатор содержал фосфор в количестве 0,3%. В роли добавок выступали глюкоза и тиомочевина. Сравнительные эксперименты осуществлялись без добавок.

Опыты выполнялись посредством воздействия микроволновым излучением частотой 2450 МГц и мощностью 1000 Вт на смеси тщательно перемешанных реагентов, помещенных в кварцевую ампулу. Обработка осуществлялась циклически по 2 мин в течение 10-12 минут. Протекание процесса сопровождается возникновением искровых разрядов, свечением реакционной массы, газовыделением. Продукты пиролитических превращений с использованием глюкозы (*UM-1*), тиомочевины (*UM-2*) и без участия добавок (*UM-3*) образуются в виде темных объемных порошков.

Особенности внутренней структуры и морфология синтезированных наноуглеродных частиц – продуктов МВ пиролиза целлюлозы – охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью дифрактометра «ДРОН-3» и микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

На рис. 2 приведены микрофотографии наноуглеродных структур, образовавшихся в экспериментах с участием восстановительных добавок и без них, а также результаты расчетов, выполненных по данным РФА.



а б

Рис. 2. а – ПЭМ-микрофотографии и б – деконволюция пика *002* продуктов микроволнового пиролиза целлюлозы: *UM-1*; *UM-2*; *UM-3*.

На ПЭМ-изображениях синтезированных образцов во всех случаях наблюдаются многостенные углеродные нанотрубки и малослойные графеновые частицы. Однако, согласно данным ПЭМ, формирование УНТ более продуктивно реализуется в опытах с использованием добавок, особенно в случае с глюкозой. Возможно, это связано с известными сведениями о том, что введение в реакционную смесь глюкозы, проявляющей восстановительные свойства и обладающей способностью ингибировать радикальные реакции, сопровождающие пиролиз целлюлозы, направляет процесс в сторону термолиза $C-C-$связей, тем самым, по нашему мнению, способствуя последующему образованию УНТ. Кроме того, результаты экспериментов позволяют высказать предположение, что глюкоза и продукты ее распада участвуют в

поддержании высокой активности катализатора. В случае тиомочевины, характеризующейся более слабыми восстановительными свойствами, процесс протекает менее выражено за счет частичной агрегации катализатора и снижения его каталитической активности, о чем свидетельствует появление на микрофотографиях углеродных трубок большого диаметра.

Микрофотографии образцов *UM-2* и *UM-3,* кроме изогнутых углеродных трубок диаметром в интервале 4-59 нм, демонстрируют трубки до 180 нм в диаметре, тогда как в продукте *UM-1* фиксируются более упорядоченные массивы МУНТ диаметром от 12 до 45 нм.

При рассмотрении процесса микроволновых превращений нельзя исключать участие в нем фосфора, входящего в состав катализатора, учитывая известную информацию о способности фосфора и его соединений выступать при пиролизе целлюлозы в роли антипирена, который способствует процессам дегидратации с получением карбонизованных продуктов и, на наш взгляд, благоприятствует процессу синтеза УНТ. Кроме того, известно, что фосфид железа, образование которого возможно в процессе, катализирует формирование углеродных нанотрубок [12].

Дебаевские кольца на микроэлектронограммах также свидетельствуют в пользу структур УНТ, а гексагональные рефлексы указывают на наличие малослойных графеновых частиц.

Результаты электронной микроскопии, согласно которым основными компонентами синтезированных УНМ являются МУНТ и пакеты графеновых частиц, подтверждены рентгенофазовым анализом. По данным РФА, линии *00l*, наблюдаемые на дифрактограммах синтезированных образцов, имеют низкую интенсивность по сравнению с исходными веществами, несимметричны и сдвинуты в область малых углов 2Θ. Несоответствие положений экспериментальных пиков *002* с рассчитанными, а также их уширение и несимметричность свидетельствуют о неоднородности состава образцов. С целью идентификации фаз для каждого образца осуществлено разложение основного пика *002* на составляющие, представив их в виде суперпозиции кривых Лоренца. Выяснилось, что сложные экспериментальные рефлексы графитоподобной фазы образуются путем наложения нескольких профилей, каждый из которых характеризуется своим межплоскостным расстоянием. Основная фаза в структуре наноуглеродных материалов установлена путем вычисления истинного положения максимума рефлекса *002*. Индицирование плоскостей (*hkl*) проводили в рамках гексагональной ячейки. Процедуру деконволюции отражений выполняли с помощью программы Origin. Результаты представлены в Таблице 1.

Таким образом, рассчитанные межплоскостные расстояния основной и первых двух фаз исследованных образцов находятся в области детектирования углеродных нанотрубок и соответствуют фазам МУНТ различной структурной упаковки, тогда как третью фазу можно соотнести со структурой турбостратного углерода.

Таблица 1. Результаты деконволюции профилей *002* для рассчитанных фаз продуктов микроволнового пиролиза целлюлозы.

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
UM-1	2Θ (расч.), º	26,516	26,452	26,380	26,194
	$d_{(002)}$, Å	3,3676	3,3831	3,3790	3,4068
UM-2	2Θ (расч.), º	26,496	26,518	26,356	26,199
	$d_{(002)}$, Å	3,3691	3,3792	3,3822	3,4079
UM-3	2Θ (расч.), º	26,516	26,527	–	26,191
	$d_{(002)}$, Å	3,3655	3,3818	–	3,4131

3. Заключение

Показано, что использование бинарного никель-железного катализатора в термохимическом микроволновом превращении целлюлозы приводит к образованию углеродных наноструктур, среди которых идентифицированы массивы многослойных углеродных нанотрубок и пакеты графеновых частиц. Экспериментально установлено, что более эффективно синтез УНТ реализуется в случае использования в качестве добавки глюкозы. Высказано предположение, что данный факт обусловлен восстановительными свойствами глюкозы, влияющими на процесс термолиза целлюлозы и поддерживающими активность катализатора синтеза углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Библиографический список:

1. **Zhang, X.** An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation / X. Zhang, K. Rajagopalan, H. Lei et al. // Sustainable Energy and Fuels. – 2017. – V. 1. – I. 8. – P. 1664-1699. DOI: 10.1039/c7se00254h.

2. **Baghel, P.** Ultrafast growth of carbon nanotubes using microwave irradiation: characterization and its potential applications / P. Baghel, A.K. Sakhiya, P. Kaushal // Heliyon. – 2022. – V. 8. – I. 10. – Art. № e10943. – 20 p. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10943.

3. **Ge, L.** A review of comprehensive utilization of biomass to synthesize carbon nanotubes: From chemical vapor deposition to microwave pyrolysis / L. Ge, M. Zuo, Y. Wang et al. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2024. – V. 177. – Art. № 106320. – 16 p. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106320.

4. **Adeola, A.O.** Microwave-assisted synthesis of carbon-based nanomaterials from biobased resources for water

treatment applications: emerging trends and prospects / A.O. Adeola, M.P. Duarte, R. Naccache // Frontiers in Carbon. – 2023. – V. 2. – Art. № 1220021. – 29 p. DOI: 10.3389/frcrb.2023.1220021.
5. **Mugadza, K.** Synthesis of Carbon Nanomaterials from Biomass Utilizing Ionic Liquids for Potential Application in Solar Energy Conversion and Storage / K. Mugadza, A. Stark, P.G. Ndungu, V.O. Nyamori // Materials. – 2020. – V. 13. – Art. № 3945. – 26 p. DOI: 10.3390/ma13183945.
6. **Дейнеко, И.П.** Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И.П. Дейнеко // Лесной журнал. – 2004. – № 4. – С. 97-111.
7. **Morgan Jr., H.M.** A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals / H.M. Morgan Jr., Q. Bu, J. Liang et al. // Bioresource Technology. – 2017. – V. 230. – P. 112-121. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.01.059.
8. **Wang, Z.** State-of-the-Art on the Production and Application of Carbon Nanomaterials from Biomass / Z. Wang, D. Shen, C. Wu, S. Gu // Green Chemistry. – 2018. – V. 20. – I. 22. – P. 5031-5057. DOI: 10.1039/c8gc01748d.
9. **Omoriyekomwan, J.E.** Mechanistic study on direct synthesis of carbon nanotubes from cellulose by means of microwave pyrolysis / J.E. Omoriyekomwan, A. Tahmasebi, J. Zhang, J. Yu // Energy Conversion and Management. – 2019. – V. 192. – P. 88-99. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.04.042.
10. **Omoriyekomwan, J.E.** A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass / J.E. Omoriyekomwan, A. Tahmasebi, J. Dou et al. // Fuel Processing Technology. – 2021. – V. 214. – Art. № 106686. – 22 p. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106686.
11. **Omoriyekomwan, J.E.** Formation of hollow carbon nanofibers on bio-char during microwave pyrolysis of palm kernel shell / J.E. Omoriyekomwan, A. Tahmasebi, J. Zhang, J. Yu // Energy Conversion and Management. – 2017. – V. 148. – P. 583-592. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.022.
12. **Cruz-Silva, E.** Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes / E. Cruz-Silva, D.A. Cullen, L. Gu et al. // ACS Nano. – 2008. – V. 2. – № 3. – P. 441-448. DOI: 10.1021/nn700330w.

References:

1. Zhang X., Rajagopalan K., Lei H. et al. An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation, *Sustainable Energy and Fuels,* 2017, vol. 1, issue 8, pp. 1664-1699. DOI: 10.1039/c7se00254h.
2. Baghel P., Sakhiya A.K., Kaushal P. Ultrafast growth of carbon nanotubes using microwave irradiation: characterization and its potential applications, *Heliyon,* 2022, vol. 8, issue 10, art. no. e10943, 20 p. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10943.
3. Ge L., Zuo M., Wang Y. et al. A review of comprehensive utilization of biomass to synthesize carbon nanotubes: From chemical vapor deposition to microwave pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 2024, vol. 177, art. no. 106320, 16 p. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106320.
4. Adeola A.O., Duarte M.P., Naccache R. Microwave-assisted synthesis of carbon-based nanomaterials from biobased resources for water treatment applications: emerging trends and prospects, *Frontiers in Carbon,* 2023, vol. 2, art. no. 1220021, 29 p. DOI: 10.3389/frcrb.2023.1220021.
5. Mugadza K., Stark A., Ndungu P.G., Nyamori V.O. Synthesis of Carbon Nanomaterials from Biomass Utilizing Ionic Liquids for Potential Application in Solar Energy Conversion and Storage, *Materials,* 2020, vol. 13, art. no. 3945, 26 p. DOI: 10.3390/ma13183945.
6. Dejneko I.P. Khimicheskie prevrashcheniya tsellyulozy pri pirolize [Chemical transformations of cellulose under pyrolysis], *Lesnoy Zhurnal [Russian Forestry Journal],* 2004, no. 4, pp. 97-111. (In Russian).
7. Morgan Jr. H.M., Bu Q., Liang J. et al. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals, *Bioresource Technology,* 2017, vol. 230, pp. 112-121. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.01.059.
8. Wang Z., Shen D., Wu C., Gu S. State-of-the-Art on the Production and Application of Carbon Nanomaterials from Biomass, *Green Chemistry,* 2018, vol. 20, issue 22, pp. 5031-5057. DOI: 10.1039/c8gc01748d.
9. Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Zhang J., Yu J. Mechanistic study on direct synthesis of carbon nanotubes from cellulose by means of microwave pyrolysis, *Energy Conversion and Management,* 2019, vol. 192, pp. 88-99. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.04.042.
10. Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J. et al. A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass, *Fuel Processing Technology,* 2021, vol. 214, art. no. 106686, 22 p. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106686.
11. Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Zhang J., Yu J. Formation of hollow carbon nanofibers on bio-char during microwave pyrolysis of palm kernel shell, *Energy Conversion and Management,* 2017, vol. 148, pp. 583-592. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.022.

12. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L. et al. Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes, *ACS Nano,* 2008, vol. 2, no. 3, pp. 441-448. DOI: 10.1021/nn700330w.

Original paper

Studying catalytic synthesis of carbon nanostructures during microwave-assisted pyrolysis of cellulose

A.N. Zaritovskii[1], E.N. Kotenko[1], S.V. Grishchuk[1], V.A. Glazunova[1,2], G.K. Volkova[1,2]
[1]*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Russia*
[2]*Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.864

Abstract: One of the ways to develop methods for effective and economical synthesis of carbon nanostructures from the plant raw materials is to use the energy of the microwave electromagnetic field for pyrolytic transformations of biomass. Combining microwave irradiation and pyrolysis process is a new solution with several advantages that increase the efficiency of the biomass processing and determine the prospects of the microwave pyrolysis in obtaining carbon nanoproducts. In this work, the conditions for catalytic synthesis of carbon nanotubes through the microwave pyrolysis of cellulose, a major component of biomass, were studied. The objective of the present investigation is to evaluate the effect of a binary nickel-iron catalyst supported on a carbon substrate on synthesis of carbon nanostructures. This process involves the use of organic additives, such as glucose and thiourea, which are intended to prevent oxidative reactions in the system and maintain the activity of the catalyst. Experiments were carried out by treating the mixture of reagents with the microwave radiation with a frequency of 2450 MHz and a power of 1000 W for 10-12 minutes. The synthesis samples were characterized by X-ray phase analysis and transmission electron microscopy. In all experiments, the formation of multi-walled carbon nanotubes and few-layer graphene particles was observed. It was experimentally found that the used catalyst showed great activity in the microwave synthesis of carbon nanotubes in the presence of glucose.

Keywords: carbon nanotubes, cellulose, microwave pyrolysis, nickel-iron catalyst, glucose, thiourea.

Заритовский Александр Николаевич – к.х.н., старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
Котенко Елена Николаевна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
Грищук Светлана Владимировна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
Глазунова Валентина Александровна – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий, ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», инженер отдела супрамолекулярной химии ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
Волкова Галина Кузьминична – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий, ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», инженер отдела супрамолекулярной химии ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Aleksandr N. Zaritovskii – Ph. D., Senior Researcher, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Elena N. Kotenko – Junior Researcher, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Svetlana V. Grishchuk – Junior Researcher, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Valentina A. Glazunova – Researcher, Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering; Engineer, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Galina K. Volkova – Researcher, Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering; Engineer, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Поступила в редакцию/received: 10.06.2024; после рецензирования/revised: 12.07.2024; принята/accepted: 15.07.2024.

УДК 544.72 *Оригинальная статья*

Описание термодинамических параметров комплексообразования алканов и полиароматических углеводородов в рамках полуэмпирических методов

Е.С. Карташинская[1,2]

[1]*ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»*
283048, Россия, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70
[2]*ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»*
283001, Россия, Донецк, ул. Артема, 58
elenafomina-ne@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.873

Аннотация: В работе представлен сравнительный анализ квантово-химических полуэмпирических методов для проведения расчётов термодинамических параметров связывания алканов C_nH_{2n+2} (n=6–14) и полиароматических углеводородов короненового ряда как модельных структур графеновой поверхности. Рассмотрены два типа ориентирования молекул алканов в зависимости от взаимного расположения плоскости *C–C–C*-«зигзага» алканов и плоскости поверхности полиароматических углеводородов: параллельное и перпендикулярное. Выявлено, что параллельное расположение молекул алканов на поверхности короненов является более энергетически выгодным, чем перпендикулярное. Рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования и связывания алканов с полиароматическими углеводородами в методах PM3, RM1, PM6-DH2, PM6-D3H4, PM7. Показано, что первые два метода непригодны для описания возникающих межмолекулярных *C–H/π*-взаимодействий в системах алкан – полиароматические углеводороды, поскольку энергия Гиббса связывания, оцененная в них, имеет положительные значения, что не согласуется с имеющимися литературными данными. Среди более поздних методов PM6 и PM7 оптимальным является использование метода PM6 с коррекцией DH2 на дисперсионные взаимодействия и водородные связи. Значения энтальпий связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен, рассчитанные с помощью методов PM6-DH2 и PM6-D3H4, хорошо согласуются с экспериментальными данными по энтальпии адсорбции алканов на поверхности графита/графена, а также данными молекулярно-динамического моделирования. Однако, по энергии Гиббса связывания в рассмотренных комплексах алканов с параллельным и перпендикулярным ориентированием алканов на трициркумкоронене только метод PM6-DH2 дает значения, наилучшим образом согласующиеся с имеющимися данными по энергетической предпочтительности таких комплексов.

Ключевые слова: алканы, полиароматические углеводороды, адсорбция, энтальпия, абсолютная энтропия, энергия Гиббса связывания, C–H/π-взаимодействия, полуэмпирические методы.

1. Введение

Использование графита человечеством насчитывает уже несколько тысячелетий. Несмотря на столь солидный период этот минерал не перестает удивлять широтой возможного применения и модификации свойств. В частности, прорыв в этой области в начале XXI века совершили Гейм и Новоселов, открыв 2*D*-аналог графита – графен, материал с исключительными теплофизическими, электрическими, оптическими

© Е.С. Карташинская, 2024

свойствами [1]. С этой точки зрения графит можно рассматривать как совокупность параллельно упакованных графеновых слоев, связанных ван-дер-ваальсовыми силами. Совершенствование возможностей расслоения различного рода материалов со слоистой структурой на базе сил Ван-дер-Ваальса определило повышенный интерес к исследованию таких 2*D*-структур с точки зрения влияния поверхностных эффектов, особенно ярко проявляющихся в них [2, 3]. В частности, это выражается в формировании хорошо организованных адсорбционных слоев различных соединений, в том числе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и углеводородов на графеноподобных поверхностях [4].

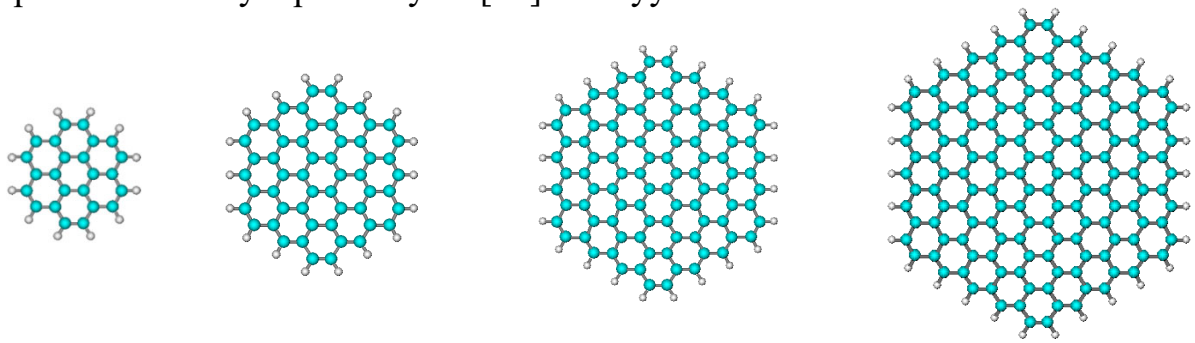
Структура адсорбционных слоев алканов и их производных на углеродсодержащих поверхностях экспериментально исследуется преимущественно в рамках сканирующей туннельной (СТМ) или атомно-силовой (АСМ) микроскопии [5-8]. Теоретические работы в этом направлении, как правило, выполнены с применением молекулярно-динамических методов [9], теории функционала плотности (ТФП) [10, 11], существенно реже – полуэмпирических квантово-химических методов [12]. При этом в качестве моделей графеноподобных поверхностей часто используются полиароматические углеводороды (ПАУ) различной размерности короненового ряда [13]. Использование полуэмпирических методов дает преимущества во времени расчетов довольно крупных систем по сравнению с другими теоретически более обоснованными методами. Как показали работы [13, 14], метод PM6-DH2 был успешно применен к описанию графеновых поверхностей с числом углеродных атомов чуть более одной тысячи, и вместе с этим характеризовался в тысячу раз меньшими временными затратами, по сравнению с расчетами в рамках ТФП с использованием гибридного функционала *ωB97X-D*. С другой стороны, применяемые полуэмпирические методы требуют валидации для выбранных систем, поскольку особенности их параметризации сказываются на получаемых результатах.

Фокус настоящей работы направлен на расчет термодинамических параметров связывания алканов (с длиной цепи $n = 6 - 14$ углеродных атомов) с ПАУ короненового ряда в рамках полуэмпирических методов PM3, RM1, PM6 с коррекциями DH2 и D3H4, а также PM7 с целью выявления среди них оптимального для дальнейшего адекватного описания пленкообразования алканов и их замещенных на поверхности графена.

2. Объект и метод исследования

Моделями графеновой плоскости в данной работе были выбраны следующие полиароматические углеводороды: коронен $C_{24}H_{12}$,

циркумкоронен $C_{54}H_{18}$, дициркумкоронен $C_{96}H_{24}$ и трициркумкоронен $C_{150}H_{30}$ (см. рис. 1). Ранее [15] при описании термодинамики адсорбции короткоцепочечных карбоновых кислот на поверхности графена в качестве модельных были использованы перечисленные выше структуры ПАУ за исключением трициркумкоронена. Было показано, что даже для короткоцепочечных карбоновых кислот использование коронена не является эффективным ввиду влияния краевых атомов водорода. Поэтому для алканов с более длинной углеродной цепью резонен выбор модельных ПАУ достаточного размера, чтобы нивелировать краевые эффекты взаимодействия концевых метильных фрагментов алканов с пограничными атомами ПАУ. В случае рассмотренных здесь алканов с длиной цепи до 14 атомов углерода в качестве углеродной поверхности был выбран трициркумкоронен. Расчеты комплексов алкан – ПАУ производились в приближении супермолекулы [16] в вакууме.



коронен $C_{24}H_{12}$ | циркумкоронен $C_{54}H_{18}$ | дициркумкоронен $C_{96}H_{24}$ | трициркумкоронен $C_{150}H_{30}$

Рис. 1. Структуры полиароматических углеводородов, используемых в качестве моделей графеновой поверхности.

Были рассмотрены два возможных варианта ориентирования алканов относительно молекулы трициркумкоронена в зависимости от положения плоскости «зигзага» $C-C-C$ цепей алканов: параллельное или перпендикулярное. При этом молекулы алканов находились в максимально вытянутой конформации согласно данным СТМ [5, 6]. Расчет термодинамических параметров связывания алкан – трициркумкоронен производился следующим образом. Энтальпия и энтропия связывания в комплексах рассчитывались по формулам: $\Delta H_T^{bind} = \Delta_f H^0_{(T,complex)} - \Delta_f H^0_{(T,PAH)} - \Delta_f H^0_{(T,H)}$, $\Delta S_T^{bind} = S^0_{(T,complex)} - S^0_{(T,PAH)} - S^0_{(T,H)}$, где $\Delta_f H^0_{(T,complex)}$ и $S^0_{(T,complex)}$ – энтальпия и абсолютная энтропия образования межмолекулярного комплекса при температуре T, $\Delta_f H^0_{(T,PAH)}$, $S^0_{(T,PAH)}$ и $\Delta_f H^0_{(T,H)}$ и $S^0_{(T,H)}$ – энтальпии и абсолютные энтропии образования полиароматического углеводорода и алкана при той же температуре T.

Свободную энергию связывания рассчитывали как $\Delta G_T^{bind} = \Delta H_T^{bind} - T\Delta S_T^{bind}$. В дальнейшем массив расчетных данных для комплексов трициркумкоронена и гомологического ряда алканов ($n = 6 – 14$) позволяет оценить вклад реализуемых в них $C – H / \pi$-взаимодействий в величины рассматриваемых термодинамических параметров.

Все расчеты были проведены в программном комплексе MOPAC2016 [17] с применением полуэмпирических методов PM3, RM1, PM6-DH2, PM6-D3H4, PM7. Оптимизация геометрических структур молекул алканов, ПАУ и их комплексов контролировалась значением конечной нормы градиента $GNORM = 0,01$, как это было сделано в работе [15]. Для полученных оптимизированных структур комплексов были рассчитаны термодинамические параметры их образования и ассоциации, в том числе и энергия Гиббса связывания, величина которой является критериальной для суждения о стабильности образующегося комплекса.

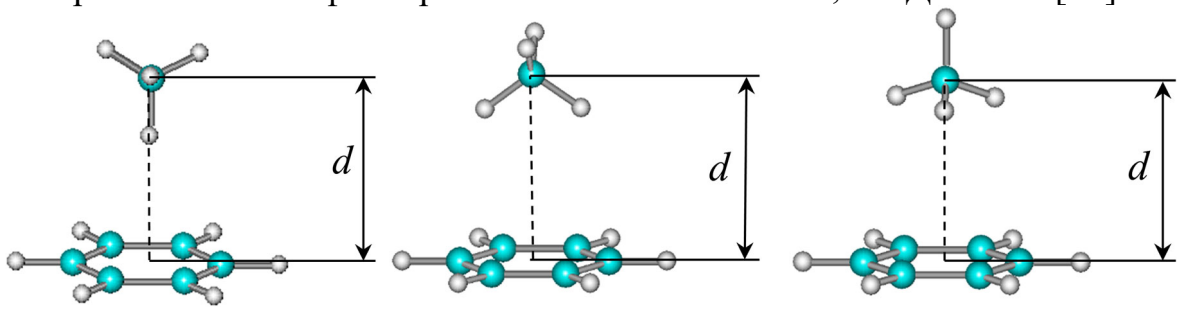
3. Результаты и обсуждение

Первым этапом данной работы было проведение оценки термодинамических параметров комплексообразования в системах метан – бензол, а лишь затем метан – ПАУ. Рассмотрение простейшей системы метан – бензол дает возможность оценить энергетику $C – H / \pi$-взаимодействий в рамках ряда полуэмпирических методов и сравнить полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными и данными теоретических моделирований, поскольку такие системы хорошо изучены.

Для системы метан – бензол в литературе описано немалое количество возможных структур комплексов [18]. Настоящая работа ограничивается лишь тремя из них, которые отличаются наибольшей энергетической предпочтительностью и впоследствии две из них реализуются при адсорбции молекул алканов на графеноподобных поверхностях. Геометрические структуры этих комплексов приведены на рис. 2, а рассчитанные величины энтальпии, энтропии и энергии Гиббса связывания для них – в Таблице 1. Прочерки в ячейках данной таблицы означают, что комплексы, отвечающие структурам соответствующих моделей на рис. 2, не были получены в результате процесса оптимизации.

Из приведенных данных видно, что два первых полуэмпирических метода PM3 и RM1 дают явно выбивающиеся из общей картины результаты. Так, образование всех трех комплексов дает крайне малый тепловой эффект в этих методах, в отличие от более поздних PM6-DH2, PM6-D3H4, PM7. Хотя для всех рассмотренных методов кроме PM6-D3H4 по критерию ΔH_T^{bind} предпочтительность образования комплексов

метан – бензол возрастает в ряду модель 1 > модель 2 > модель 3, что согласуется с литературными данными [19]. Следует так же отметить, что среди используемых полуэмпирических методов лишь метод PM6-D3H4 дает заниженные значения величины энтальпии образования метана (и других углеводородов гомологического ряда алканов). Так, теплота образования бензола находилась в пределах $\Delta_f H^0_{298}(C_6H_6) = 96,04 - 98,73$ кДж/моль (82,60 кДж/моль – экспериментально оцененное значение [20]), а теплота образования метана $\Delta_f H^0_{298}(CH_4) = -(51,23 - 60,27)$ кДж/моль за исключением величины – 7,58 кДж/моль, оцененной в методе PM6-D3H4, что явно не согласуется с экспериментально зафиксированным значением: –74,60 кДж/моль [20].



Модель 1 Модель 2 Модель 3

Рис. 2. Структуры комплексов метан – бензол.

Как правило, в большинстве работ энергию связывания того или иного комплекса вычисляют как разность полной энергии комплекса и суммы полных энергий входящих в него соединений (см., например, [21]). В литературе кроме этого имеются данные по энергии диссоциации интересующих комплексов. Полученные таким образом значения можно интерпретировать как изменение внутренней энергии системы при образовании или распаде комплекса. Для сравнения этих значений с полученными в данной работе следует учесть слагаемое RT к величине изменения внутренней энергии. Так, в работе [22] энтальпия одного $C-H/\pi$-взаимодействия составила –9 кДж/моль, а в других работах [23-25] энтальпию диссоциации такой связи можно оценить на уровне 1,9-5,5 кДж/моль, что вполне согласуется с энтальпией связывания рассмотренных здесь комплексов в методах PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7.

Экспериментально энергия диссоциации комплекса метан – бензол была зафиксирована в пределах 4,3-4,7 кДж/моль [26]. При этом основной вклад в энергетику таких взаимодействий вносит энергия электронной корреляции [27], где вклад этой энергии достигал 50% для комплексов циркумкоронена с различными ионными жидкостями. Это обуславливает необходимость использовать полуэмпирические методы, содержащие коррекционные поправки для учета дисперсионных взаимодействий, что

явно подтверждается полученными величинами ΔH_{298}^{bind} для спектра примененных полуэмпирических методов.

Таблица 1. Расчетные значения термодинамических параметров связывания в комплексах метан – бензол и метан – ПАУ в рамках полуэмпирических методов.

Система	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль					ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·К)				
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7
Модель 1										
$C_6H_6 - CH_4$	-0,82	-0,36	-6,49	-6,43	-7,64	-57,67	-52,64	-73,93	-42,55	-53,32
$C_{24}H_{12} - CH_4$	-0,57	0,08	-10,17	-9,54	-14,38	-51,13	-10,18	-38,57	-41,05	-60,45
$C_{54}H_{18} - CH_4$	-0,28	0,11	-10,84	-	-15,51	-40,97	-45,14	-28,84	-	-17,75
$C_{96}H_{24} - CH_4$	-0,28	0,07	-11,58	-10,99	-18,28	-21,98	-56,92	-15,63	-25,22	-32,68
$C_{150}H_{30} - CH_4$	-0,22	0,13	-	-10,48	-18,43	-28,58	-48,83	-	-46,41	-30,81
Модель 2										
$C_6H_6 - CH_4$	-0,07	-0,03	-6,43	-6,94	-	7,53	2,84	-59,72	-58,27	-
$C_{24}H_{12} - CH_4$	-0,06	0,34	-11,41	-11,60	-15,82	1,56	-0,43	-40,19	-32,54	-60,54
$C_{54}H_{18} - CH_4$	-0,07	0,36	-	-12,39	-15,30	3,80	-4,21	-	-11,21	-13,42
$C_{96}H_{24} - CH_4$	-0,10	-0,12	-	-	-18,88	-2,80	5,97	-	-	-20,66
$C_{150}H_{30} - CH_4$	-	0,05	-12,69	-12,69	-19,07	-	26,09	-18,69	-8,78	-9,63
Модель 3										
$C_6H_6 - CH_4$	-0,05	0,00	-6,26	-6,93	-6,14	7,29	0,14	-75,42	-28,25	-82,03
$C_{24}H_{12} - CH_4$	-0,06	0,24	-12,02	-12,54	-15,74	-4,83	-8,32	-44,06	-15,29	-21,49
$C_{54}H_{18} - CH_4$	0,28	-0,12	-13,04	-13,37	-15,66	-21,02	-18,18	-59,83	-30,05	-5,98
$C_{96}H_{24} - CH_4$	0,08	1,05	-13,50	-13,82	-18,88	-16,34	-11,78	-59,85	-21,68	-4,50
$C_{150}H_{30} - CH_4$	-0,14	-0,13	-13,40	-	-19,20	-33,29	-30,92	-58,66	-	-17,21

Система	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль					ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль				
	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7
Модель 1						Модель 2				
$C_6H_6 - CH_4$	16,37	15,32	15,55	6,25	8,25	-2,31	-0,88	11,36	10,42	-
$C_{24}H_{12} - CH_4$	14,67	3,12	1,32	2,69	3,63	-0,53	0,47	0,57	-1,90	2,22
$C_{54}H_{18} - CH_4$	11,93	13,56	-2,24	-	-10,22	-1,20	1,62	-	-9,05	-11,30
$C_{96}H_{24} - CH_4$	6,27	17,03	-6,92	-3,47	-8,54	0,74	-1,90	-	-	-12,73
$C_{150}H_{30} - CH_4$	8,30	14,68	-	3,35	-9,25	-10,07	-7,72	-18,38	-10,07	-16,20
Модель 3										
$C_6H_6 - CH_4$	-2,22	-0,04	16,22	1,49	18,30					
$C_{24}H_{12} - CH_4$	1,38	2,72	1,11	-7,98	-9,34					
$C_{54}H_{18} - CH_4$	6,54	5,30	4,79	-4,42	-13,87					
$C_{96}H_{24} - CH_4$	4,95	4,56	4,34	-7,36	-17,54					
$C_{150}H_{30} - CH_4$	9,78	9,09	4,08	-	-14,08					

Касательно энтропии связывания в комплексах метан – бензол полученные расчетные значения не позволяют сделать столь однозначных обобщений, как в случае энтальпии комплексообразования. Тем не менее,

можно видеть, что в случае методов без коррекции дисперсионных взаимодействий $\Delta S_{298}^{bind} > 0$ для моделей 2 и 3. Это не согласуется с тенденцией к уменьшению энтропии при упорядочивании в системе. В случае же модели 1 $\Delta S_{298}^{bind} < 0$ для всех рассмотренных полуэмпирических методов с некоторым выпадением из общего ряда значений, оцененных в методе PM6 с поправками DH2 и D3H4.

Таблица 2. Расчетные величины расстояний $d\left(C\cdots C_6H_6\right)$ и $d(C\cdots$ ПАУ) в рамках полуэмпирических методов.

Система	PM3	RM1	PM6-DH2	PM6-D3H4	PM7	Эксп.
Модель 1						
$C_6H_6 - CH_4$	3,70	3,67	3,55	3,64	3,62	3,8 [19]
$C_{24}H_{12} - CH_4$	3,87	4,46	3,48	3,52	3,47	3,03–3,45* [28]
$C_{54}H_{18} - CH_4$	3,82	3,72	3,49	-	3,58	
$C_{96}H_{24} - CH_4$	3,77	3,69	3,40	3,55	3,47	
$C_{150}H_{30} - CH_4$	3,8	3,71	-	3,51	3,50	
Модель 2						
$C_6H_6 - CH_4$	3,50	5,23	3,46	3,50	-	3,6 [19]
$C_{24}H_{12} - CH_4$	4,32	4,19	3,33	3,36	3,32	3,03–3,45* [28]
$C_{54}H_{18} - CH_4$	4,42	4,22	-	3,39	3,43	
$C_{96}H_{24} - CH_4$	4,41	5,22	-	-	3,41	
$C_{150}H_{30} - CH_4$	4,94	4,45	3,31	3,41	3,42	
Модель 3						
$C_6H_6 - CH_4$	3,21	5,19	3,43	3,45	3,83	3,6 [19]
$C_{24}H_{12} - CH_4$	4,52	4,48	3,27	3,27	3,26	3,03–3,45* [28]
$C_{54}H_{18} - CH_4$	4,09	5,04	3,28	3,26	3,41	
$C_{96}H_{24} - CH_4$	4,25	3,78	3,25	3,27	3,24	
$C_{150}H_{30} - CH_4$	5,00	5,00	3,28	-	3,32	

* экспериментальные величины расстояний в комплексах относятся к системе метан – графит.

Различия в оценках значений энтальпии и энтропии связывания в комплексах явились решающими при расчете энергии Гиббса связывания в них при использовании различных полуэмпирических методов. Так, $\Delta G_{298}^{bind} < 0$ для методов PM3 и RM1 в случае моделей комплексов 2 и 3, в то время как для остальных случаев все рассмотренные комплексы являются нестойкими ввиду положительности значений энергии Гиббса их связывания. Отсутствие экспериментальных или расчетных данных в

литературе касательно энтропии связывания или диссоциации рассмотренных комплексов делает невозможным сравнение полученных значений ΔG_{298}^{bind} для однозначной рекомендации того или иного полуэмпирического метода для дальнейших расчетов связывания алканов с полиароматическими углеводородами. Тем не менее, на основе анализа термодинамических параметров связывания в комплексах метан – бензол можно рекомендовать методы PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7 для последующих вычислений.

Следует также отметить, что расстояния между атомом углерода метана и центром бензольного кольца $d\left(C\cdots C_6H_6\right)$ в оптимизированных структурах рассматриваемых комплексов хорошо согласуются с экспериментальными данными Tsuzuki и соавт. [19] (см. Таблицу 2). Исключение составляют только модели 2 и 3, оптимизированные в рамках метода RM1, что еще раз говорит не в пользу применимости этого метода к подобного рода системам.

Аналогичные рассмотренным комплексам метан – бензол были построены комплексы метана с короненом, циркум-, дициркум- и трициркумкороненом, где молекула метана была расположена над центральным кольцом ПАУ. Межатомное расстояние в этих комплексах, оцененное в рамках методов PM6 и PM7, отлично согласуется с расчетными [13] и экспериментальными значениями [28] (см. Таблицу 2), чего нельзя сказать о двух более ранних методах PM3 и RM1, которые дают завышенные величины расстояний $d(C\cdots\text{ПАУ})$.

По энтальпии связывания комплексы метана с циркумкороненами практически изоэнергетичны (см. Таблицу 1). Значения энтальпии связывания во всех этих комплексах, оцененных в методе PM6 с коррекциями DH2 и D3H4, хорошо согласуются со значением энергии адсорбции метана на циркумкоронене, рассчитанной в работе [13] на уровне –13,0 кДж/моль (–10,5 кДж/моль в пересчете на энтальпию адсорбции), и экспериментально оцененной для графита в работе [28] на уровне –12,2 кДж/моль (–9,7 кДж/моль для энтальпии адсорбции). По этому критерию метод PM7 дает завышенные (по абсолютной величине) значения теплот связывания для всех рассмотренных комплексов.

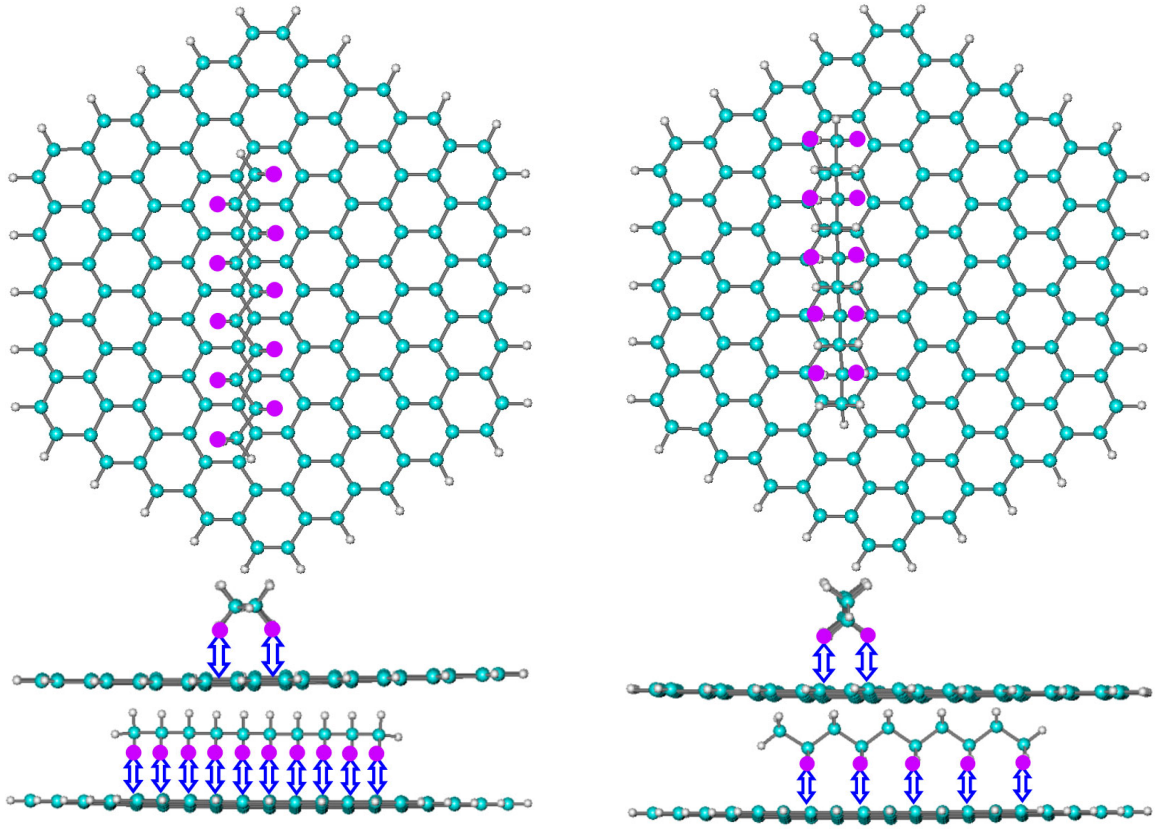
Изоэнергетичность связывания в рассматриваемых комплексах менее выражена для энтропии и в точности соблюдается лишь для моделей 3 в методе PM6-DH2, а также частично для моделей 1 в методах PM3, RM1 и PM7 по мере увеличения плоскости ПАУ. По энергии Гиббса связывания можно видеть, что только значения, полученные в методах PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7, имеют тенденцию к сглаживанию различий по мере роста площади рассматриваемого ПАУ. Такая картина наиболее ярко

проявляется для значений ΔG_{298}^{bind} в методе PM6-DH2 для модели 3. Это согласуется с данными в работе [29]: с увеличением плоскости ПАУ влияние концевых атомов сказывается все меньше на величинах термодинамических параметров связывания малых молекул, находящихся в центре ПАУ.

Проведенный анализ термодинамических параметров связывания в комплексах метан – ПАУ дает основания сделать следующие рекомендации. Для дальнейшего моделирования молекулярной адсорбции алканов на графеноподобных поверхностях следует выбирать ПАУ, который по площади на два круга ароматических колец больше, чем соразмерный ему алкан. В противном случае получаемые комплексы будут нуждаться в неоднократных процедурах оптимизации. В этой связи для последующих расчетов термодинамических параметров адсорбции алканов на графеноподобной поверхности был выбран трициркумкоронен, латеральные размеры которого наилучшим образом согласуются с длиной алканов вплоть до декана. Комплексы с более длинными алканами $C_{11} - C_{14}$ подвергались большему числу оптимизационных процедур для последующего расчета термодинамических параметров их образования.

При построении комплексов алканов с трициркумкороненом, как модельной поверхности графена/графита, были рассмотрены две возможные ориентации молекул алканов на плоскости ПАУ. Согласно Grozek [30] молекулы алканов на графитовой поверхности находятся в максимально вытянутой конформации, что подтверждается многочисленными фотографиями их слоев, полученными с использованием СТМ [7]. При этом в зависимости от ориентации $C-C-C$-плоскости алканов относительно плоскости графита возможно так называемое параллельное или перпендикулярное расположение алкана на поверхности [6]. Эти модели представлены на рис. 3.

Необходимо заметить, что длина $C-C-C$-«зигзага» алканов составляет 2,54 Å, в то время как длина стороны решетки графита/графена составляет 2,46 Å. Это приводит к смещению атомов углерода алканов относительно атомов углерода трициркумкоронена таким образом, что атомы водорода каждой метильной и метиленовой группы алканов находятся практически над центром соответствующих бензольных колец ПАУ, приводя к образованию $C-H/\pi$-взаимодействий. Такое положение алканов на поверхности ПАУ характерно для параллельного ориентирования. В случае же перпендикулярного ориентирования алкана $C-H/\pi$-взаимодействия реализуются между двумя атомами водорода каждого второго метиленового или метильного фрагмента в цепи (см. рис. 3).



а б

Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов декан – трициркумкоронен в методе PM6-DH2, а – параллельное ориентирование, б – перпендикулярное ориентирование (синими стрелками обозначены $C-H/\pi$-взаимодействия, сиреневыми точками обозначены атомы водорода метильных и метиленовых фрагментов углеводорода, участвующие в образовании $C-H/\pi$-взаимодействий).

Расстояние от атомов водорода алканов до ближайших атомов углерода бензольного кольца, между которыми реализуется $C-H/\pi$-взаимодействие, находилось в пределах $d(C-H\cdots C)=$ 2,80 – 3,04 Å для параллельного и 2,74–3,10 Å для перпендикулярного ориентирования соответственно. А расстояние между атомами углерода скелета алканов до ближайших атомов углерода бензольного кольца составило $d(C\cdots C)=$ 3,49 – 3,96 Å для параллельного и 3,43 – 3,74 Å для перпендикулярного ориентирования соответственно, что вполне согласуется с приведенными ранее значениями расстояний в комплексах 1 и 2 метан – бензол.

Для обоих типов ориентирования алканов на плоскости трициркумкоронена были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования и ассоциации комплексов. Соответствующие термодинамические параметры приведены в Таблице 3. Как можно видеть, энтальпии и энергии Гиббса связывания алканов с трициркумкороненом,

оцененные в методах PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7 имеют отрицательные значения, что говорит о стабильности получаемых комплексов, в то время как в более ранних методах PM3 и RM1 величины ΔH_{298}^{bind} и ΔG_{298}^{bind} имеют положительные значения, что противоречит имеющимся в литературе экспериментальным и расчетным данным. Полученные результаты указывают на необходимость учета коррекционной поправки для дисперсионных взаимодействий и водородной связи в случае описания $C-H/\pi$-взаимодействий.

Таблица 3. Термодинамические параметры связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен в рамках полуэмпирических методов.

Алкан – $C_{150}H_{30}$	PM3		RM1		PM6-DH2		PM6-D3H4		PM7	
	||	⊥	||	⊥	||	⊥	||	⊥	||	⊥
ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль										
C_6H_{14}	10,57	7,41	-0,46	-0,44	-52,64	-43,45	-51,75	-44,32	-82,32	-70,91
C_7H_{16}	11,56	10,25	5,85	-0,54	-60,57	-52,24	-59,58	-53,09	-94,59	-83,13
C_8H_{18}	12,33	10,08	-0,59	-0,57	-68,52	-56,43	-67,39	-57,42	-106,64	-91,37
C_9H_{20}	13,34	9,37	-0,65	-0,60	-76,45	-60,52	-75,17	-61,69	-118,62	-99,55
$C_{10}H_{22}$	14,52	11,64	9,07	-0,70	-84,24	-69,32	-82,92	-70,77	-130,17	-111,18
$C_{11}H_{24}$	15,78	14,98	-0,76	-0,79	-92,01	-78,03	-90,58	-79,53	-141,70	-122,74
$C_{12}H_{26}$	17,67	14,90	10,77	-0,83	-99,34	-81,81	-97,79	-83,55	-152,83	-128,97
$C_{13}H_{28}$	19,69	15,38	-0,86	-0,87	-106,64	-85,53	-104,92	-87,46	-163,95	-137,69
$C_{14}H_{30}$	22,27	17,12	11,19	-0,93	-113,06	-92,94	-112,08	-95,72	-173,42	-147,49
ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль										
C_6H_{14}	42,83	29,33	-0,39	0,92	-10,76	-9,07	-18,58	-19,45	-44,61	-41,27
C_7H_{16}	46,34	42,31	24,04	0,02	-15,93	-14,64	-25,64	-25,95	-53,24	-49,81
C_8H_{18}	45,03	42,25	-1,64	1,67	-20,52	-17,39	-28,67	-28,45	-63,03	-58,50
C_9H_{20}	49,28	38,81	12,34	4,39	-22,56	-18,53	-33,71	-32,71	-65,71	-59,43
$C_{10}H_{22}$	53,01	46,04	28,90	3,63	-29,53	-25,90	-36,16	-34,42	-78,39	-72,13
$C_{11}H_{24}$	63,65	55,22	28,55	11,80	-27,67	-25,94	-39,64	-39,67	-84,01	-79,06
$C_{12}H_{26}$	60,54	52,82	38,91	4,97	-31,31	-27,09	-46,65	-43,74	-98,61	-95,47
$C_{13}H_{28}$	67,32	55,96	18,03	14,20	-33,01	-26,99	-50,80	-39,48	-106,52	-97,16
$C_{14}H_{30}$	75,12	62,28	37,10	7,31	-40,19	-34,25	-60,30	-58,49	-114,55	-107,56

* значки || и ⊥ обозначают параллельное и перпендикулярное ориентирование молекул алканов в комплексах соответственно.

Ряд результатов прямого расчета дает возможность построить корреляционные зависимости термодинамических параметров связывания в комплексах алкан – ПАУ от числа реализуемых в них $C-H/\pi$-взаимодействий (K_π). Эти зависимости имеют линейный вид $\Delta A_{298}^{bind} = a \cdot K_\pi + b$, где ΔA_{298}^{bind} обозначает интересующий термодинамический

параметр связывания, a – вклад одного $C-H/\pi$-взаимодействия, b – свободный член. Величины регрессионных коэффициентов в этих зависимостях, а также стандартное отклонение (*S*), объем выборки (*N*) и коэффициенты соответствующих корреляций (*R*) приведены в Таблице 4 для методов PM6-DH2, PM6-D3H4 и PM7. Из этих данных можно видеть, что наилучшим образом результаты прямого расчета удовлетворяют линейной зависимости от K_π в методе PM6 с обоими коррекционными поправками, среди которых несколько хуже – с D3H4.

Таблица 4. Значения регрессионных параметров в корреляционных зависимостях вида $\Delta A_{298}^{bind} = a \cdot K_\pi + b$ (объем выборки $N = 9$)

Метод	Характеристики	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	*S*	*R*
Параллельное ориентирование					
PM6-DH2	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль	-7,62±0,08	-7,54±0,83	0,62	0,9996
	ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·K)	-14,62±0,94	-48,42±9,73	7,30	0,9858
	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль	-3,26±0,27	6,89±2,80	2,10	0,9767
PM6-D3H4	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль	-7,56±0,06	-6,87±0,58	0,44	0,9998
	ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·K)	-9,47±1,05	-55,17±10,80	8,10	0,9599
	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль	-4,74±0,27	9,57±2,78	2,08	0,9889
PM7	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль	-11,47±0,13	-14,70±1,34	1,01	0,9996
	ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·K)	-8,88±1,32	-81,01±13,64	10,23	0,9306
	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль	-8,82±0,32	9,44±3,32	2,49	0,9954
Перпендикулярное ориентирование					
PM6-DH2	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль	-6,10±0,23	-7,91±2,35	1,77	0,9951
	ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·K)	-11,27±0,84	-44,10±8,73	6,54	0,9809
	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль	-2,74±0,29	5,23±2,96	2,22	0,9639
PM6-D3H4	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль	-6,47±0,42	-5,70±4,32	3,14	0,9856
	ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·K)	-7,87±2,05	-37,00±21,08	15,30	0,8241
	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль	-4,12±0,56	5,33±5,72	4,15	0,9420
PM7	ΔH_{298}^{bind}, кДж/моль	-9,59±0,80	-14,43±8,25	6,00	0,9765
	ΔS_{298}^{bind}, Дж/(моль·K)	-3,83±1,72	-85,69±17,77	12,90	0,6433
	ΔG_{298}^{bind}, кДж/моль	-8,45±0,82	11,10±8,42	6,12	0,9688

Следует отметить, что вклады одного $C-H/\pi$-взаимодействия в термодинамические параметры связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен отличаются для параллельно и перпендикулярно ориентированных алканов, хотя и не столь существенно. Проанализируем

результаты, полученные в методе PM6-DH2. Так, например, разница во вкладах в энтальпию связывания составляет 1,52 кДж/моль на одно $C-H/\pi$-взаимодействие в пользу параллельной ориентации алкана на поверхности ПАУ. Полученное расчетное значение вполне согласуется с данными [31], где разница энергий адсорбции составила 1,7 кДж/моль на одну CH_2-группу. В работе [22] энтальпийный вклад одного $C-H/\pi$-взаимодействия составил 9 кДж/моль. В работе [32] Gobbo и соавторы оценили энтальпию адсорбции алканов на следующем уровне: для C_4H_{10} –27 кДж/моль, для C_8H_{18} –51 кДж/моль, для $C_{16}H_{34}$ –108 кДж/моль, для $C_{22}H_{46}$ –151 кДж/моль. Рассчитанные здесь значения энтальпий связывания в комплексах алкан – трициркумкоронен с перпендикулярным ориентированием алканов по корреляционным зависимостям составили: для C_4H_{10} –32 кДж/моль, для C_6H_{14} –44 кДж/моль, для C_8H_{18} –57 кДж/моль, для $C_{16}H_{34}$ –106 кДж/моль, для $C_{22}H_{46}$ –142 кДж/моль и хорошо согласуются с этими значениями, а также экспериментальными данными [33]: –54 кДж/моль для C_6H_{14}, –114 кДж/моль для $C_{16}H_{34}$, –150 кДж/моль для $C_{22}H_{46}$.

В случае энергии Гиббса связывания разница во вкладах одного $C-H/\pi$-взаимодействия в методе PM6-DH2 составляет всего 0,52 кДж/моль в пользу параллельной ориентации алкана над трициркумкороненом. Для методов PM6-D3H4 и PM7 эта разница составила 0,62 и 0,37 кДж/моль соответственно. Однако, несмотря на столь небольшую разницу для одного $C-H/\pi$-взаимодействия, при адсорбции более длинноцепочечных алканов суммарный вклад может оказаться более существенным. Так, например, при теоретическом описании адсорбционных слоев $C_{35}H_{72}$ на поверхности графита [34] было получено, что параллельное ориентирование единичной молекулы алкана на 8 ккал/моль (33,5 кДж/моль) выгоднее, чем перпендикулярное. Используя корреляционные зависимости ΔG_{298}^{bind}, эта разница для расчетных данных в методе PM6-DH2 составляет 35,8 кДж/моль, для методов PM6-D3H4 и PM7 – 29,6 и 40,0 кДж/моль соответственно в пользу параллельного ориентирования молекулы $C_{35}H_{72}$. Полученные расчетные значения подтверждают необходимость применения дисперсионно скорректированных методов для расчета систем, где реализуются $C-H/\pi$-взаимодействия.

4. Заключение

В настоящей работе проведен анализ применимости полуэмпирических квантово-химических методов при описании

термодинамических параметров адсорбции алканов на графеноподобных поверхностях. Моделью для таких расчетов послужили комплексы алканов $C_6 - C_{14}$ с полиароматическими углеводородами короненового ряда: короненом, циркумкороненом, ди- и трициркумкороненом. Рассмотрены комплексы метана с бензолом и ПАУ. Полученные результаты показали, что методы PM3 и RM1 не пригодны для описания подобного рода систем. Среди более поздних методов адекватные результаты показал метод PM6 с поправками на дисперсионные взаимодействия и водородную связь, причем поправка DH2 позволяет получить результаты, наиболее согласованные с экспериментальными данными и результатами расчетов более теоретически обоснованными методами.

Выявлена линейная зависимость термодинамических параметров связывания в комплексах алкан – ПАУ от числа межмолекулярных $C - H / \pi$-взаимодействий. Соответствующие вклады одного такого взаимодействия в энтальпию, энтропию и энергию Гиббса связывания составили –7,62 и –6,10 кДж/моль, –14,62 и –11,27 Дж/(моль·К) и –3,26 и –2,74 кДж/моль для параллельно и перпендикулярно ориентированных молекул алканов соответственно в методе PM6-DH2. Предпочтительность параллельного ориентирования алканов на графеноподобных поверхностях, полученная в результате квантово-химического расчета, хорошо согласуется с имеющимися литературными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Библиографический список:

1. **Novoselov, K.S.** Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. – 2005. – V. 102. – I. 30. – P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
2. **Pálinkás, A.** The composition and structure of the ubiquitous hydrocarbon contamination on van der Waals materials / A. Pálinkás, G. Kálvin, P. Vancsó et al. // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – I. 1. – Art. № 6770. – 10 p. DOI: 10.1038/s41467-022-34641-7.
3. **Arvelo, D.M.** Interfacial layering of hydrocarbons on pristine graphite surfaces immersed in water / D.M. Arvelo, M.R. Uhlig et al. // Nanoscale. – 2022. – V. 14. – I. 38. – P. 14178-14184. DOI: 10.1039/D2NR04161H.
4. **Piskorz, T.K.** Nucleation mechanisms of self-assembled physisorbed monolayers on graphite / T.K. Piskorz, C. Gobbo, S.J. Marrink et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – I. 28. – P. 17510-17520. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01234.
5. **McGonigal, G.C.** Imaging alkane layers at the liquid/graphene interface with the scanning tunneling microscopy / G.C. McGonigal, R.H. Bernhardt, D.J. Thomson // Applied Physics Letters. – 1990. – V. 57. – P. 28-30. DOI: 10.1063/1.104234.
6. **Couto, M.S.** Scanning tunneling microscopy studies on n-alkane molecules adsorbed on graphite / M.S. Couto, X.Y. Liu, H. Meekes, P. Bennema // Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – I. 1. – P. 627-629. DOI: 10.1063/1.355799.
7. **Gosvami, N.N.** Nanoscale trapping and squeeze-out of confined alkane / N.N. Gosvami, S.J. O'Shea // Langmuir. – 2015. – V. 31. – I. 47. – P. 12960-12967. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03133.

8. **Uhlig, M.R.** Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS_2 and WSe_2 in water / M.R. Uhlig, D. Martin-Jimenez, R. Garcia // Nature Communications. – 2019. – V. 10. – Art. № 2606. – 7 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10740-w.
9. **Wu, D.** Coarse-grained molecular simulation of self-assembly for nonionic surfactants on graphene nanostructures / D. Wu, X. Yang // Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – V. 116. – I. 39. – P. 12048-12056. DOI: 10.1021/jp3043939.
10. **Ilan, B.** Scanning tunneling microscopy images of alkane derivatives on graphite: role of electronic effects / B. Ilan, G.M. Florio, M.S. Hybertsen, B.J. Berne // Nano Letters. – 2008. – V. 8. – I. 10. – P. 3160-3165. DOI: 10.1021/nl8014186.
11. **Hinnemo, M.** On monolayer formation of pyrenebutyric acid on graphene / M. Hinnemo, J. Zhao, P. Ahlberg et al. // Langmuir. – 2017. – V. 33. – I. 15. – P. 3588-3593. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04237.
12. **McNamara, J.P.** The non-covalent functionalisation of carbon nanotubes studied by density functional and semi-empirical molecular orbital methods including dispersion corrections / J.P. McNamara, R. Sharma, M.A. Vincent et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – V. 10. – I. 1. – P. 128-135. DOI: 10.1039/B711498B.
13. **Gordeev, E.G.** Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge / E.G. Gordeev, M.V. Polynski, V.P. Ananikov // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15. – I. 43. – P. 18815-18821. DOI: 10.1039/c3cp53189a.
14. **Vincent, M.A.** Accurate prediction of adsorption energies on graphene, using a dispersion-corrected semiempirical method including solvation / M.A. Vincent, I.H. Hillier // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2014. – V. 54. – I. 8. – P. 2255-2260. DOI: 10.1021/ci5003729.
15. **Raksha, E.V.** Formation of carboxylic acid complexes with polyaromatic hydrocarbons of the coronene series. Quantum chemical modelling / E.V. Raksha, Yu.B. Vysotsky, E.S. Kartashynska, M.V. Savoskin // Journal of Physics Conference Series. – 2020. – V. 1658. – I. 1. – Art. № 012044. – 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012044.
16. **Wheatley, R.J.** Intermolecular potentials from supermolecule and monomer calculations / R.J. Wheatley, A.S. Tulegenov, E. Bichoutskaia // International Reviews in Physical Chemistry. – 2004. – V. 23. – I. 1. – P. 151-185. DOI: 10.1080/014423504200207772.
17. **Stewart, J.J.P.** MOPAC2016. Version:19.168W / J.J.P. Stewart. – Режим доступа: http://OpenMOPAC.net. – 20.07.2024.
18. **Ran, J.** Saturated hydrocarbon−benzene complexes: theoretical study of cooperative CH/π interactions / J. Ran, M.W. Wong // Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – V. 110. – I. 31. – P. 9702-9709. DOI: 10.1021/jp0555403.
19. **Tsuzuki, S.** The magnitude of the CH/π interaction between benzene and some model hydrocarbons / S. Tsuzuki, K. Honda, T. Ushimaru et al. // Journal of American Chemical Society. – 2000. – V. 122. – I. 15. – P. 3746-3753. DOI: 10.1021/ja993972j.
20. **Dean, J.** Lange's handbook of chemistry / J. Dean. – New York: McGraw-Hill, Inc., 1999. – 1291 p.
21. **Singla, P.** Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction / P. Singla, M. Riyaz, S. Singhal, N. Goel. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – I. 7 – P. 5597-5604. DOI: 10.1039/c5cp07078c.
22. **Suezawa, H.** Electronic substituent effect on intramolecular CH/π interaction as evidenced by NOE experiments / H. Suezawa, T. Hashimoto, K. Tsuchinaga et al. // Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 2000. – I. 6. – P. 1243-1249. DOI:10.1039/A909450D.
23. **Meyer, E.A.** Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. / E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diedrich // Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – V. 42. – I. 1. – P. 1210-1250. DOI: 10.1002/anie.200390319.
24. **Paytakov, G.** Toward selection of efficient density functionals for van der Waals molecular complexes: comparative study of C - H···π and N - H···π interaction. / G. Paytakov, T. Dinadayalane, J. Leszczynski // Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 119. – I. 7. – P. 1190-1200. DOI: 10.1021/jp511450u.
25. **Hughes, T.J.** Computational investigations of dispersion interactions between small molecules and graphene-like flakes / T.J. Hughes, R.A. Shaw, S.P. Russo // Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 124. – I. 46. – P. 9552-9561. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c06595.
26. **Shibasaki, K.** Magnitude of the CH/π interaction in the gas phase: experimental and theoretical determination of the accurate interaction energy in benzene−methane / K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki // Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – V. 110. – I. 13. – P. 4397-4404. DOI: 10.1021/jp0605909.

27. **Ruzanov, A.** Density functional theory study of ionic liquids adsorption on circumcoronene shaped graphene / A. Ruzanov, M. Lembinen, H. Ers et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – I. 5. – P. 2624-2631. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12156.
28. **Vidali, G.** Potentials of physical adsorption / G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim, M.W. Cole // Surface Science Reports. – 1991. – V. 12. – I. 4. – P. 133-181. DOI: 10.1016/0167-5729(91)90012-m.
29. **Pykal, M.** Modelling of graphene functionalization / M. Pykal, P. Jurecka, F. Karlicky, M. Otyepka // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – I. 9. – P. 6351-6372. DOI: 10.1039/c5cp03599f.
30. **Grozek, A.J.** Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces / A.J. Grozek. // Proceedings of the Royal Society of London A. – 1970. – V. 314. – I. 1519. – P. 473-498. DOI: 10.1098/rspa.1970.0019.
31. **Yin, S.** Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long-chain alkanes adsorbed on graphite surface / S. Yin, C. Wang, X. Qiu et al. // Surface and Interface Analysis. – 2001. – V. 32. – I. 1. – P. 248-252. DOI:10.1002/sia.1047.
32. **Gobbo, C.** MARTINI model for physisorption of organic molecules on graphite / C. Gobbo, I. Beurroies, D. de Ridder et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – I. 30. – P. 15623-15631. DOI: 10.1021/jp402615p.
33. **Isirikyan, A.** Absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. 1. Graphitized thermal blacks / A. Isirikyan, A.V. Kiselev // Journal of Physical Chemistry. – 1961. – V. 65. – I. 4. – P. 601-607. DOI: 10.1021/j100822a004.
34. **Faglioni, F.** Theoretical description of the images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite / F. Faglioni, C.L. Claypool, N.S. Lewis, W.A. Goddard // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101. – I. 31. – P. 5996-6020. DOI: 10.1021/jp9701808.

References:

1. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA,* 2005, vol. 102, issue 30, pp. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
2. Pálinkás A., Kálvin G., Vancsó P. et al. The composition and structure of the ubiquitous hydrocarbon contamination on van der Waals materials, *Nature Communications,* 2022, vol. 13, issue 1, art. no. 6770, 10 p. DOI: 10.1038/s41467-022-34641-7.
3. Arvelo D.M., Uhlig M.R., Comer J., García R. Interfacial layering of hydrocarbons on pristine graphite surfaces immersed in water, *Nanoscale,* 2022, vol. 14, issue 38, pp. 14178-14184. DOI: 10.1039/D2NR04161H.
4. Piskorz T.K., Gobbo C., Marrink S.J. et al. Nucleation mechanisms of self-assembled physisorbed monolayers on graphite. *Journal of Physical Chemistry C,* 2019, vol. 123, issue 28, pp. 17510-17520. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01234.
5. McGonigal G.C., Bernhardt R.H., Thomson D.J. Imaging alkane layers at the liquid/graphene interface with the scanning tunneling microscopy, *Applied Physics Letters,* 1990, vol. 57, pp. 28-30. DOI: 10.1063/1.104234.
6. Couto M.S., Liu X.Y., Meekes H., Bennema P. Scanning tunneling microscopy studies on n-alkane molecules adsorbed on graphite, *Journal of Applied Physics,* 1994, vol. 75, issue 1, pp. 627-629. DOI: 10.1063/1.355799.
7. Gosvami N.N., O'Shea S.J. Nanoscale trapping and squeeze-out of confined alkane, *Langmuir,* 2015, vol. 31, issue 47, pp. 12960-12967. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03133.
8. Uhlig M.R., Martin-Jimenez D., Garcia R. Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS_2 and WSe_2 in water, *Nature Communications,* 2019, vol. 10, art. no. 2606, 7 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10740-w.
9. Wu D., Yang X. Coarse-grained molecular simulation of self-assembly for nonionic surfactants on graphene nanostructures, *Journal of Physical Chemistry B,* 2012, vol. 116, isssue 39, pp. 12048-12056. DOI: 10.1021/jp3043939.
10. Ilan B., Florio G.M., Hybertsen M.S., Berne B.J. Scanning tunneling microscopy images of alkane derivatives on graphite: role of electronic effects, *Nano Letters,* 2008, vol. 8, issue 10, pp. 3160-3165. DOI: 10.1021/nl8014186.
11. Hinnemo M., Zhao J., Ahlberg P. et al. On monolayer formation of pyrenebutyric acid on graphene, *Langmuir,* 2017, vol. 33, issue15, pp. 3588-3593. DOI:10.1021/acs.langmuir.6b04237.
12. McNamara J.P., Sharma R., Vincent M.A. et al. The non-covalent functionalisation of carbon nanotubes studied by density functional and semi-empirical molecular orbital methods including dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2008, vol. 10, issue 1, pp. 128-135 DOI: 10.1039/B711498B.
13. Gordeev E.G., Polynski M.V., Ananikov V.P. Fast and accurate computational modeling of adsorption on graphene: a dispersion interaction challenge, *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2013, vol. 15, issue 43, pp. 18815-18821. DOI: 10.1039/c3cp53189a.

14. Vincent M.A., Hillier I.H. Accurate prediction of adsorption energies on graphene, using a dispersion-corrected semiempirical method including solvation, *Journal of Chemical Information and Modeling,* 2014, vol. 54, issue 8, pp. 2255-2260. DOI: 10.1021/ci5003729.
15. Raksha E.V., Vysotsky Yu.B., Kartashynska E.S., Savoskin M.V. Formation of carboxylic acid complexes with polyaromatic hydrocarbons of the coronene series. Quantum chemical modelling, *Journal of Physics Conference Series,* 2020, vol. 1658, issue 1, art. no. 012044, 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012044.
16. Wheatley R.J., Tulegenov A.S., Bichoutskaia E. Intermolecular potentials from supermolecule and monomer calculations, *International Reviews in Physical Chemistry,* 2004, vol. 23, issue 1, pp. 151-185. DOI: 10.1080/01442350420020777 2.
17. Stewart J.J.P. MOPAC2016. Version 19.168W. Available at: http://OpenMOPAC.net (accessed 20.07.2024).
18. Ran J., Wong M.W. Saturated hydrocarbon−benzene complexes: theoretical study of cooperative ch/π interactions, *Journal of Physical Chemistry A,* 2006, vol. 110, issue 31, pp. 9702-9709. DOI: 10.1021/jp0555403.
19. Tsuzuki S., Honda K., Ushimaru T. et al. The magnitude of the CH/π interaction between benzene and some model hydrocarbons, *Journal of American Chemical Society,* 2000, vol. 122, issue 15, pp. 3746-3753. DOI: 10.1021/ja993972j.
20. Dean J. *Lange's handbook of chemistry.* New York, McGraw-Hill, Inc., 1999, 1291 p.
21. Singla P., Riyaz M., Singhal S., Goel N. Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction, *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2016, vol. 18, issue 7, pp. 5597-5604. DOI: 10.1039/c5cp07078c.
22. Suezawa H., Hashimoto T., Tsuchinaga K. et al. Electronic substituent effect on intramolecular CH/π interaction as evidenced by NOE experiments, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2,* 2000, issue 6, pp. 1243-1249. DOI: 10.1039/A909450D.
23. Meyer E.A., Castellano R.K., Diedrich F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition, *Angewandte Chemie International Edition,* 2003, vol. 42, issue 1, pp. 1210-1250. DOI: 10.1002/anie.200390319.
24. Paytakov G., Dinadayalane T., Leszczynski J. Toward selection of efficient density functionals for van der Waals molecular complexes: comparative study of C - H···π and N - H···π interactions, *Journal of Physical Chemistry A,* 2015, vol. 119, issue 7, pp. 1190-1200 DOI: 10.1021/jp511450u.
25. Hughes T.J., Shaw R.A., Russo S.P. Computational investigations of dispersion interactions between small molecules and graphene-like flakes, *Journal of Physical Chemistry A,* 2020, vol. 124, issue 46, pp. 9552-9561. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c06595.
26. Shibasaki K., Fujii A., Mikami N., Tsuzuki S. Magnitude of the CH/π interaction in the gas phase: experimental and theoretical determination of the accurate interaction energy in benzene−methane, *Journal of Physical Chemistry A,* 2006, vol. 110, issue 13, pp. 4397-4404. DOI: 10.1021/jp0605909.
27. Ruzanov A., Lembinen M., Ers H. et al. Density functional theory study of ionic liquids adsorption on circumcoronene shaped graphene, *Journal of Physical Chemistry C,* 2018, vol. 122, issue 5, pp. 2624-2631. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b12156.
28. Vidali G., Ihm G., Kim H.-Y., Cole M.W. Potentials of physical adsorption, *Surface Science Reports,* 1991, vol. 12, issue 4, pp. 133–181. DOI: 10.1016/0167-5729(91)90012-m.
29. Pykal M., Jurecka P., Karlicky F., Otyepka M. Modelling of graphene functionalization, *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2016, vol. 18, issue 9, pp. 6351-6372. DOI: 10.1039/c5cp03599f.
30. Grozek A.J. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces, *Proceedings of the Royal Society of London A,* 1970, vol. 314, issue 1519, pp. 473-498. DOI: 10.1098/rspa.1970.0019.
31. Yin S., Wang C., Qiu X. et al. Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long-chain alkanes adsorbed on graphite surface, *Surface and Interface Analysis,* 2001, vol. 32, issue 1, pp. 248-252. DOI: 10.1002/sia.1047.
32. Gobbo C., Beurroies I., de Ridder D. et al. MARTINI model for physisorption of organic molecules on graphite, *Journal of Physical Chemistry C,* 2013, vol. 117, issue 30, pp. 15623-15631. DOI: 10.1021/jp402615p.
33. Isirikyan A., Kiselev A.V. Absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. 1. Graphitized thermal blacks, *Journal of Physical Chemistry,* 1961, vol. 65, issue 4, pp. 601-607. DOI: 10.1021/j100822a004.
34. Faglioni F., Claypool C.L., Lewis N.S., Goddard W.A. Theoretical description of the images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite, *Journal of Physical Chemistry B,* 1997, vol. 101, issue 31, pp. 5996-6020. DOI: 10.1021/jp9701808.

Original paper

Description of complexation thermodynamic parameters for alkanes and polyaromatic hydrocarbons in the framework of semiempirical methods

E.S. Kartashynska[1,2]

[1]*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Russia*

[2]*Donetsk National Technical University, Donetsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.873

Abstract: The paper presents a comparative analysis of quantum chemical semiempirical methods for calculation of the binding thermodynamic parameters for C_nH_{2n+2} alkanes (n=6–14) and polyaromatic hydrocarbons of the coronene series as model structures of the graphene surface. Two types of orientation of alkane molecules are considered depending on the relative position of the *C–C–C* «zigzag» plane of alkanes within the polyaromatic hydrocarbons plane: parallel and perpendicular. The parallel arrangement of alkane molecules on the polyaromatic hydrocarbon surface is revealed to be more energetically advantageous than the perpendicular one. The enthalpy, entropy, and Gibbs energy of alkane formation and binding to polyaromatic hydrocarbons are calculated using the PM3, RM1, PM6-DH2, PM6-D3H4, and PM7 methods. It is shown that the first two methods are improper for describing the intermolecular *C–H/π* interactions in alkane – polyaromatic hydrocarbon systems, since the Gibbs binding energy estimated in them has positive values, which is inconsistent with the available literature data. The use of the PM6 method with DH2 correction for dispersion interactions and hydrogen bonds is optimal. The values of binding enthalpy in alkane – tricircumcoronene complexes calculated using PM6-DH2 and RM6-D3H4 methods are in good agreement with experimental data on the enthalpy of adsorption of alkanes on the graphite/graphene surface, as well as data from molecular dynamic modeling. However, according to the Gibbs binding energy in the considered alkane complexes with parallel and perpendicular orientation of alkanes on tricircumcoronene, only the PM6-DH2 method gives values that correspond in the best way to the available data on the energy preference of such complexes.

Keywords: alkanes, polyaromatic hydrocarbons, adsorption, enthalpy, absolute entropy, Gibbs binding energy, C–H/π interactions, semiempirical methods.

Карташинская Елена Сергеевна – д.х.н., старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», профессор кафедры общей, физической и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»

Elena S. Kartashynska – Dr. Sc., Senior Researcher of Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Professor of the Department of General, Physical and Organic Chemistry of Donetsk National Technical University

Поступила в редакцию/received: 15.07.2024; после рецензирования/revised: 09.08.2024; принята/accepted: 12.08.2024.

УДК 544.2, 661.847.2 *Оригинальная статья*

Влияние паров воды на проводимость и отклик к парам этанола газочувствительных наноструктурированных слоёв ZnO при комнатной температуре

Н.А. Клычков[1], В.В. Симаков[1], И.В. Синёв[1], В.В. Ефанова[2], А.М. Захаревич[1]
[1]ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратовская область, Саратов, ул. Астраханская, 83
[2]ФГБОУ ВО «Приволжский государственный университет путей сообщения»
443066, Россия, Самарская область, Самара, ул. Свободы, 2в
nklychkov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.891

Аннотация: В работе представлены результаты исследования газочувствительности плёночных наноструктур на основе *ZnO* при комнатной температуре. Целью исследования являлось установление влияния влажности окружающей среды на проводимость образцов *ZnO*, а также на характер их отклика к парам этилового спирта в присутствии паров воды. Установлено, что слои оксида цинка имеют чувствительность к парам воды и этанола при комнатной температуре в широком диапазоне их концентраций (от 5 до 50% насыщенного пара). Обнаружено, что последовательные напуски паров воды приводят к дрейфу проводимости образцов оксида цинка в атмосфере сухого воздуха, а предварительный отжиг образцов при 400°С позволяет воспроизводить концентрационную зависимость отклика газочувствительных структур к парам воды. На концентрационной зависимости отклика к парам воды в диапазоне концентраций от 5 до 90% относительной влажности воздуха обнаружен гистерезис, который может быть обусловлен капиллярной конденсацией паров воды в мезопорах слоёв оксида цинка. Установлено, что с увеличением влажности газовой пробы, содержащей пары этанола, уменьшаются значения отклика и предел обнаружения этанола в газо-воздушной смеси образцами *ZnO*. Результаты проведенного статистического анализа данных методом главных компонент показали принципиальную возможность классификации сухой и влажной газовых проб, содержащих пары этанола в воздухе. Продемонстрировано, что статистическая обработка данных позволяет исключить влияние уровня фоновой влажности на калибровочную кривую отклика газочувствительных образцов оксида цинка.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель технология, полупроводниковый датчик газа, отклик к этанолу, газочувствительность, комнатные температуры, влияние влажности.

1. Введение

Одним из актуальных направлений газовой сенсорики, в настоящее время, является разработка полупроводниковых датчиков, обладающих низким энергопотреблением, высокой степенью безопасности при детектировании легковоспламеняющихся веществ, а также долговременной стабильностью [1, 2].

Наноструктуры на основе *ZnO* перспективны с точки зрения применения в качестве элементов газовых сенсоров, солнечных батарей,

© Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв, В.В. Ефанова, А.М. Захаревич, 2024

приложений оптоэлектроники, пьезогенераторов, а также фотокатализаторов для разложения загрязнителей воды [3]. Наблюдается повышенный интерес к исследованию и разработке газовых датчиков на основе наноструктур ZnO и композитов на его основе с различной морфологией функционирующих при комнатной температуре. Одним из многообещающих подходов в разработке сенсоров газа на основе оксида цинка, функционирующих при комнатных температурах, является использование освещения для модуляции их проводимости [4, 5]. Освещение позволяет повысить качество распознавания многокомпонентных газовых смесей с помощью мультисенсорных матриц [6].

Оксид цинка является полупроводником n-типа с оптической шириной запрещенной зоны ~3,37 эВ, и подвижностью носителей заряда (от 1×10^{-3} см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ до 6×10^{-5} см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$) [7], способностью выступать в роли фотокатализатора, а также химической стабильностью. Электронная проводимость материала обусловлена наличием донорных центров в объеме зерен, в качестве которых выступают кислородные вакансии $V_o^{2+/+}$ и $V_o^{0/++}$ с концентрацией 10^{16}-10^{19} см$^{-3}$ и глубиной залегания ~0,14 эВ и ~0,53 эВ ниже дна зоны проводимости [8, 9].

Наиболее часто используемой для описания электрических свойств полупроводниковых сенсоров газа на основе поликристаллических материалов является модель двойных барьеров Шоттки, предполагающая модуляцию проводимости материала вследствие изменения высоты потенциального барьера в приповерхностной области зерна при хемосорбции частиц газа на его поверхности. Характерный размер обедненной области зерна, составляет порядка нескольких длин экранирования Дебая $\sim 2L_D$ [10, 11].

Следует отметить, что отклик поликристаллических слоёв к различным газам сложным образом зависит от совокупности их свойств (концентрации доноров, отношение площади поверхности к объёму, количество центров адсорбции), зависящих от метода синтеза и технологии термической обработки. Помимо внутренних параметров, определяемых технологическим процессом изготовления, существенное влияние на отклик датчика оказывают условия среды, в которой он функционирует, например, присутствие посторонних примесей в газовой пробе. Одним из наиболее значимых влияющих факторов является уровень влажности (RH) [12, 13].

Целью исследования являлось установление влияния паров воды в газовой пробе содержащей пары этанола на проводимость и характер отклика наноструктурированных слоёв на основе ZnO, при комнатной температуре.

2. Методика эксперимента и образцы

Газочувствительные структуры на основе *ZnO* формировались методом золь-гель технологии. Для приготовления прекурсора, хлорид цинка растворялся в этаноле в пропорции 1г/10мл, далее раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки при 80°C в течение 20 минут. Для предотвращения агломерации наночастиц в раствор добавлялось 100 мкл соляной кислоты. Полученный золь созревал при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученный гель наносился на поликоровые подложки 5×10 мм при температуре 80°C, затем высушивался при 120°C в течение 10 минут, а потом сформированный слой оксида цинка отжигался в течение часа в атмосфере сухого воздуха при температуре 400°C. По результатам работы [14] термообработка слоёв оксида цинка при температуре порядка 400°C не приводит к существенному укрупнению зёрен поликристаллических слоёв *ZnO*, и отожжённые слои имеют высокую степень кристалличности [15, 16].

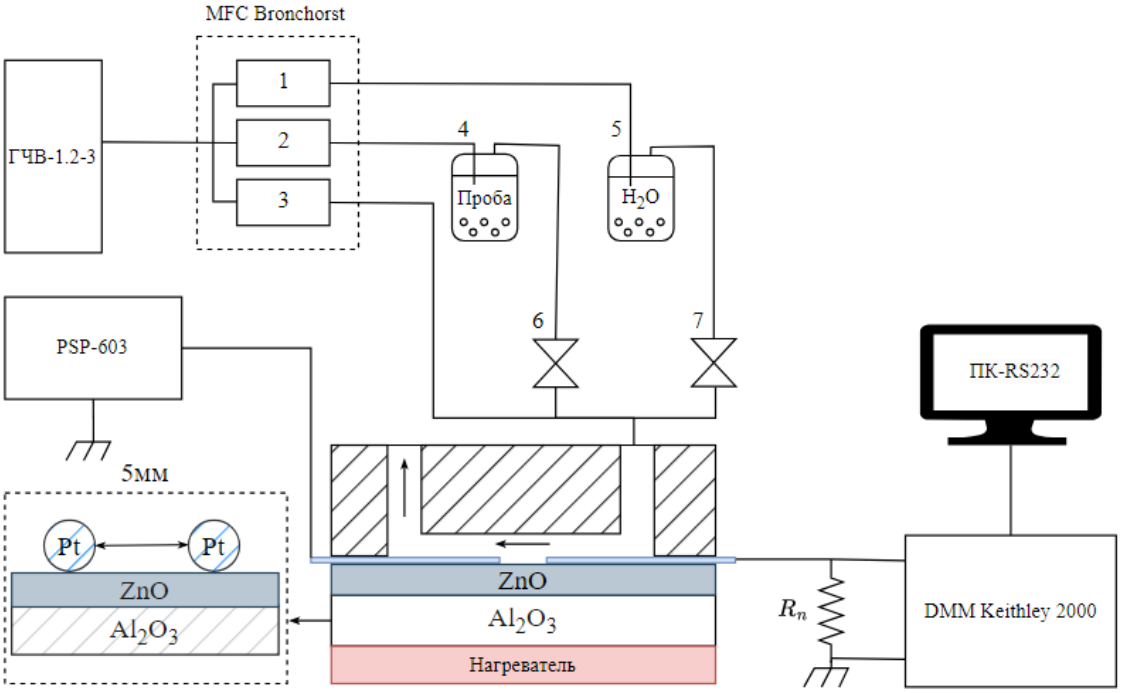


Рис. 1. Схематичное изображение лабораторного газосмесительного стенда, предназначенного для исследования электрических свойств полупроводниковых датчиков газа в атмосфере различных газовых смесей: 1,2 – регуляторы массового расхода газа для формирования потоков, насыщенных парами воды и этанола соответственно, 3 – регулятор массового расхода для формирования потока сухого воздуха, 4,5 – барботёры, 6,7 – электромагнитные клапаны, R_n – нагрузочное сопротивление.

Для измерения электрофизических характеристик полученных образцов использовался автоматизированный измерительный стенд [10], схема которого представлена на рис. 1.

Сухой воздух формировался с помощью генератора чистого воздуха (ГЧВ-1.2-3). Концентрация паров воды в сухом воздухе не превышала 10 ppm ($RH < 0{,}1\%$). Формирование потоков насыщенных паров воды и этанола, осуществлялось методом барботирования. Формирование газовой смеси происходило с помощью смешения потоков сухого воздуха и насыщенных паров воды и этанола в заданных пропорциях. Регулирование расходов газовых смесей осуществлялось регуляторами массового расхода газа (MFC Bronchorst). Суммарный расход газа во всех экспериментах поддерживался на уровне 100 мл/мин.

При проведении измерений для обеспечения электрического контакта с активным слоем сенсора использовались прижимные проволочные платиновые электроды. Измерение проводимости образца осуществлялось потенциометрическим методом. В качестве источника постоянного напряжения использовался программируемый источник питания PSP-603. Падение напряжения на нагрузочном резисторе R_n измерялось с помощью цифрового мультиметра Keithley-2000.

Управление элементами стенда осуществлялось с помощью ПК по интерфейсу RS-232.

Температура сухого воздуха и газовых проб поддерживалась с помощью термостата и составляла 25°C. Температура образца контролировалась отдельным нагревателем и также составляла 25°C. Отклик на воздействие газовых проб рассчитывался как относительное изменение проводимости образцов:

$$S = (G - G_0) / G_0, \qquad (1)$$

где G_0 и G – стационарные значения проводимости образцов в атмосфере сухого воздуха и газовой пробы, соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 а представлена динамика изменения проводимости слоя оксида цинка при последовательных напусках паров воды влажностью $RH = 50\%$ с последующей продувкой измерительной камеры сухим воздухом. При напуске паров воды было обнаружено воспроизводимое увеличение проводимости образцов, при этом отклик составлял ~10^2.

Высокий уровень отклика на воздействие паров воды наблюдался и воспроизводился в нескольких сериях независимых измерений. Установлено, что при повторных измерениях спустя 7 дней значение проводимости образцов в парах воды воспроизводилось, и составляло порядка 10^{-8} см. Однако, проводимость образца в сухом воздухе при этом возрасла от 10^{-10} см до 4×10^{-10} см (см. рис. 2 б). Предполагается, что данный эффект связан с затрудненной десорбцией молекул воды с поверхности образцов оксида цинка и образованием OH-групп, которые,

наряду с кислородными вакансиями являются донорными центрами [17].

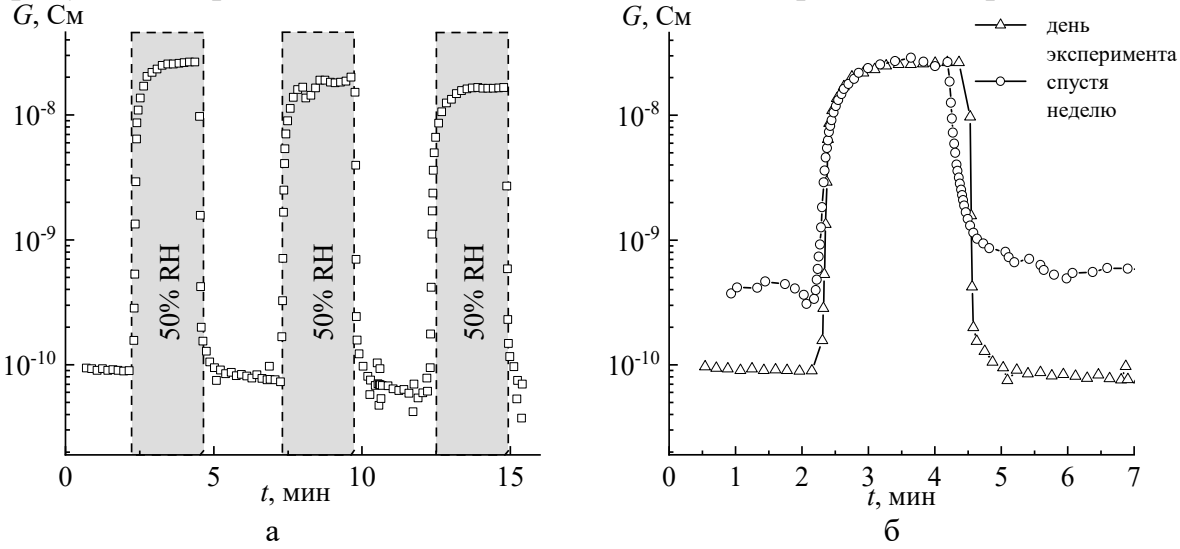


Рис. 2. Динамика изменения проводимости образцов *ZnO* при последовательном воздействии паров воды с концентрацией 50% от насыщенного пара и сухого воздуха (а) и динамика изменения проводимости при единичном напуске паров воды в день формирования образца и спустя 7 дней (б).

Для проверки предположения о том, что слои оксида цинка могут аккумулировать воду, были произведены серии последовательных напусков газовых проб, содержащих пары воды. Обнаружено, что последовательные напуски паров воды приводят к смещению базовой линии проводимости образцов на воздухе (см. рис. 3 а). На рис. 3 б представлена зависимость отклика образца от числа напусков пробы, содержащей пары воды с RH = 50%. Следует отметить, что после 5 циклов проба/воздух проводимость образцов в атмосфере сухого воздуха перестает изменяться. Кроме того, времена отклика и восстановления образцов на воздействие газовой пробы слабо зависят от числа напусков и составляют, в среднем, 30 с и 40 с соответственно (см. рис. 3 в).

Видно, что после 4 напуска (см. рис. 3 а) значение проводимости в сухом воздухе G_0 резко увеличивается. Эффект можно объяснить достижением порогового значения заполнения поверхности OH -группами при котором образуются дополнительные каналы проводимости.

Предполагается, что в атмосфере паров воды происходит частичное гидроксилирование поверхности слоёв оксида цинка, приводящее к увеличению проводимости образцов в сухом воздухе. Расчёты, выполненные в рамках теории функционала плотности, показывают, что гидроксильные группы могут образовываться и накапливаться на поликристаллитах оксида цинка вследствие диссоциативной адсорбции воды [18, 19]. В работе [20] с помощью туннельной электронной микроскопии (ТЭМ) установлено, что молекулы воды на поверхности

оксида цинка, при комнатной температуре, сосуществуют в виде динамически переходящих друг в друга монослоя и диссоциированной формы. Диссоциация при комнатной температуре оказывается возможной, благодаря низкому активационному барьеру процесса (~0,05 эВ) [21].

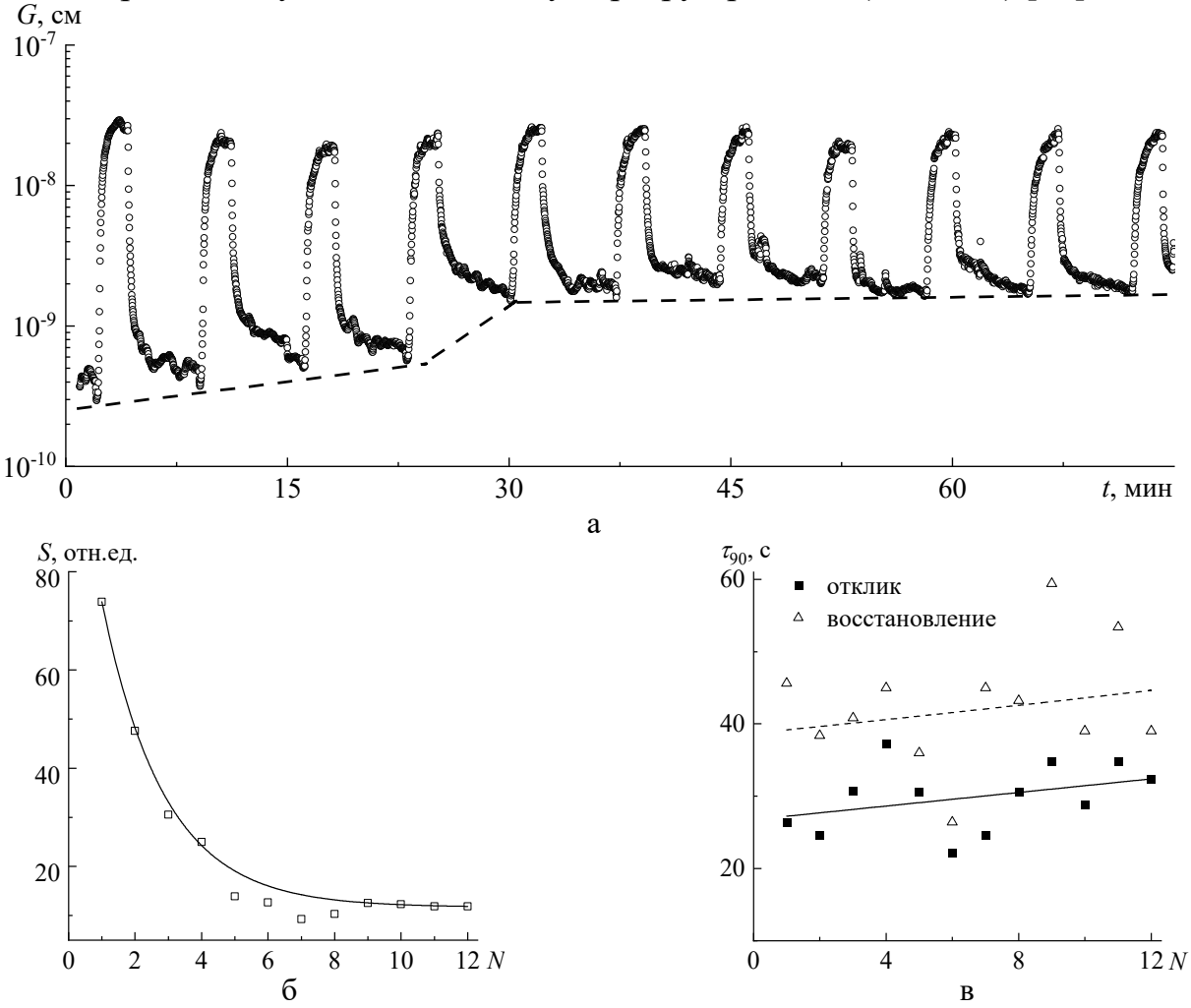


Рис. 3. Динамика изменения проводимости образца при многократном напуске паров воды (50% *RH*) (а), зависимость величины отклика (б), а также времен отклика и восстановления (в) от количества напусков.

На рис. 4 представлено изменение проводимости образцов при ступенчатом повышении содержания паров воды от 10 до 90% насыщенного пара.

Концентрационная зависимость отклика, представленная на рис. 5 а и 5 б, измерялась в серии последовательных экспериментов путём ступенчатого повышения ($RH\uparrow$), а затем снижения ($RH\downarrow$) концентрации паров воды.

Гидроксильные группы обнаруживаются в металлооксидных плёнках вплоть до 400°С [22], поэтому исходя из предположения о накоплении на поверхности *OH* -групп, авторами выполнялась

термообработка образцов при 400°С в течение 30 минут, в результате которой проводимость плёнки при комнатной температуре снижалась до ~10^{-11} см. При этом, после термообработки образца воспроизводилась концентрационная зависимость его отклика к парам воды (см. рис. 5 б).

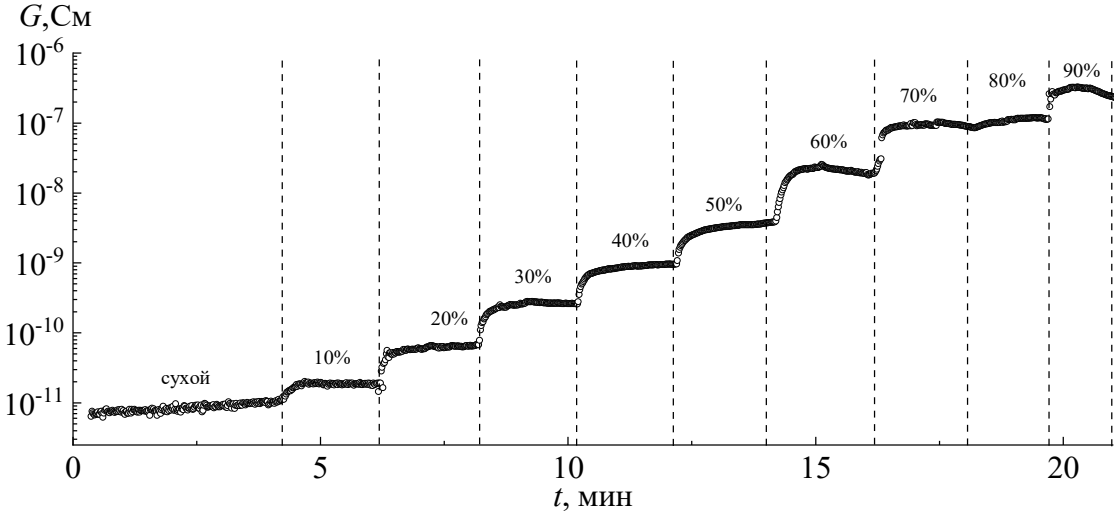


Рис 4. Зависимость проводимости образцов *ZnO* при ступенчатом повышении концентрации паров воды.

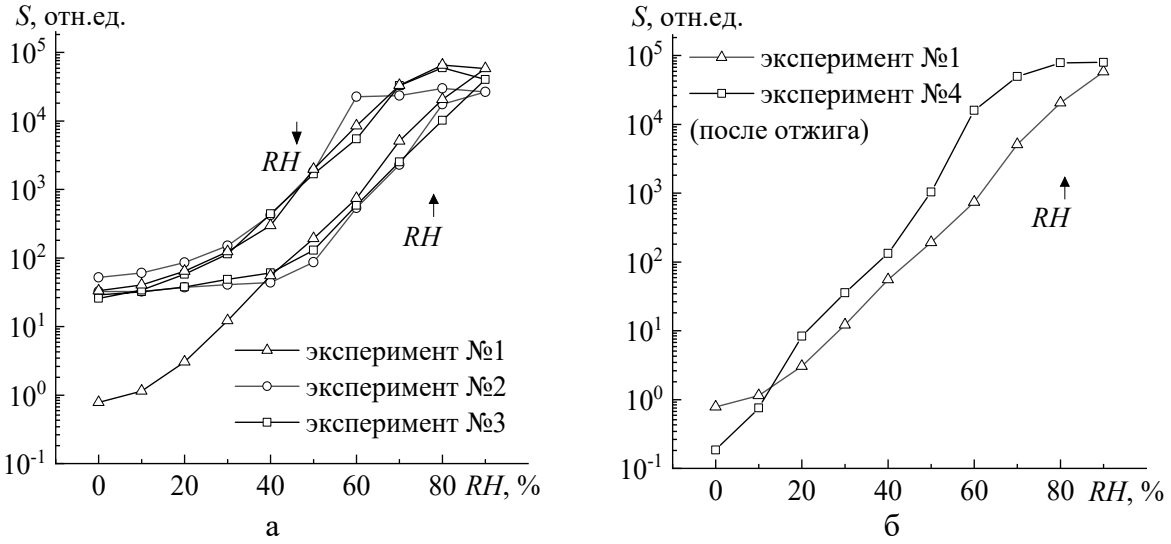


Рис. 5. Концентрационная зависимость отклика к парам воды в серии последовательных экспериментов (а) и вид концентрационной зависимости до и после отжига при 400°С (б).

Вид зависимости на рис. 5 б типичен для изотерм адсорбции при капиллярной конденсации и характерен для мелкодисперсных, мезопористых материалов. Именно такие слои формируются при использовании золь-гель технологии [23, 24]. На рис. 6 представлены СЭМ изображения образцов.

Предполагается, что петля гистерезиса на рис. 5 а может быть следствием капиллярной конденсации паров воды в межзёренном пространстве поликристаллических слоёв оксида цинка, поскольку десорбция воды может быть затруднена из-за уменьшения давления в порах. Установлено, что 30 минутный отжиг образца при 400°С позволяет воспроизвести первоначальную концентрационную зависимость отклика (см. рис. 5 б), что, вероятно связано с дегидроксилированием поверхности зёрен слоёв оксида цинка и удалением воды из пор.

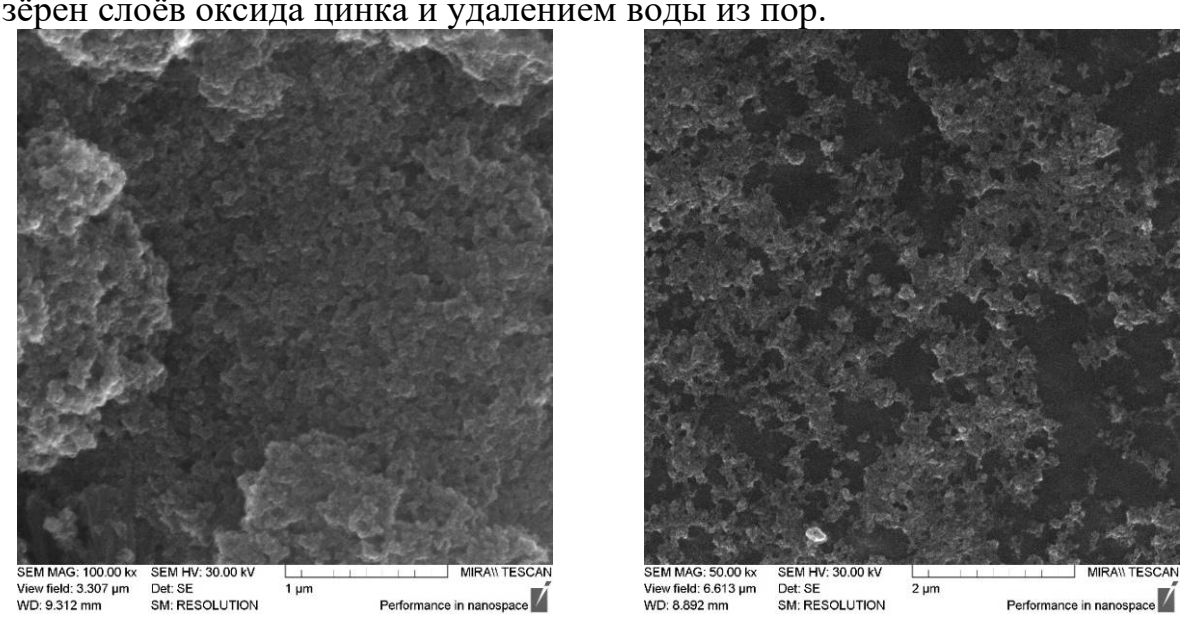


Рис. 6. СЭМ изображения поверхности образцов ZnO, сформированных золь-гель методом.

Экспериментально показано, что сформированные образцы оксида цинка газочувствительны к парам этилового спирта при комнатной температуре (см. рис. 7 а), к тому же, величина отклика зависит от уровня влажности воздуха (см. рис. 7 б). Отметим, что на рис. 7 а и 7 б изображены результаты измерений для разных образцов.

На рис. 7 б видно, что проводимость образца при воздействии паров этанола не зависит от влажности среды, однако, повышение влажности приводит к смещению базовой линии проводимости на воздухе в сторону больших значений.

Предполагается, что чувствительность к этанолу при комнатной температуре связана с его хемосорбцией. На рис. 8 а представлены концентрационные зависимости отклика образцов к парам этанола, измеренные в сухом и влажном воздухе при комнатной температуре. Наибольшие значения отклика к этанолу во всем диапазоне концентраций наблюдались при измерениях в сухом воздухе ($\sim 10^3$). Наличие в газовой пробе паров воды даже с RH = 5% уменьшает величину отклика к этанолу более чем на порядок во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Снижение отклика к этанолу происходит из-за того, что присутствие паров воды приводит к смещению базовой линии проводимости на воздухе.

На рис. 8 б показано, что повышение уровня влажности в газовой пробе, содержащей этанол, приводит к увеличению энергии активации отклика, а также снижению пороговой чувствительности датчика на основе оксида цинка. Сплошной линией представлена аппроксимация параболических участков зависимостей, в области средних концентраций паров этанола (~20-50%). Пунктирной линией отмечена аппроксимация участков зависимостей, в которых отклик датчика слабо зависит от концентрации ($dS/dC \sim 0$). Предполагается, что наблюдаемый эффект может быть связан с процессом конкурирующей хемосорбции частиц этанола и паров воды.

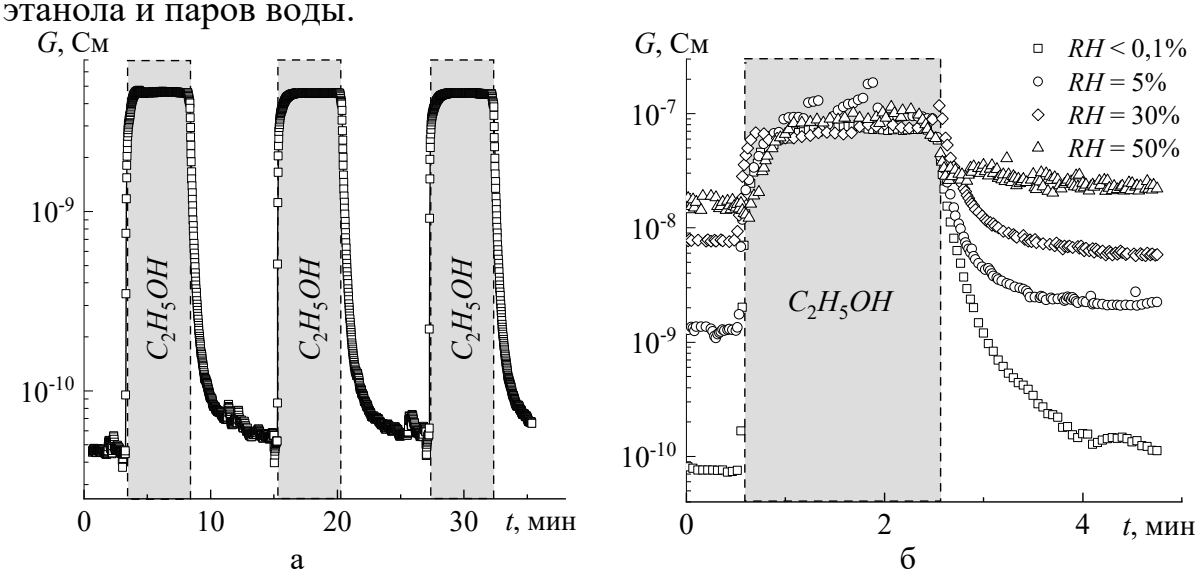


Рис. 7. Динамика изменения проводимости плёнки при воздействии этанола с концентрацией 50% от насыщенного пара в сухом воздухе при комнатной температуре и 5% влажности (а) и динамика изменения проводимости при совместном воздействии паров 50% этанола и паров воды различной концентрации (б).

В работе [25] методом температурно-программируемой десорбции установлено, что при температурах, близких к комнатным, происходит диссоциативная адсорбция этанола на поверхности оксида цинка. Адсорбция происходит с участием кислородной вакансии $V_o^{2+/+}$ или ионным узлом Zn^{2+}:

$$C_2H_5OH_{(gas)} + O_{(lattice)} = C_2H_5O_{(ads)} + O_{(lattice)}H\,. \qquad (2)$$

В работе [26] показано, что центрами адсорбции для молекул воды также, как и для этанола выступают ионы цинка и кислородные вакансии. Учитывая, что при воздействии воды происходит образование OH -групп, а ассоциация с атомом водорода при комнатной температуре вызывает десорбцию этанола в молекулярной форме, возможен процесс вытеснения этанола молекулами воды при их совместной диссоциативной адсорбции.

Также, вполне вероятно, что участие в процессе хемосорбции частиц газов при комнатной температуре принимают мелкие кислородные вакансии с глубиной залегания донорного уровня ~0,14 эВ, поскольку, глубокое электронное состояние $V_o^{0/++}$ не может ионизироваться без внешнего воздействия и вносить вклад в проводимость при низких температурах.

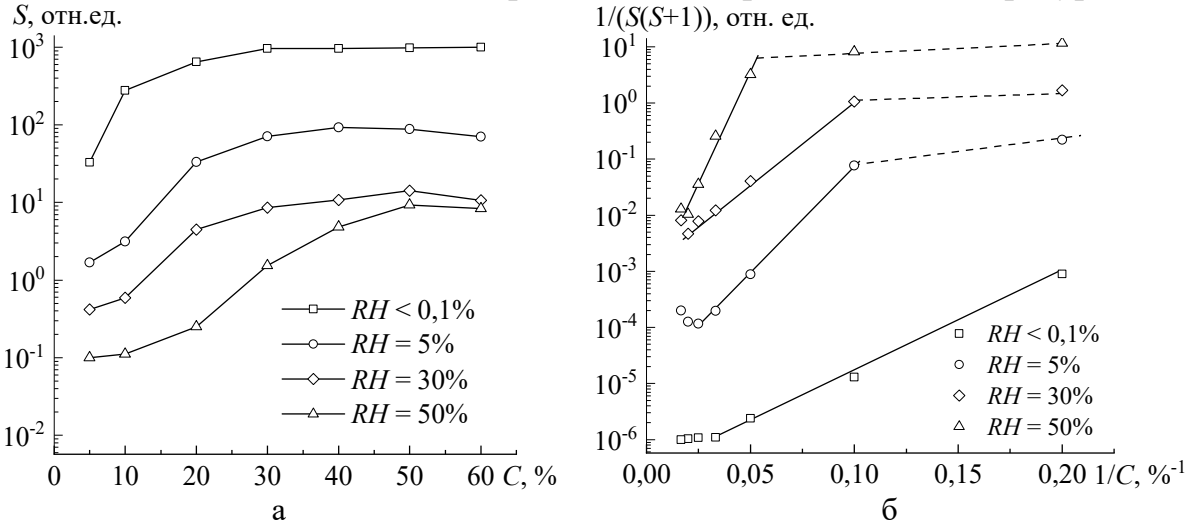


Рис. 8. Концентрационная зависимость отклика плёнки *ZnO* к этанолу при различном уровне фоновой влажности в прямых координатах (а) и зависимости отклика от обратной концентрации в нормализованных координатах (б).

Произведена статистическая обработка экспериментальных данных с помощью стандартного метода главных компонент – PCA (см. рис. 9). В качестве признаков классификации использовались концентрационные зависимости отклика сенсора к этанолу при разном уровне влажности.

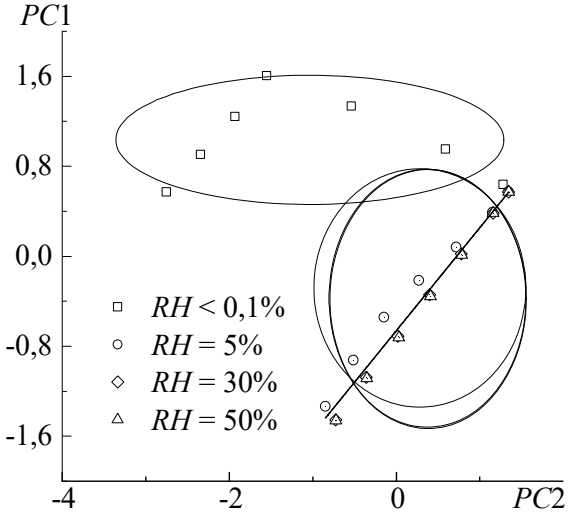


Рис. 9. Проекции сигналов сенсора на воздействие газовых проб этилового спирта различной влажности.

Эллипсы представляют собой доверительные интервалы с внутригрупповым доверительным уровнем 0,95%. Видно, что кластеры,

относящиеся к этанолу при наличии фоновой влажности при данных признаках классификации находятся в непосредственном перекрытии, в отличие от данных, измеренных в сухом воздухе, что указывает на возможность классифицировать сухой и влажный этанол.

Также можно отметить, что проекции концентрационных зависимостей отклика к «влажному» этанолу на пространство главных компонент линейно зависимы (коэффициент взаимной корреляции R = 0,987), что может быть связано с адсорбцией частиц этанола и воды на центры адсорбции одного типа.

4. Заключение

Методом золь-гель технологии синтезированы слои на основе оксида цинка чувствительные к парам воды и этанола при комнатной температуре. Обнаружено что предварительная экспозиция газочувствительных образцов оксида цинка в парах воды приводит к снижению величины их отклика к этанолу. Возможно, это является следствием диссоциативной адсорбцией воды и образованием устойчивых OH групп на поверхности оксида цинка. Установлено, что предварительный отжиг газочувствительных образцов обеспечивает воспроизводимое значение их проводимости на воздухе (базовую линию), что, вероятно, связано с дегидроксилированием поверхности и удалением воды из пор.

На основании анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании концентрационной зависимости отклика к парам воды при повышении и понижении её концентрации, показано, что пары воды могут адсорбироваться пористой структурой слоёв оксида цинка по механизму капиллярной конденсации.

Установлено влияние уровня фоновой влажности на характер отклика исследуемых структур к газовым пробам, содержащих пары этанола: присутствие паров воды в пробах этанола приводит к снижению предела обнаружения сенсоров газа, и может указывать на конкурирующий характер процесса адсорбции частиц воды и этанола на поверхности зерен оксида цинка.

Результаты статистической обработки данных с помощью метода главных компонент свидетельствуют о возможности классификации сухого и влажного этанола. Обработка данных методом главных компонент позволяет исключить влияние фоновой влажности на калибровочную зависимость отклика датчика к этанолу при комнатной температуре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00134).

Библиографический список:

1. **Simakov, V.V.** Variation of the conductivity of a thin film of tin dioxide in response to stepwise gas sampling / V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.S. Voroshilov et al. // Technical Physics Letters. – 2006. – V. 32. – I. 8. – P. 725-728. DOI: 10.1134/S1063785006080256.
2. **Zhu, L.** Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review / L. Zhu, W. Zeng // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – V. 267. – P. 242-261. DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
3. **Wang, Y.** Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities / Y. Wang, X. Li, N. Wang, et al. // Separation and Purification Technology. – 2008. – V. 62. – I. 3. – P. 727-732. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.035.
4. **Gupta, S.K.** Development of gas sensors using ZnO nanostructures / S.K. Gupta, A. Joshi, M. Kaur // Journal of Chemical Sciences. – 2010. – V. 122. – P. 57-62. DOI: 10.1007/s12039-010-0006-y.
5. **Fan, S.W.** Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing / S.W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V. 144. – I. 1. – P. 159-163. DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.054.
6. **Синёв, И.В.** Влияние освещения на распознавательную способность мультисенсорных микросистем на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова / И.В. Синёв, Н.А. Клычков, Д.А. Тимошенко, В.В. Симаков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 713-721. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713.
7. **Kirkwood, N.** Enhancing quantum dot LED efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer / N. Kirkwood, B. Singh, P. Mulvaney // Advanced Materials Interfaces. – 2016. – V. 3. – I. 22. – Art. №. 1600868. – 7 p. DOI: 10.1002/admi.201600868.
8. **Hofmann, D.M.** Properties of the oxygen vacancy in ZnO / D.M. Hoffman, D. Pfisterer, J. Sann et al. // Applied Physics A. – 2007. – V. 88. – P. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.
9. **Liu, L.** Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO / L. Liu, Z. Mei, A. Tang // Physical Review B. – 2016. – V. 93. – I. 23. – P. 235305-1-235305-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305.
10. **Клычков, Н.А.** Математическое моделирование проводимости поликристаллических слоёв широкозонных полупроводников при адсорбции на их поверхности газов - восстановителей в присутствии кислорода / Н.А. Клычков, Д.В. Курмашева, В.В. Симаков, И.В. Синев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424.
11. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, N. Kucherenko, O. Yakusheva, V. Kisin, // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
12. **Симаков, В.В.** Влияние паров воды и освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синев, А.В. Смирнов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 449-454. DOI 10.26456/pcascnn/2017.9.449.
13. **Wang, C.** Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang et al. // Sensors. – 2010. – V. 10. – I. 3. – P. 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.
14. **Lee, J.** Precise control of surface oxygen vacancies in ZnO nanoparticles for extremely high acetone sensing response / J. Lee, Y. Choi, B.J. Park et al. // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – V. 11. – I. 5. – P. 769-783. DOI: 10.1007/s40145-022-0570-x.
15. **Fang, Z.B.** Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films / Z.B. Fang, Z.J. Yan, Y.S. Tan et al. // Applied surface science. – 2005. – V. 241. – I. 3-4. – P. 303-308. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.07.056.
16. **Gurylev, V.** Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies / V. Gurylev, T.P. Perng // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – I. 10. – P. 4977-4996. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031.
17. **Bai, Z.** Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor / Z. Bai, C. Xie, M. Hu et al. // Materials Science and Engineering: B. – 2008. – V. 149. – I. 1. – P. 12-17. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.11.020.
18. **Raymand, D.** Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation / D. Raymand, A.C.T. van Duin, D. Spångberg et al. // Surface Science. – 2010. – V. 604. – I. 9-10. – P. 741-752. DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.012.
19. **Calzolari, A.** Water adsorption on nonpolar ZnO $(10\bar{1}0)$ surface: a microscopic understanding / A. Calzolari, A. Catellani // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – I. 7. – P. 2896-2902. DOI: 10.1021/jp808704d.

20. **Dulub, O.** Observation of the dynamical change in a water monolayer adsorbed on a ZnO surface / O. Dulub, B. Meyer, U. Diebold // Physical Review Letter. – 2005. – V. 95. – I. 13. – P. 136101-1-136101-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.136101.
21. **Yu, S.** Effects of pH on high-performance ZnO resistive humidity sensors using one-step synthesis / S. Yu, H. Zhang, J. Zhang, Z. Li // Sensors. – 2019. – V. 19. – I. 23. – Art. №. 5267. – 11 p. DOI: 10.3390/s19235267.
22. **Korotcenkov, G.** Kinetics of gas response to reducing gases of SnO_2 films, deposited by spray pyrolysis / G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2004. – V. 98. – I. 1. – P. 41-45. DOI: 10.1016/j.snb.2003.08.022.
23. **Erol, A.** Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process / A. Erol, S. Okur, B. Comba et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V. 145. – I. 1. – P. 174-180. DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.051.
24. **Клычков, Н.А.** Динамика отклика сенсора на основе наноструктурированного слоя диоксида олова при воздействии паров изопропанола / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синев, Д.А. Тимошенко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 708-716. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.708.
25. **Kwak, G.** Adsorption and reaction of ethanol on ZnO nanowires / G. Kwak, K. Yong // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – I. 8. – P. 3036-3041. DOI: 10.1021/jp7103819.
26. **Meyer, B.** Water adsorption on ZnO $(10\bar{1}0)$: from single molecules to partially dissociated monolayers / B. Meyer, H. Rabaa, D. Marx // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – V. 8. – I. 13. – P. 1513-1520. DOI: 10.1039/b515604a.

References:

1. Simakov V.V., Yakusheva O.V., Voroshilov A.S. et al. Variation of the conductivity of a thin film of tin dioxide in response to stepwise gas sampling, *Technical Physics Letters*, 2006, vol. 32, issue 8, pp. 725-728. DOI: 10.1134/S1063785006080256.
2. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, vol. 267, pp. 242-261. DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
3. Wang Y., Li X., Wang N. et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 62, issue 3, pp. 727-732. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.035.
4. Gupta S.K., Joshi A., Kaur M. Development of gas sensors using ZnO nanostructures, *Journal of Chemical Sciences*, 2010, vol. 122, pp. 57-62. DOI: 10.1007/s12039-010-0006-y.
5. Fan S.W., Srivastava A.K., Dravid V.P. Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, vol. 144, issue 1, pp. 159-163. DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.054.
6. Sinev I.V., Klychkov N.A., Timoshenko D.A., Simakov V.V Vliyanie osveshcheniya na raspoznavatel'nuyu sposobnost' mul'tisensornykh mikrosistem na osnove nitevidnykh nanokristallov dioksida olova [Illumination effect on recognition ability of multisensor microsystems based on tin oxide nanowhiskers], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 713-721. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713. (In Russian).
7. Kirkwood N., Singh B., Mulvaney P. Enhancing quantum dot LED efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer, *Advanced Materials Interfaces*, 2016, vol. 3, issue 22, art. no. 1600868, 7 p. DOI: 10.1002/admi.201600868.
8. Hoffman D.M., Pfisterer D., Sann J. et al. Properties of the oxygen vacancy in ZnO, *Applied Physics A*, 2007, vol. 88, pp. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.
9. Liu L., Mei Z., Tang A. Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO, *Physical Review B*, 2016, vol. 93, issue 23, pp. 235305-1-235305-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305.
10. Klychkov N.A., Kurmasheva D.V., Simakov V.V., Sinev I.V. Matematicheskoe modelirovanie provodimosti polikristallicheskikh sloyov shirokozonnykh poluprovodnikov pri adsorbtsii na ikh poverkhnosti gazov - vosstanovitelej v prisutstvii kisloroda [Mathematical modeling the polycrystalline layers conductivity of wide-bandgap semiconductors during adsorption on their surface of gases-reducers in the presence of oxygen], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424. (In Russian).
11. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue. 2, pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.

12. Simakov V.V., Sinev I.V., Smirnov A.V. et al. Vliyanie parov vody i osveshcheniya na provodimost' tonkikh plenok dioksida olova pri komnatnoj temperature [Influence of water vapor and illumination on conductivity oftin dioxide thin films at room temperature], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 449-454. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.449.
13. Wang C., Yin L., Zhang L. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors*, 2010. vol. 10, issue 3, pp. 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.
14. Lee J., Choi Y., Park B.J. et al. Precise control of surface oxygen vacancies in ZnO nanoparticles for extremely high acetone sensing response, *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, vol. 11, issue 5, pp. 769-783. DOI: 10.1007/s40145-022-0570-x.
15. Fang Z.B., Yan Z.J., Tan Y.S. et al. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 241, issue 3-4, pp. 303-308. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.07.056.
16. Gurylev V., Perng T.P. Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies, *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, issue 10, pp. 4977-4996. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031.
17. Bai Z., Xie C., Hu M. et al. Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor, *Materials Science and Engineering: B*, 2008, vol. 149, issue 1, pp. 12-17. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.11.020.
18. Raymand, D., van Duin A.C.T., Spångberg D. et al. Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation, *Surface Science*, 2010, vol. 604, issue 9-10, pp. 741-752. DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.012.
19. Calzolari A., Catellani A. Water adsorption on nonpolar ZnO $(10\bar{1}0)$ surface: a microscopic understanding, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, issue 7, pp. 2896-2902. DOI: 10.1021/jp808704d.
20. Dulub O., Meyer B., Diebold U. Observation of the dynamical change in a water monolayer adsorbed on a ZnO surface, *Physical Review Letter*, 2005, vol. 95, issue. 13, pp. 136101-1-136101-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.136101.
21. Yu S., Zhang H., Zhang J., Li Z. Effects of pH on high-performance ZnO resistive humidity sensors using one-step synthesis, *Sensors*, 2019, vol. 19, issue 23, art. no. 5267, 11 p. DOI: 10.3390/s19235267.
22. Korotcenkov G., Brinzari V., Golovanov V., Blinov Y. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO_2 films, deposited by spray pyrolysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, vol. 98, issue 1, pp. 41-45. DOI: 10.1016/j.snb.2003.08.022.
23. Erol A., Okur S., Comba B. et al. Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, vol. 145, issue 1, pp. 174-180. DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.051.
24. Klychkov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V., Timoshenko D.A. Dinamika otklika sensora na osnove nanostrukturirovannogo sloya dioksida olova pri vozdejstvii parov izopropanola [Dynamics of response of a sensor based on a nanostructured tin dioxide layer exposed to the isopropanol vapors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 708-716. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.708. (In Russian).
25. Kwak G., Yong K. Adsorption and reaction of ethanol on ZnO nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, issue 8, pp. 3036-3041. DOI: 10.1021/jp7103819.
26. Meyer B., Rabaa H., Marx D. Water adsorption on ZnO $(10\bar{1}0)$: from single molecules to partially dissociated monolayers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, issue 13, pp. 1513-1520. DOI: 10.1039/b515604a.

Original paper

The effect of water vapor on the conductivity and response of gas-sensitive nanostructured ZnO layers to ethanol vapors at room temperature

N.A. Klychkov[1], V.V. Simakov[1], I.V. Sinev[1], V.V. Efanova[2], A.M. Zakharevich[1]
[1]*Saratov State University, Saratov, Russia*
[2]*Volga State Transport University, Saratov, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.891

Abstract: The paper presents the results of a study on the sensitivity of gas-sensing zinc oxide *ZnO* film nanostructures at room temperature. The aim of the research was to investigate the effect of ambient humidity on the conductivity of *ZnO* samples and their response to ethanol vapor in the presence of water vapor. It has been discovered that zinc oxide films are responsive to both water and ethanol vapor at room temperature, across a broad range of concentrations (5% to 50% saturated

vapor). The study found that repeated exposure to water vapor can lead to changes in the conductivity of zinc oxide samples when they are exposed to dry air. Additionally, pre-annealing the samples at 400°C can help to replicate the concentration-dependent response of gas-sensitive structures to water vapor. Hysteresis was observed in the relationship between concentration and response to water vapor, in the range of 5% to 90% of the relative humidity. This can be explained by the capillary condensation of water vapor within the mesopores of zinc oxide layers. As the humidity of a gas sample containing ethanol increased, the response values and detection limit for ethanol decreased in the gas-air mixture for *ZnO* samples. Statistical analysis using the principal component method showed the potential for classifying dry and humid gas samples with ethanol vapor in air. Data processing was used to eliminate the influence of the background humidity on the calibration curve for gas-sensitive *ZnO* samples, demonstrating the effectiveness of this method.
Keywords: zinc oxide, sol-gel technology, semiconductor gas sensor, ethanol response, gas sensitivity, room temperatures, humidity effect.

Клычков Никита Александрович – аспирант 3-го года обучения, институт физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
Ефанова Вера Васильевна – д.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Приволжский государственный университет путей сообщения»
Захаревич Андрей Михайлович – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – 3rd year postgraduate student, Physics Institute, Saratov State University
Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University
Ilya V. Sinev – Ph. D., Docent, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University
Vera V. Efanova – Dr. Sc., Professor, Volga State Transport University
Andrey M. Zakharevich – Ph. D., Head of the Laboratory for Diagnostics of Nanomaterials and Structures, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 04.10.2024; принята/accepted 08.10.2024.

УДК 544.723.55, 621.315.592 *Оригинальная статья*

Влияние глубоких поверхностных акцепторных состояний на температурную зависимость проводимости слоёв оксида цинка

Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

410012, Россия, Саратовская область, Саратов, ул. Астраханская, 83

nklychkov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.906

Аннотация: Проведено экспериментальное и теоретическое исследование температурной зависимости проводимости слоёв *ZnO* в сухом воздухе и парах этанола. Экспериментально установлено, что температурная зависимость проводимости носит нелинейный характер и ее вид определяется условиями эксперимента. Показано, что скорость развёртки напрямую влияет на вид температурной зависимости: при скорости развёртки 0,4°С/мин на температурной зависимости наблюдается локальный минимум проводимости в области температур 250±5°С, а при скорости 30°С/мин температурная зависимость имеет монотонный вид. Предложен механизм, описывающий влияние скорости развёртки на вид температурной зависимости, который предполагает протекание термоактивационных процессов диссоциации адсорбированных молекул кислорода с образованием на адсорбционных центрах атомарной формы кислорода. Ключевой идеей предложенного механизма является предположение о том, что атомарная форма кислорода образует более глубокие акцепторные состояния на поверхности оксида цинка, чем молекулярная форма. При высокой скорости развёртки время релаксации заполнения поверхности адсорбированными формами кислорода существенно больше времени эксперимента поэтому на поверхности слоёв оксида цинка возникают «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода. На основе проведенных расчетов по предложенной модели предложена методика, которая позволяет уменьшить неравновесные состояния атомарной формы адсорбированного кислорода с помощью термообработки образцов в восстанавливающих средах.

Ключевые слова: оксид цинка, полупроводниковый датчик газа, газочувствительность при комнатной температуре, температурная зависимость проводимости, диссоциация кислорода, поверхностный акцептор, модель двойных барьеров Шоттки.

1. Введение

Одной из основных целей в технологии создания элементной базы газовой сенсорики является изготовление газочувствительных структур с воспроизводимыми и контролируемыми электрофизическими свойствами [1-3]. Практический интерес представляет собой производство и интеграция полупроводниковых датчиков газа в технологические узлы промышленных устройств и транспорта, системы мониторинга и контроля качества воздуха в жилых и производственных помещениях, создание портативных газоанализаторов на основе мультисенсорных микросистем распознавания запахов [4-6].

Наиболее перспективными являются полупроводниковые металлооксидные сенсоры, поскольку они имеют низкую стоимость,

© Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв, 2024

химически стабильны, нетоксичны и обладают низким энергопотреблением. Существует широкий спектр способов формирования полупроводниковых сенсорных структур как с помощью химических (золь-гель, спрей пиролиз), так и вакуумных (осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление) методов [7-9].

На выходной сигнал датчика при детектировании оказывает влияние множество факторов, таких как рабочая температура, уровень влажности газовой пробы, наличие фоновых примесей в окружающей среде и т.д. [10]. Следует отметить, вариация рабочей температуры является одним из подходов для распознавания газовых проб с помощью мультисенсорных матриц [11]. Одним из ключевых параметров для анализа газовых смесей является уровень базовой линии сенсора (величина проводимости его активного слоя в опорном газе, например, воздухе), которая зависит не только от условий текущего эксперимента, но и от предыстории измерений из-за присутствия на их поверхности биографических или метастабильных («замороженных») зарядовых состояний донорного и/или акцепторного типов [12]. Для прикладных применений газовых сенсоров в составе газоанализирующих устройств и мультисенсорных системах стабилизация электрофизических параметров активных слоёв сенсоров в опорной атмосфере является актуальной и ключевой научно-технической проблемой.

Кроме того, детальное и комплексное рассмотрение явлений, наблюдающихся при работе газовых сенсоров в различных условиях, раскрывает физику фундаментальных процессов, происходящих на границе раздела полупроводник – газовая фаза [13], а также, является способом анализа энергетической структуры запрещённой зоны полупроводника [14-16].

Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование температурной зависимости проводимости слоёв оксида цинка, а также установление влияния метастабильного состояния поверхности образца на её вид.

2. Методика эксперимента и образцы

Газочувствительные образцы на основе слоёв оксида цинка формировались золь-гель методом. Для приготовления раствора прекурсора, хлорид цинка растворялся в этаноле в пропорции 1г/10мл. Для предотвращения агломерации частиц в раствор прекурсора добавлялось 100 мкл соляной кислоты. Раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки в течение 20 минут при температуре 80°С. Созревание геля длилось 24 часа. Капля геля объёмом 100 мкл наносилась на поликоровые подложки 5×10 мм, после чего осуществлялась сушка образцов при 80°С в

течение 10 минут. Высушенный образец отжигался в атмосфере сухого воздуха при 400°C в течение часа. Электрические контакты формировались путём термического напыления хрома на слой *ZnO* через проволочную маску. Величина зазора между контактами составляла порядка 40 мкм.

Измерение температурной зависимости проводимости слоёв оксида цинка проводилось с помощью многофункционального лабораторного стенда [13]. Газовые пробы формировались методом барботирования. Синтетический воздух из генератора поступал в газосмесительную систему и смешивался с насыщенными парами воды или этанола в заданных пропорциях. Изменение концентрации паров анализируемых веществ достигалось регулировкой соотношения потоков газов. Суммарный расход газов составлял 100 мл/мин. Температура газовоздушных смесей поддерживалась на уровне 30°C с помощью термостата. Температурная зависимость проводимости образца измерялась в температурном диапазоне от 50 до 400°C со скоростью развёртки 0,4°C/мин и 30°C/мин при нагреве. Охлаждение образца до 50°C всегда осуществлялось со скоростью 30°C/мин.

Теоретические расчёты выполнялись с помощью программного комплекса, зарегистрированного в Реестре программ для ЭВМ [17].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

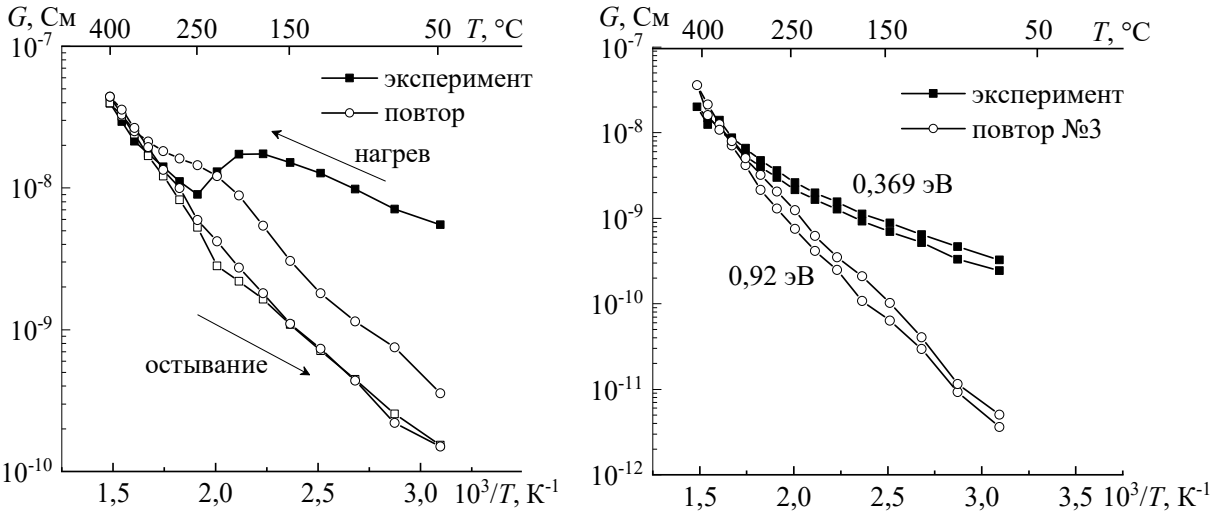
На рис. 1 в координатах Аррениуса представлены экспериментальные температурные зависимости проводимости образца, измеренные в сухом воздухе с различной скоростью развёртки. На температурной зависимости, измеренной при скорости развёртки 0,4°C/мин, имеется выраженный локальный минимум проводимости при 250°C (см. рис. 1 а). Результат хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами в работах [18-21]. Стоит отметить, что повторные измерения приводили к изменению вида температурной зависимости: так при скорости развёртки 0,4°C/мин локальный минимум становился менее выраженным, а при скорости 30°C/мин у зависимости изменялся наклон.

Температурную зависимость, измеренную со скоростью 0,4°C/мин, можно условно разделить на три участка, характеризующихся различными энергиями активации (см. рис. 2). Предполагается, что участок с отрицательной энергией активации в температурном диапазоне 175-250°C (участок II) связан с процессом диссоциации молекулярной формы кислорода на частично восстановленной поверхности $(10\bar{1}0)$ [0]:

$$O_2^-(ads) \rightarrow 2O^-(ads). \qquad (1)$$

Предполагается что энергетический уровень, индуцированный

хемосорбированным атомарным кислородом локализован в запрещённой зоне глубже, чем уровень, индуцированный молекулярной формой ($E_c - E_a > E_c - E_m$). Большая глубина залегания может объяснить наличие участка, на котором при увеличении температуры происходит снижение проводимости. Уменьшение проводимости с повышением температуры объясняется тем, что электроны проводимости локализуются на глубоком акцепторном уровне, индуцированном атомарной формой кислорода O^-, что в свою очередь снижает концентрацию свободных носителей заряда.



а б

Рис. 1. Температурная зависимость проводимости слоёв *ZnO* в сухом воздухе, измеренная с различной скоростью развёртки: 0,4°С/мин (а) и 30°С/мин (б).

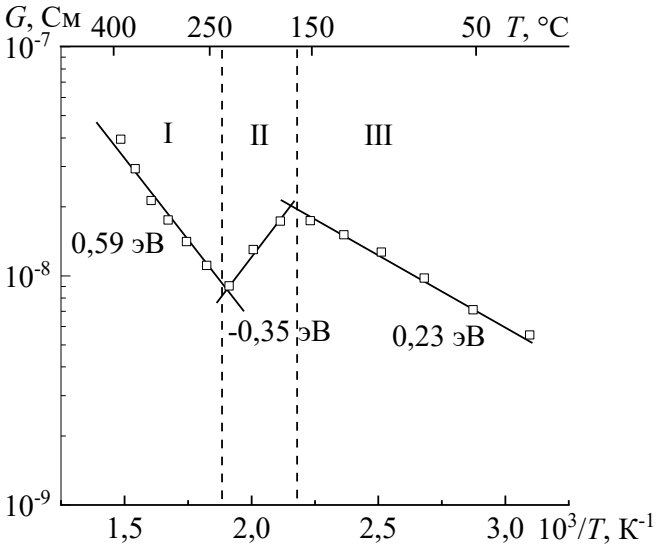
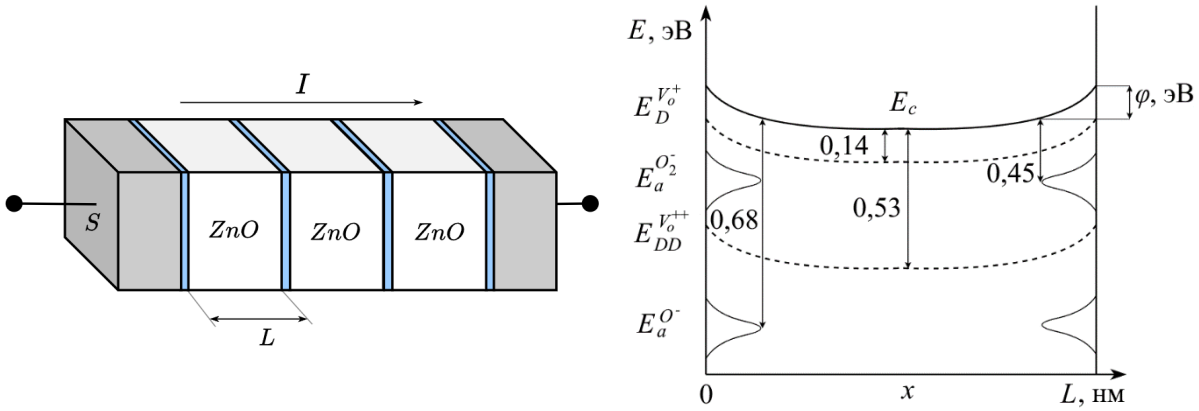


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости образца в сухом воздухе со скоростью развёртки 0,4°С/мин, с отмеченными на ней участками, характеризующимися различной энергией активации.

При скорости развёртки 30°C/мин температурная зависимость проводимости имела монотонный вид. Энергия активации проводимости при повторных измерениях увеличивалась, что, вероятно, связано с изменением соотношения адсорбированных форм кислорода на поверхности.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных закономерностей на температурной зависимости проводимости полупроводниковых слоёв оксида цинка предложена модель, которая учитывает существование молекулярной и атомарной формы адсорбированного кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов металлов. На рис. 3 схематически изображена геометрия (см. рис. 3 а) и энергетическая диаграмма (см. рис. 3 б) моделируемой структуры.



а б

Рис. 3. Схематичное представление геометрии моделируемой структуры (а) и энергетическая структура запрещённой зоны частично обеднённого зерна *ZnO* (б), использованные при моделировании температурной зависимости проводимости.

Согласно математической модели, основанной на теории двойных барьеров Шоттки (ДБШ) проводимость поликристаллических слоёв модулируется величиной потенциального барьера между кристаллитами. Проводимость структуры, состоящей из последовательно соединённых зёрен, контактирующих через поверхность (см. рис. 3 б), рассчитывалась как:

$$G = \left(\int_0^{L \cdot N} \frac{1}{q \mu_e n(x)} \cdot \frac{dx}{S} \right)^{-1}, \qquad (2)$$

где $n = N_c \cdot \exp(\varphi / k_b T)$ – концентрация электронов вблизи дна зоны проводимости с эффективной плотностью состояний N_c, μ_e – эффективная подвижность электронов, L – характерный размер зерна, N – количество зёрен в моделируемой структуре, S – площадь поперечного сечения.

Распределение электростатического потенциала $\varphi(x)$ по глубине зерна *ZnO* определялось из численного решения самосогласованной

краевой задачи

$$div\left(\varepsilon\varepsilon_0 E\right) = N_D^+ + N_{DD}^+ - n\,, \tag{3}$$

с граничными условиями:

$$\begin{cases} \varphi(b_i) = \varphi_s, i = 1..N+1, \\ \int_0^{N\cdot L}\left(N_D^+ + N_{DD}^+ - n\right)dx = N_s\left(N_{a1}^- + N_{a2}^- + N_{a3}^-\right). \end{cases} \tag{4}$$

$$N_D^+\left(E_D\right) = N_D \cdot f_D\left(E_D\right), \tag{5}$$

$$N_a^-\left(E_a\right) = N_a \cdot f_a\left(E_a\right), \tag{6}$$

где ε – статическая диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 – электрическая постоянная, E – электростатическое поле, N_D^+ и N_{DD}^+ – плотность ионизированной мелкой (V_o^+) и глубокой (V_o^{++}) донорной примеси в объёме зерна соответственно, $n = N_c \cdot \exp(\varphi / k_b T)$ – концентрация электронов вблизи дна зоны проводимости с эффективной плотностью состояний N_c, $\varphi(b_i)$ и φ_s – электростатический потенциал на границах зёрен и на поверхности соответственно, b_i – координаты границ зёрен, $L_c = \sqrt{\dfrac{\varepsilon\varepsilon_0 \cdot k_b T}{q^2 \cdot N_c}}$ – характеристическая длина экранирования, k_b – постоянная Больцмана, T – рабочая температура, $N_{a1}^-, N_{a2}^-, N_{a3}^-$ – плотность ионизированных центров адсорбции кислорода в различных конфигурациях (см. рис. 4), f – функции распределения Ферми-Дирака для электронов

$$f_a\left(E_a\right) = \frac{n}{n + n_a}, \tag{7}$$

$$f_D(E_D) = \frac{n_D}{n + n_D}, \tag{8}$$

где E_a и E_D – глубины залегания соответствующих примесных акцепторных уровней кислорода и донорных уровней объёмных кислородных вакансий соответственно, $n_a = N_c \cdot \exp\left(-E_a / k_b T\right)$ и $n_D = N_c \cdot \exp\left(-E_D / k_b T\right)$ – концентрации электронов при приближении уровня Ферми к акцепторным уровням кислорода и донорным уровням вакансий в объёме соответственно.

Начальное приближение для расчета электрического потенциала φ_0 находилось из решения уравнения электронейтральности для случая плоских зон ($\varphi << k_b T$):

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \left(N_D^+\left(\varphi_0\right) + N_{DD}^+\left(\varphi_0\right) - n\left(\varphi_0\right)\right) = \sum N_a^-\left(\varphi_0\right). \tag{9}$$

Поверхностная плотность адсорбированных частиц молекулярного

кислорода в конфигурации N_{a1} и N_{a2} (см. рис. 4) определялась из уравнений детального равновесия [0]:

$$\alpha P\left(N_s - N_{a1} - N_{a2} - N_{a3}\right) = N_{a1}\upsilon \cdot \exp\left(Q_{a1}/k_bT\right)\cdot\left(1-f_{a1}\right), \quad (10)$$

$$\alpha P\left(N_s - N_{a1} - N_{a2} - N_{a3}\right)^2 = N_{a2}\upsilon \cdot \exp\left(Q_{a2}/k_bT\right)\cdot\left(1-f_{a2}\right)^2, \quad (11)$$

где υ – характерная частота фонона, $\alpha = \kappa\delta\big/\sqrt{2\pi m k_b T_g}$ – кинетический коэффициент изотермы Ленгмюра, κ– коэффициент аккомодации, δ – площадь эффективного сечения захвата, P – парциальное давление кислорода, N_s – плотность центров адсорбции, Q_a – энергия связи молекулярного кислорода той или иной конфигурации с поверхностью (теплота десорбции).

На рис. 4 схематично представлен процесс диссоциативной адсорбции кислорода.

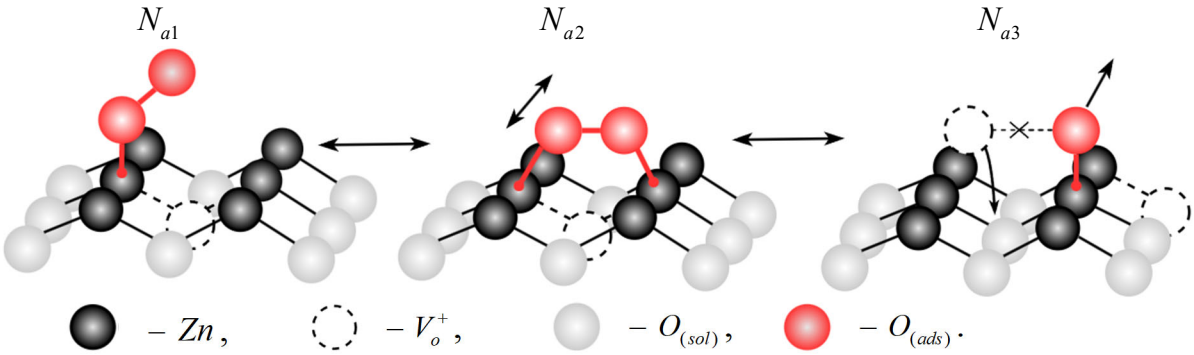


Рис. 4. Схематичное представление возможных конфигураций адсорбированного кислорода и его диссоциативной адсорбции на поверхности $(10\bar{1}0)$ ZnO.

Кислород адсорбируется в молекулярной форме на атом цинка с образованием одиночной связи вблизи поверхностной кислородной вакансии V_0^+, изображённой на рис. 4 а. Молекулярный кислород может адсорбироваться на соседние атомы цинка вблизи вакансии с образованием двойной связи (см. рис. 4 б) и диффундировать по поверхности. Кислородная вакансия способствует диссоциативной адсорбции (см. рис. 4 в), при этом, один из адатомов занимает вакантное место, восстанавливая поверхность, в то время как другой преобразуется в ион-радикал O^- [22].

Предположим, что адсорбция атомарного кислорода поддерживается только через диссоциацию молекулярного, параллельно происходит его ассоциация в молекулы или десорбция через нейтральную форму. В таком случае можно записать уравнение баланса для атомарного кислорода N_{a3}:

$$\eta \cdot N_{a2} = {N_{a3}}^2 + \beta \cdot N_{a3}, \quad (12)$$

где $\eta = K_{dis} \cdot \exp\left(-E_{dis} / k_b T\right)$ – процесс диссоциации молекул кислорода, $\beta = K_{des} \cdot \exp\left(-Q_{a3} / k_b T\right) \cdot (1 - f_{a3})$ – процесс десорбции атомарного кислорода в нейтральной форме, K_{dis}, K_{des} – константа скорости диссоциации и десорбции кислорода соответственно, E_{dis} – энергия диссоциации.

Предполагается, при высокой скорости развёртки время релаксации заполнения поверхности адсорбированными формами кислорода существенно больше времени эксперимента, поэтому на поверхности слоёв оксида цинка возникают метастабильные «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода. Электроны проводимости при этом оказываются локализованы на глубоком акцепторном уровне атомарного кислорода, что может объяснить более низкую проводимость при комнатной температуре после остывания ($\sim 10^{-10}$ См). На рис. 5 изображены температурные зависимости проводимости образца при различной степени заполнения адсорбционных центров кислорода «замороженной» атомарной формой $\theta_a = N_a / N_s$.

Видно, что при увеличении θ_a зависимость становится более монотонной, и в конечном итоге при $\theta_a \approx 10^{-3}$ может быть аппроксимирована простым соотношением

$$G \simeq G_0 \exp\left(-\frac{qE_{a3}}{k_b T}\right), \tag{13}$$

откуда можно получить зависимость для координат Аррениуса

$$\frac{d\ln(G)}{dT^{-1}} \simeq -\frac{qE_{a3}}{k_b T}. \tag{14}$$

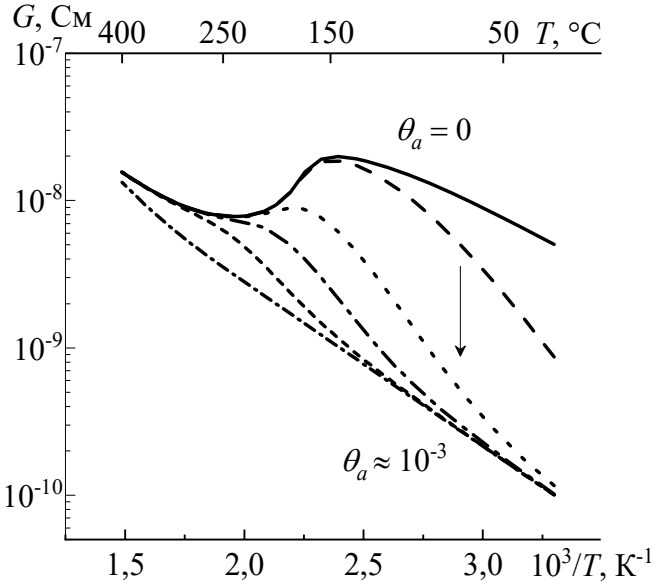


Рис. 5. Семейство расчетных температурных зависимостей проводимости при различном уровне заполнения поверхности атомарной формой кислорода в «замороженном» состоянии.

На рис. 6 изображена аппроксимация экспериментальных данных с использованием уточнённых параметров модели, значения которых приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров, использованных для аппроксимации.

Наименование параметра модели	Значение	Ед. изм.	Источник
Характерный размер зерна L	64	нм	
Ширина запрещённой зоны E_g	3,3	эВ	[26]
Эффективная масса электрона	$0{,}24 \cdot m_e$	а.е.м	[27]
Эффективная масса дырки	$0{,}59 \cdot m_e$	а.е.м	
Эффективная подвижность электронов μ_e	0,8	см^2/В·с	подбор
Статическая диэлектрическая проницаемость материала ε	8,49	Ф/м	[28]
Площадь эффективного сечения захвата δ	0,169	нм^2	вычисление
Плотность поверхностных центров адсорбции N_s	10^{14}	см$^{-2}$	[29]
Концентрация мелких доноров в объёме N_D	$2{,}6\times10^{18}$	см$^{-3}$	[30]
Концентрация глубоких доноров в объёме N_{DD}	2×10^{18}	см$^{-3}$	[30]
Глубина залегания уровня E_D	0,14	эВ	[31]
Глубина залегания уровня E_{DD}	0,53	эВ	[31]
Температура воздуха	30	°C	эксперимент
Парциальное давление кислорода P	21198	Па	эксперимент
Парциальное давление насыщенных паров этанола P_{et}	10505	Па	эксперимент
Молярная масса кислорода (O_2)	32	г/моль	вычисление
Молярная масса этанола	46	г/моль	вычисление
Глубина залегания уровня кислорода в конфигурации E_{a1}	0,3	эВ	подбор
Глубина залегания уровня кислорода в конфигурации E_{a2}	0,45	эВ	подбор
Глубина залегания уровня атомарного кислорода E_{a3}	0,68	эВ	подбор
Глубина залегания уровня этанола E_d	0,2	эВ	подбор
Энергия связи Q_{a1}	0,33	эВ	подбор
Энергия связи Q_{a2}	0,66	эВ	подбор
Энергия связи Q_{a3}	0,33	эВ	подбор
Энергия связи Q_d	0,6	эВ	подбор
Энергия диссоциации E_{dis}	0,53	эВ	подбор

Выдвинуто предположение о том, что неравновесные «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода можно устранять с помощью термообработки образцов в восстанавливающих средах. Результаты расчётов проводимости образца в среде газа-восстановителя подтвердили выдвинутое предположение (см. рис. 7 а). В рамках расчётов полагалось, что некоторую часть поверхности уже занимает глубокий акцептор в «замороженном» состоянии. Задача о распределении электростатического потенциала решалась теперь с расширенными граничными условиями:

$$\begin{cases} \varphi(b_i) = \varphi_s, i = 1..N+1, \\ \int\limits_0^{N \cdot L} \left(N_D^+ + N_{DD}^+ - n \right) dx = N_s \left(N_{a1}^- + N_{a2}^- + N_{a3}^- + \theta_a - N_d^+ \right), \end{cases} \tag{15}$$

где $\theta_a = const$ – постоянная концентрация «замороженного» атомарного кислорода, не зависящая от температуры, N_d^+ – концентрация ионизированных адсорбированных частиц этанола, которая рассчитывалась из уравнений детального равновесия по аналогии с (10) и (11)

$$\alpha_{et} P_{et} \left(N_s - N_{a1} - N_{a2} - N_{a3} - N_d \right) = N_d \upsilon \cdot \exp\left(Q_d / k_b T \right) \cdot \left(1 - f_d \right). \tag{16}$$

Для экспериментальной проверки теоретических расчётов измерялась температурная зависимость проводимости в сухом воздухе и парах этанола со скоростью развёртки 30°C/мин (см. рис. 8 а).

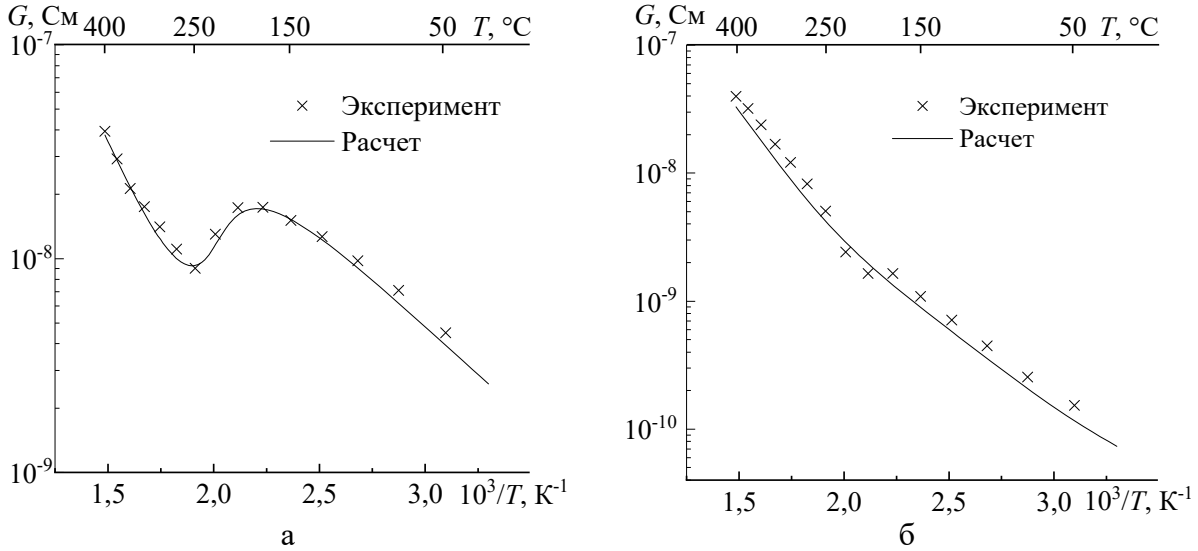


Рис. 6. Аппроксимация температурных зависимостей проводимости образцов *ZnO* в сухом воздухе, измеренных при скорости развёртки 0,4°C/мин (а) и 30°C/мин (б).

При измерении температурной зависимости в парах этанола виден нелинейный участок, который не наблюдается при измерениях в парах воды, что может указывать на различие механизма отклика. Образцы

обладают воспроизводимым откликом к парам этанола и воды в исследуемом температурном диапазоне. Наблюдаемый локальный максимум отклика к этанолу при температуре 375±10°C сопоставим с литературными данными [23-25]. Снижение отклика при 400°C происходит из-за ионизации глубоких доноров в объёме V_o^{++}, при этом возрастает проводимость слоёв в сухом воздухе.

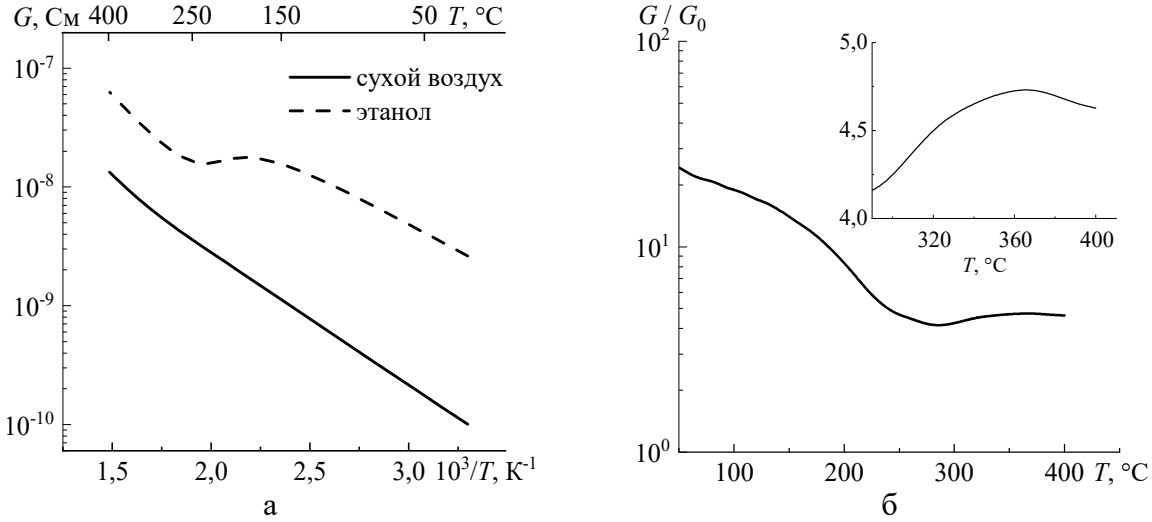


Рис. 7. Теоретические температурные зависимости проводимости слоёв оксида цинка в различных средах (а) и рассчитанная на их основе температурная зависимость отклика к парам этанола (б).

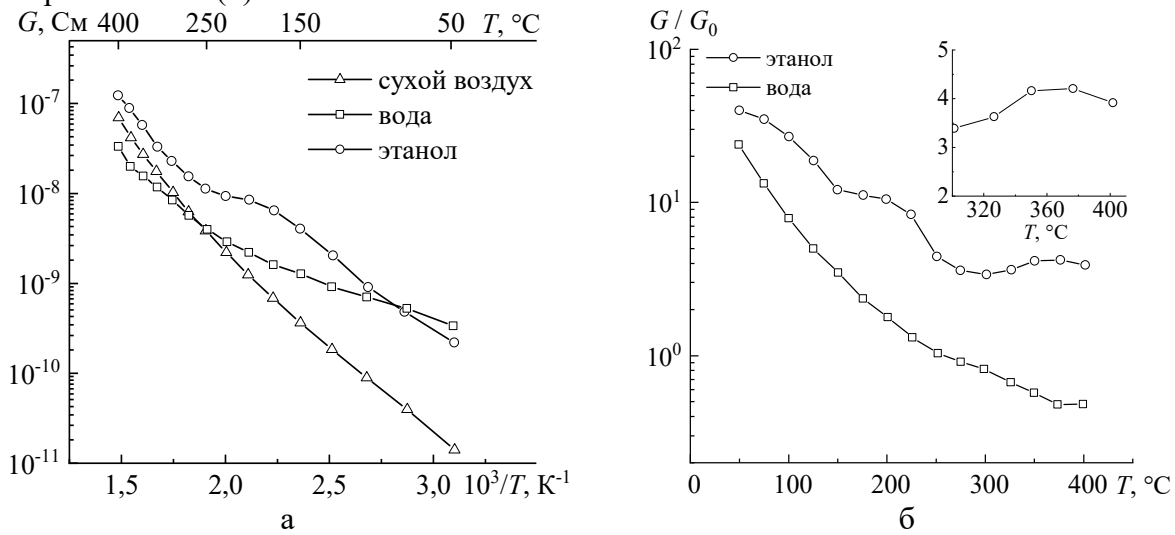


Рис. 8. Экспериментальные температурные зависимости проводимости при циклическом остывании в воздухе, парах этанола и воды (RH = 60%) при скорости развёртки 30°C/мин (а) и рассчитанная на их основе температурная зависимость отклика к этанолу и воде (б).

4. Заключение

С помощью золь-гель метода сформированы образцы на основе слоёв оксида цинка. Проведено экспериментальное и теоретическое

исследование температурной зависимости слоёв *ZnO* в сухом воздухе и парах этанола.

Показано влияние скорости развёртки при измерении температурной зависимости в сухом воздухе: при скорости 0,4°С/мин зависимость имеет нелинейный характер и имеет локальный минимум проводимости при 250±5°С, а при скорости 30°С/мин имеет монотонный вид.

Предложен механизм, объясняющий различие вида температурных зависимостей. При быстрой развёртке время релаксации заполнения поверхности адсорбированными формами кислорода существенно больше времени эксперимента, поэтому на поверхности слоёв оксида цинка возникают «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода.

Теоретически подтверждено влияние глубокого акцептора на вид температурной зависимости в сухом воздухе. Теоретические расчёты также подтверждают предположение о том, что влияние биографических или «замороженных» состояний можно уменьшить с помощью термообработки в восстанавливающей среде, например, парах этанола.

Установлено, что слои оксида цинка обладают газочувствительностью к этанолу в широком температурном диапазоне и перспективны с точки зрения разработки датчиков газа, функционирующих как при повышенных, так и комнатной температуре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-29-00289).

Библиографический список:

1. **Кисин, В.В.** Градуировка тонкопленочного сенсора газа / В.В. Кисин, В.В. Симаков, А.С. Ворошилов и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – Вып. 1. – С. 158-160.
2. **Симаков, В.В.** Влияние температуры на скорость роста нитевидных нанокристаллов диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов, А.И. Гребенников // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 4. – С. 96-100. DOI: 10.1134/S1063784216040216.
3. **Румянцева, М.Н.** Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М.Н. Румянцева, Е.А. Макеева, А.М. Гаськов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 122-129.
4. **Симаков, В.В** Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем / В.В. Симаков, Л.В. Никитина, И.В. Синев // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – Вып. 5. – С. 125-127.
5. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
6. **Ma, D.** Gas recognition method based on the deep learning model of sensor array response map / D. Ma, J. Gao, Z. Zhang, H. Zhao // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – V. 330. – Art. №. 129349. – 14 p. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129349.
7. **Fine, G.F.** Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring / G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions // Sensors. – 2010. – V. 10. – I. 6. – P. 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.
8. **Tiemann, M.** Porous metal oxides as gas sensors / M. Tiemann // Chemistry–A European Journal. – 2007. – V. 13. – I. 30. – P. 8376-8388. DOI: 10.1002/chem.200700927.

9. **Comini, E.** Metal oxide nano-crystals for gas sensing / E. Comini // Analytica Chimica Acta. – 2006. – V. 568. – I. 1-2. – P. 28-40. DOI: 10.1016/j.aca.2005.10.069.
10. **Клычков, Н.А.** Перекрестное влияние паров изопропанола и этанола на отклик полупроводникового сенсора газа / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, В.В. Ефанова, И.В. Синев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 746-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746.
11. **Корабель, М.Д.** Принципы создания виртуальной мультисенсорной системы для распознавания газовых смесей / М.Д. Корабель, И.В. Синев, Д.А. Шикунов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 827-835. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827.
12. **Смирнов, А.В.** Влияние термоциклирования на воспроизводимость температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок SnO_2 / А.В. Смирнов, А.И. Гребенников, И.В. Синёв, В.В. Симаков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 296-300.
13. **Клычков, Н.А.** Математическое моделирование проводимости поликристаллических слоёв широкозонных полупроводников при адсорбции на их поверхности газов - восстановителей в присутствии кислорода / Н.А. Клычков, Д.В. Курмашева, В.В. Симаков, И.В. Синев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424.
14. **Korotchenkov, G.** Electrical behavior of SnO_2 thin films in humid atmosphere / G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – V. 54. – I. 3. – P. 197-201. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00016-7.
15. **Клычков, Н.А.** Температурная зависимость проводимости пленки Cu: SnO_2 на воздухе / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 119-126. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.119.
16. **Patil, P.S.** Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO_2) thin films / P.S. Patil, R.K. Kawar, T. Seth et. al // Ceramics International. – 2003. – V. 29. – I. 7. – P. 725-734. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00224-9.
17. **Свидетельство № 2023687537 Российская Федерация**. Программный комплекс для расчета электрических свойств полупроводниковых сенсоров газа на основе поликристаллических пленок в газовых средах различного состава / Н. А. Клычков, В. В. Симаков, И. В. Синев; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». – № 2023687737; заявл. 17.12.2023; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 17.12.2023. – 1 с.
18. **Mahdi, J.K.B.** Temperature dependence conductivity and optical energy gap of ZnO modified CNTs prepared by sol-gel method / J.K.B. Mahdi, H.A. Banimuslem // AIP Conference Proceedings. – 2023. – V. 2591. – I. 1. – Art. №. 040029. – 10 p. DOI: 10.1063/5.0120451.
19. **Воробьева, Н.А.** Проводимость нанокристаллического ZnO (Ga) / Н.А. Воробьева, М.Н. Румянцева, П.А. Форш, А.М. Гаськов // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 637-641.
20. **Roy, T.K** Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects / T.K. Roy, D. Sanyal, D. Bhowmick, A. Chakrabarti // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – V. 16. – I. 2. – P. 332-336. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.018.
21. **Nakagawa, M.** Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films / M. Nakagawa, H. Mitsudo // Surface Science. – 1986. – V. 175. – I. 1. – P. 157-176. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90089-0.
22. **Yan, Y.** Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the ZnO $(10\bar{1}0)$ surface / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – I. 16. – Art. №. 161307. – 4 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.161307.
23. **Stambolova, I.** Lanthanum doped SnO_2 and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity / I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – V. 63. – I. 2. – P. 104-108. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00193-5.
24. **Suzuki, T.T.** Ethanol gas sensing by a Zn-terminated ZnO (0001) bulk single-crystalline substrate / T.T. Suzuki, T. Ohgaki, Y. Adachi et al. // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – I. 33. – P. 21104-21112. DOI: 10.1021/acsomega.0c02750.
25. **Piliai, L.** New insights towards high-temperature ethanol-sensing mechanism of ZnO-based chemiresistors / L. Piliai, D. Tomeček, M. Hruška et al. // Sensors. – 2020. – V. 20. – I. 19. – Art. №. 5602. – 14 p. DOI: 10.3390/s20195602.
26. **Srikant, V**. On the optical band gap of zinc oxide / V. Srikant, D.R. Clarke // Journal of Applied Physics.

– 1998. – V. 83. – I. 10. – P. 5447-5451. DOI: 10.1063/1.367375.
27. **Sharma, D.K.** A review on ZnO: Fundamental properties and applications / D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar // Materials Today: Proceedings. – 2022. – V. 49. – Part 8. – P. 3028-3035. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
28. **Yoshikawa, H.** Optical constants of ZnO / H. Yoshikawa, S. Adachi // Japanese Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 36. – I. 10. – P. 6237-6243. DOI: 10.1143/JJAP.36.6237.
29. **Weißenrieder, K.S.** Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors / K.S. Weißenrieder, J. Müller // Thin Solid Films. – 1997. – V. 300. – I. 1-2. – P. 30-41. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09471-0.
30. **von Wenckstern, H.** Donor levels in ZnO / H. von Wenckstern, S. Weinhold, G. Biehne et. al // In book: Advances in Solid State Physics; ed. by B. Kramer. – Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2006. – V. 45. – P. 263-274. DOI: 10.1007/11423256_21.
31. **Hofmann, D.M.** Properties of the oxygen vacancy in ZnO / D.M. Hoffman, D. Pfisterer, J. Sann et al. // Applied Physics A. – 2007. – V. 88. – P. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.

References:

1. Kisin V.V., Simakov V.V., Voroshilov S.A., et al. Graduirovka tonkoplenochnogo sensora gaza [Calibration of a thin-layer gas sensor], *Pribory i tekhnika eksperimenta [Instruments and Experimental Techniques]*, 2009, vol. 1, pp. 158-160. (In Russian).
2. Simakov V.V., Sinev I.V., Smirnov A.V., Grebennikov A.I. The effect of temperature on the growth rate of filamentous nanocrystals of tin dioxide formed by physical deposition from the vapor-gas phase, *Technical Physics*, 2016. vol. 61, issue 4, pp. 574-578. DOI: 10.1134/S1063784216040216.
3. Rumyanceva M.N., Makeeva E.A., Gas`kov A.M., Vliyanie mikrostruktury poluprovodnikovykh sensornykh materialov na khemosorbtsiyu kisloroda na ikh poverkhnosti [The effect of the microstructure of semiconductor sensor materials on the chemisorption of oxygen on their surface], *Rossijskij khimicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2008, vol. 52, issue 2, pp. 122-129. (In Russian).
4. Simakov V.V., Nikitina L.V., Sinev I.V. Apparatno-programmnyj kompleks mnogoparametricheskogo raspoznavaniya mnogokomponentnykh gazovykh smesej na osnove mul'tisensornykh mikrosistem [Hardware and software complex for multiparametric recognition of multicomponent gas mixtures based on multisensory microsystems], *Bashkirskij khimicheskij zhurnal [Bashkir Chemical Journal]*, 2010, vol. 17, issue 5. pp. 125-127. (In Russian).
5. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue 2, pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
6. Ma D., Gao J., Zhang Z., Zhao H. Gas recognition method based on the deep learning model of sensor array response map, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 330, art. no. 129349, 14 p. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129349.
7. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors*, 2010, vol. 10, issue 6, pp. 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.
8. Tiemann M. Porous metal oxides as gas sensors, *Chemistry–A European Journal*, 2007, vol. 13, issue 30, pp. 8376-8388. DOI: 10.1002/chem.200700927.
9. Comini E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 568, issue 1-2, pp. 28-40. DOI: 10.1016/j.aca.2005.10.069.
10. Klychkov N.A., Simakov V.V., Efanova V.V., Sinev I.V. Perekrestnoe vliyanie parov izopropanola i etanola na otklik poluprovodnikovogo sensora gaza [Cross effect of isopropanol and ethanol vapor on the response of a semiconductor gas sensor], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 746-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746. (In Russian).
11. Korabel M.D., Sinev I.V., Shikunov D.A. et al. Printsipy sozdaniya virtual'noj mul'tisensornoj sistemy dlya raspoznavaniya gazovykh smesej [Principles of creating a virtual multi-sensor system for recognition gas mixtures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 827-835. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827. (In Russian).
12. Smirnov A.V., Grebennikov A.I., Sinev I.V., Simakov V.V. Vliyanie termotsiklirovaniya na vosproizvodimost' temperaturnoj zavisimosti provodimosti nanostrukturirovannykh plyonok SnO_2 [The effect of thermal cycling on the reproducibility of the temperature dependence of the conductivity of nanostructured SnO_2 films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2013, vol. 5, pp. 296-300. (In Russian).

13. Klychkov N.A., Kurmasheva D.V., Simakov V.V., Sinev I.V. Matematicheskoe modelirovanie provodimosti polikristallicheskikh sloyov shirokozonnykh poluprovodnikov pri adsorbtsii na ikh poverkhnosti gazov - vosstanovitelej v prisutstvii kisloroda [Mathematical modeling the polycrystalline layers conductivity of wide-bandgap semiconductors during adsorption on their surface of gases-reducers in the presence of oxygen], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, vol. 15, pp. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424. (In Russian).
14. Korotchenkov G., Brynzari V., Dmitriev S. Electrical behavior of SnO_2 thin films in humid atmosphere, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, vol. 54, issue 3, pp. 197-201. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00016-7.
15. Klychkov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V. Temperaturnaya zavisimost' provodimosti plenki Cu: SnO_2 na vozdukhe [Temperature dependence of Cu: SnO_2 film conductivity in air medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, vol. 15, pp. 119-126. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.119. (In Russian).
16. Patil P.S., Kawar R.K., Seth T. et al. Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO_2) thin films, *Ceramics International*, 2003, vol. 29, issue 7, pp. 725-734. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00224-9.
17. Klychkov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V. *Programmnyj kompleks dlya rascheta elektricheskikh svojstv poluprovodnikovykh sensorov gaza na osnove polikristallicheskikh plenok v gazovykh sredakh razlichnogo sostava* [A software package for calculating the electrical properties of semiconductor gas sensors based on polycrystalline films in gaseous media of various compositions]. Certificate RF, no. 2023687537, 2023. (In Russian).
18. Mahdi J.K.B., Banimuslem H.A. Temperature dependence conductivity and optical energy gap of ZnO modified CNTs prepared by sol-gel method, *AIP Conference Proceedings*, 2023, vol. 2591, issue 1, art. no. 040029, 10 p. DOI: 10.1063/5.0120451.
19. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Forsh P.A., Gaskov A.M. Conductivity of nanocrystalline ZnO (Ga), *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 5, pp. 650-654. DOI: 10.1134/S1063782613050242.
20. Roy T.K., Sanyal D., Bhowmick D., Chakrabarti A. Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, issue 2, pp. 332-336. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.018.
21. Nakagawa M., Mitsudo H. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films, *Surface science*, 1986, vol. 175, issue 1, pp. 157-176. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90089-0.
22. Yan Y., Al-Jassim M.M., Wei S.H. Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the ZnO $(10\bar{1}0)$ surface, *Physical Review B*, 2005, vol. 72, issue 16, pp. 161307-1-161307-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.161307.
23. Stambolova I., Konstantinov K., Vassilev S. et al. Lanthanum doped SnO_2 and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, vol. 63, issue 2, pp. 104-108. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00193-5.
24. Suzuki T.T., Ohgaki T., Adachi Y. et al. Ethanol gas sensing by a Zn-terminated ZnO (0001) bulk single-crystalline substrate, *ACS Omega*, 2020, vol. 5, issue 33, pp. 21104-21112. DOI: 10.1021/acsomega.0c02750.
25. Piliai L., Tomeček D., Hruška M. et al. New insights towards high-temperature ethanol-sensing mechanism of ZnO-based chemiresistors, *Sensors*, 2020, vol. 20, issue 19, art. no. 5602, 14 p. DOI: 10.3390/s20195602.
26. Srikant V., Clarke D.R. On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, issue 10, pp. 5447-5451. DOI: 10.1063/1.367375.
27. Sharma D.K., Shukla S., Sharma K.K., Kumar V. A review on ZnO: Fundamental properties and applications, *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 49, part 8, pp. 3028-3035. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
28. Yoshikawa H., Adachi S. Optical constants of ZnO, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 36, issue 10, pp. 6237-6243. DOI: 10.1143/JJAP.36.6237.
29. Weißenrieder K.S., Müller J. Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 300, issue 1-2, pp. 30-41. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09471-0.
30. von Wenckstern H., Weinhold S., Biehne G. et. al. Donor levels in ZnO, *Advances in Solid State Physics*, ed. by B. Kramer. Heidelberg, Berlin, Springer-Verlag, 2006, vol. 46, 2006, pp. 263-274. DOI: 10.1007/11423256_21.
31. Hoffman D.M., Pfisterer D., Sann J. et al. Properties of the oxygen vacancy in ZnO, *Applied Physics A*, 2007, vol. 88, pp. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.

Original paper

The effect of deep surface acceptor states on the temperature-dependent conductivity of zinc oxide nanoparticles

N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev
Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.906

Abstract: An experimental and theoretical study was conducted on the temperature dependence of the conductivity of zinc oxide (*ZnO*) layers in dry air and ethanol. The study found that the conductivity of *ZnO* depends non-linearly on temperature, and its type varies depending on experimental conditions. Scanning speed directly affects the type of the temperature dependence, with a local minimum in conductivity between 250±5°C at a scanning rate of 0,4°C/min. However, monotonic dependencies are observed at slower scanning rates, such as 30°C/min, and a mechanism is proposed to explain the effect of the scanning velocity on the type of dependency. This mechanism involves the process of the thermal activation of oxygen molecules to form atomic oxygen at adsorption sites. The key idea behind this mechanism is that atomic oxygen forms deeper acceptor levels on zinc oxide surfaces compared to molecular oxygen. At a high scanning rate, the relaxation time for filling the surface with adsorbed oxygen is significantly longer than the experimental time. Therefore, metastable «frozen» states of atomic forms of adsorbed oxygen appear on the surface of zinc oxide layers. As a result, metastable «frozen» states of adsorbed atoms appear on the surface of zinc oxide layers. Based on calculations using this model, we propose a method for reducing the number of nonequilibrium atomic oxygen states by heating samples in a reducing medium.

Keywords: zinc oxide, semiconductor gas sensor, gas sensitivity at room temperature, temperature dependence of conductivity, oxygen dissociation, surface acceptor, Schottky double barrier model.

Клычков Никита Александрович – аспирант 3-го года обучения, Институт физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – 3rd year postgraduate student, Physics Institute, Saratov State University
Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University
Ilya V. Sinev – Ph. D., Docent, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 08.10.2024; принята/accepted 11.10.2024.

УДК 615.28:549.753.11 *Оригинальная статья*

Высвобождение цисплатина из биоинертных матриц в смеси с гидроксиапатитом

В.К. Крутько[1], Л.Ю. Маслова[1], В.А. Сучек[2], О.Н. Мусская[1], А.И. Кулак[1]
[1]ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, Сурганова, 9/1
[2]Научно-производственное ООО «Медбиотех»
220004, Республика Беларусь, Минск, Короля, 51
tsuber@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.922

Аннотация: Исследована динамика высвобождения цисплатина и его смесей с гидроксиапатитом из биоинертных матриц на основе углеродного войлока и полиэтилена. Изменение соотношения слоев полиэтилена и углеродного войлока в матрицах оказывало влияние на объемную концентрацию введенного цисплатина и продолжительность его высвобождения. Диффузия цисплатина из образцов ограничивалась количеством слоев полиэтилена. После кристаллизации при 800°С фазовый состав гидроксиапатита-α представлен 65% гидроксиапатита и 35% α-трикальцийфосфата, а гидроксиапатит- $\alpha\beta$ состоит из 50% гидроксиапатита, 35% α- и 15% β - трикальцийфосфата. Длительное высвобождение цисплатина в течение 44 суток наблюдалось в матрицах с 2-3 слоями углеродного войлока и 3-4 слоями полиэтилена и замедлялось до 58 суток при использовании смесей с гидроксиапатитом. Введение в матрицу смесей гидроксиапатит / цисплатин с различным содержанием гидроксиапатита и α- / β-трикальцийфосфатов замедляло высвобождение цисплатина на 14 суток и составило 58 суток за счет сорбции и/или связывания цисплатина с фосфатами кальция.

Ключевые слова: цисплатин, гидроксиапатит, трикальцийфосфат, углеродный войлок, биоинертная матрица, высвобождение.

1. Введение

Среди методов лечения злокачественных опухолей, развивающихся в костной ткани, химиотерапия остается наиболее распространенным методом, предполагающая эффективное использование цитотоксических препаратов [1]. Классическое использование химиотерапии подразумевает, что большая часть препарата высвобождается при генерализованном введении, вызывая резкое повышение его уровня в организме с последующим быстрым снижением, что приводит к нежелательным побочным эффектам на пике концентрации и недостаточному терапевтическому эффекту на исходе [2]. Вариабельность фармакокинетики химиопрепаратов может развивать непредсказуемую токсичность при генерализованном характере введения препарата [3].

Для устранения вышеуказанного ограничения разрабатывают способы адресной доставки химиопрепаратов в сочетании с биоинертными материалами в качестве носителей [4]. Такой подход позволяет достигать локальное контролируемое высвобождение препарата, обеспечивая постоянную концентрацию в течение длительного периода времени со

© В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, В.А. Сучек, О.Н. Мусская, А.И. Кулак, 2024

сниженными рисками токсичности.

Среди многих химиотерапевтических препаратов, широко используемых при лечении онкологических заболеваний, цисплатин является наиболее востребованным. Цисплатин или цис-диаминдихлорплатина (II) представляет собой платиновое соединение с квадратной плоской геометрией [5] и проявляет неспецифическую противоопухолевую активность.

Гидроксиапатит (ГА) является хорошо известным минеральным компонентом костной и зубной тканей и используется для доставки лекарственных средств [6, 7]. Взаимодействие и связывание ГА с лекарственными препаратами применяют для создания систем адресной доставки с остеотропными свойствами [8, 9]. Нанесение покрытий на основе ГА и цисплатина на металлические имплантаты позволяет формировать на поверхности высокопористое покрытие с устойчивым высвобождением лекарственного препарата [10-13]. Встречается множество вариантов адресной доставки цисплатина в сочетании с различными матрицами: металлические наночастицы, углеродные нанотрубки [14], биоразлагаемые полимеры [15] и полимерные гели [16], которые сорбируют ограниченное количество цисплатина с небольшим периодом высвобождения.

Разработка биоматериалов, максимально насыщенных препаратом с пролонгированным высвобождением в месте дефекта, является актуальной задачей для замещения обширных дефектов костной ткани при развитии онкологических заболеваний. Целью работы является исследование динамики высвобождения цисплатина в смеси с ГА из биоинертных матриц на основе углеродного войлока и полиэтилена.

2. Материалы и методы

В качестве биоинертной матрицы использовали биоматериал ИКВОБАН-Мт (НП ООО «Медбиотех»), изготовленный методом прессования при 145°С [17] высокомолекулярного полиэтилена (ПЭ) и углеродного войлока Карбопон В-актив (Карб-а).

Насыщение образцов цисплатином (УП «УНИДРАГМЕТ БГУ») проводили иммерсионным методом в течении суток с последующим высушиванием при 60°С, 2 ч. Массу цисплатина, введенного в образец, определяли по разнице масс образцов до и после насыщения.

Насыщение образцов смесью на основе синтетического ГА [18] и порошка цисплатина (ГА / цисплатин) проводили иммерсионным методом с использованием двух видов гелей ГА (ГА-α и ГА-$\alpha\beta$) при соотношении твердых веществ по массе ГА / цисплатин, равном 1000 : 1, с последующим высушиванием при 60°С в течении 1 ч.

Высвобождение цисплатина из образцов изучали по изменению концентрации высвободившегося цисплатина в физиологический раствор 0,9% *NaCl* (ОАО «Несвижский завод медицинских препаратов») спектофотометрическим методом с использованием UV-Vis спектрофотометра (Agilent 8453, США) и калибровочного графика. Высушенные образцы с цисплатином погружали в 10 мл 0,9% *NaCl* и оценивали высвобождение препарата каждые сутки, с заменой по 2 мл раствора 0,9% *NaCl* на свежий после отбора аликвоты.

Концентрацию цисплатина рассчитывали по уравнению калибровочной прямой в диапазоне концентраций 0,97-31,25 мкг/мл при доверительной вероятности $R^2 = 0{,}9971$:

$$I = 0{,}0135 \cdot c(Cis) + 0{,}0611, \quad (1)$$

где: I – интенсивность сигнала, отн. ед., $c(Cis)$ – концентрация цисплатина в растворе, мкг/мл.

Массу высвободившегося цисплатина рассчитывали по следующим уравнениям:

$$m_n = c(Cis)_n \cdot V, \quad (2)$$

$$m_{\Delta V_n} = c(Cis)_n \cdot \Delta V, \quad (3)$$

$$\Delta m_n = m_n - (m_{n-1} - m_{\Delta V_{n-1}}), \quad (4)$$

где: V – объем раствора 0,9% *NaCl*, мл; m_n – масса цисплатина в объеме V при измерении n, мкг; $c(Cis)_n$ – концентрация цисплатина в растворе при измерении n, мкг/мл; ΔV – объем, заменяемый на свежий раствор 0,9% *NaCl*, мл; $m_{\Delta V_n}$ – масса цисплатина, удаляемого из раствора при замене раствора 0,9% *NaCl* и измерении n, мкг; Δm_n – масса высвободившегося из образца цисплатина после частичной замены раствора 0,9% *NaCl*, мкг; m_{n-1} – масса цисплатина в объеме V предыдущего измерения $n-1$, мкг; $m_{\Delta V_{n-1}}$ – масса цисплатина, удаленного при замене раствора 0,9% *NaCl* в предыдущем измерении $n-1$, мкг.

Идентифицировали образцы рентгенофазовым анализом (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ADVANCE D8 (Bruker, Германия) на $Cu_{K\alpha} = 0{,}15405$ нм и базы данных ICDD PDF-2 [19]; ИК-Фурье спектроскопией на спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$ (массовое отношение образец / *KBr* = 1:800).

3. Результаты и обсуждение

Насыщение биоинертных матриц цисплатином изучали на четырех видах образцов с разным количеством слоев углеродного войлока Карб-а и ПЭ (см. рис. 1). Поскольку получение биоинертной матрицы требует высокотемпературного сплавления компонентов между собой, определили

термическую устойчивость цисплатина при температурах 50-200°С. Согласно РФА установлено (см. рис. 2), что в таком диапазоне температур дифрактограммы цисплатина не изменяются и соответствуют высокотемпературной β-модификации. Наибольшая кристалличность наблюдается у цисплатина прогретого при 50°С, а при других температурах только уменьшается интенсивность основного пика при 2θ 14,0°, поэтому цисплатин можно вводить в материал на стадии получения матрицы.

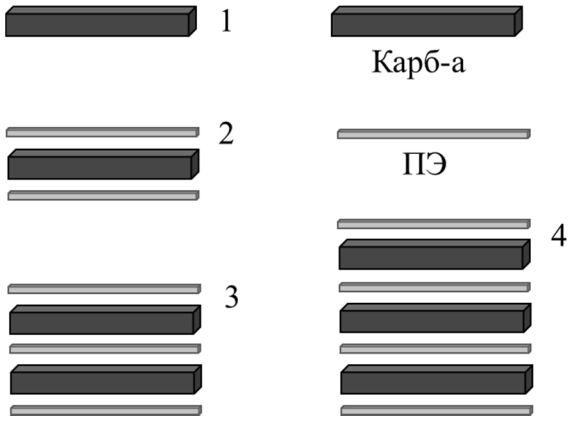


Рис. 1. Схематическое изображение биоинертных матриц: 1 – Карб-а; 2 – 1 сл. Карб-а / 2 сл. ПЭ; 3 – 2 сл. Карб-а / 3 сл. ПЭ; 4 – 3 сл. Карб-а / 4 сл. ПЭ.

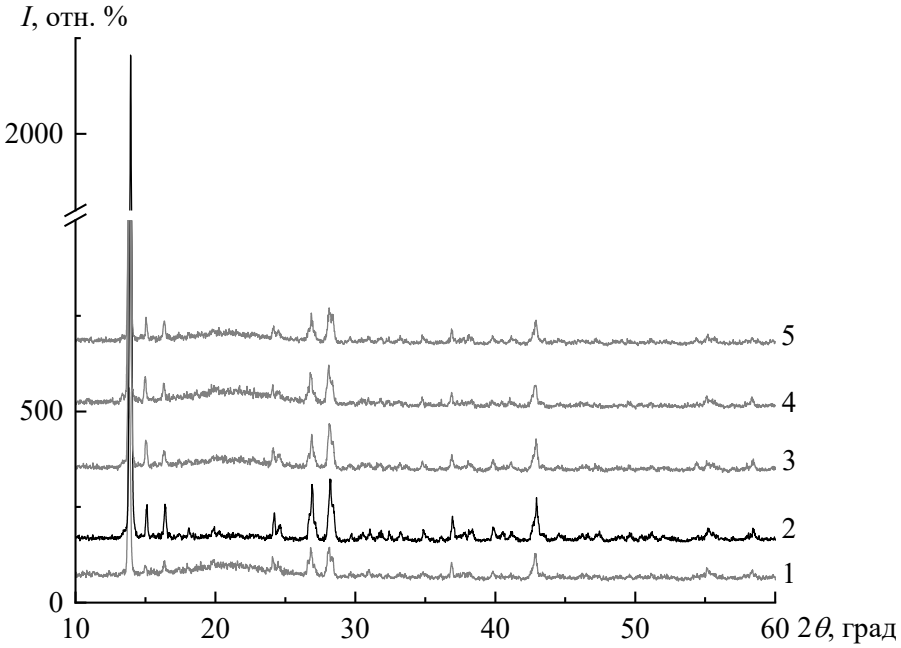
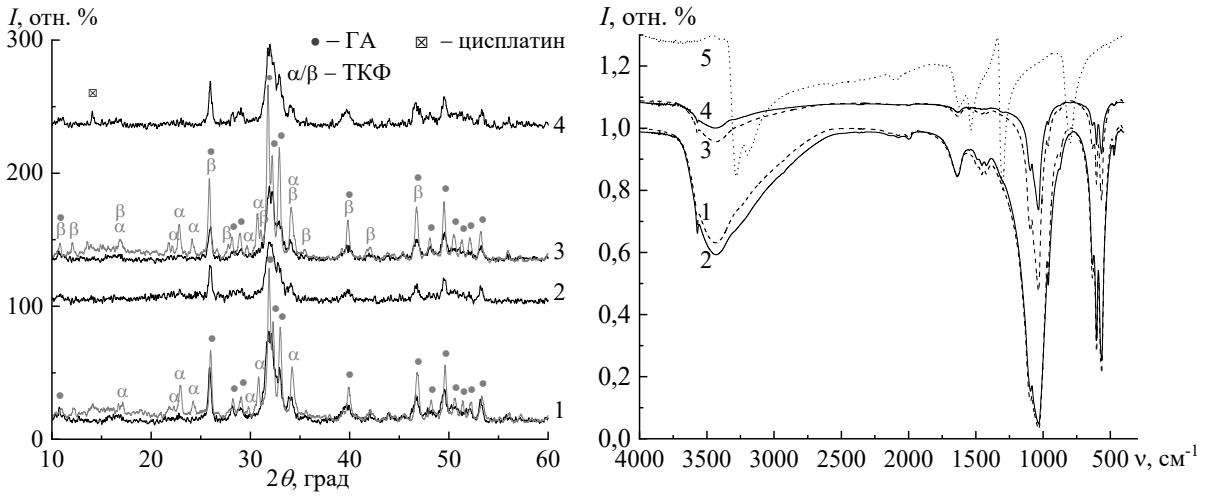


Рис. 2. Дифрактограммы порошка цисплатина, прогретого на воздухе при: 1 – не прогрет, 2 – 50°С, 3 – 100°С, 4 – 150°С, 5 – 200°С.

Смеси ГА / цисплатин получали на основе гелей ГА-α и ГА-$\alpha\beta$ в одинаковых условиях. Как следует из дифрактограмм (см. рис. 3 а, дифрактограммы 1, 3 серого цвета) после кристаллизации при 800°С

фазовый состав ГА-α представлен 65% ГА и 35% α-трикальцийфосфата (α-ТКФ), а ГА-$\alpha\beta$ состоит из 50% ГА, 35% α-ТКФ и 15% β-ТКФ. На дифрактограммах ксерогелей ГА после 60°С (см. рис. 3 а, дифрактограммы 1, 3 черного цвета) видно, что они аморфизированы, при этом исходя из интенсивности уширенных рефлексов установлено, что ГА-$\alpha\beta$ аморфизирован в большей степени, чем ГА-α. Согласно РФА смесей ГА / цисплатин, основной рефлекс цисплатина при 2θ 14,0° (см. рис. 3 а, дифрактограммы 2, 4) проявляется только в смеси с ГА-$\alpha\beta$, при этом повышается степень кристалличности ГА-$\alpha\beta$. Для ГА-α с цисплатином наблюдается обратный тренд – основной рефлекс цисплатина не идентифицируется, а степень аморфизированности ГА-α увеличивается, что может быть связано с внедрением цисплатина в решетку ГА, либо со связыванием аквакомплексов цисплатина с OH^- группами ГА [20, 21].

Ксерогели ГА и смеси ГА / цисплатин на ИК-спектрах (см. рис. 3 б) характеризуются полосами при 1034, 965, 605 и 559 см$^{-1}$ валентных и деформационных колебаний PO_4-тетраэдров, характерными для α- / β-ТКФ и ГА. Присутствует широкая полоса поглощения координированной воды и системы водородных связей при 3550–3000 см$^{-1}$, проявляется полоса при 3570 см$^{-1}$ колебаний связи $O-H$, соответствующая ГА. Учитывая, что соотношение ГА и цисплатина в смесях очень мало, а также происходит взаимодействие между компонентами смеси, характеристические полосы цисплатина (см. рис. 3 б, спектр 5) слабо различимы. Однако на ИК-спектре смеси ГА-$\alpha\beta$ / цисплатин (см. рис. 3 б, спектр 4) присутствуют плечи при 1303 см$^{-1}$ и 3280 см$^{-1}$, что согласуется с данными РФА.



а б

Рис. 3. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) ГА и смеси ГА / цисплатин: 1 – ГА-α; 2 – ГА-α / цисплатин; 3 – ГА-$\alpha\beta$; 4 – ГА-$\alpha\beta$ / цисплатин; 5 – цисплатин.

Установлено, что после насыщения биоинертных матриц цисплатином в образцах 1 и 2 (см. Таблицу 1) объемная концентрация цисплатина отличается незначительно. Наличие двух слоев ПЭ в образце 2 способствует увеличению количества вводимого цисплатина за счет ограничения выхода суспензии цисплатина при иммерсионном методе насыщения. Тенденция сохраняется для образца 3 (2 Карб-а / 3 ПЭ), количество введенного цисплатина увеличивается пропорционально увеличению объема образца. Однако в образце 4 (см. Таблицу 1) наблюдалось малое количество введенного цисплатина, что может быть связано с чрезмерным количеством ПЭ в матрице по отношению к Карб-а, что приводило к уменьшению удельной площади поверхности материала.

Таблица 1. Характеристика матриц до и после введения цисплатина.

№	Состав образца, слои (кол-во)		Объем образца, $см^3$	Масса введенного цисплатина, мг	Объемная конц-я цисплатина в образце, мг/$см^3$	Время высвобо-ждения, сутки	Кол-во высвободившегося цисплатина, мг
	Карб-а	ПЭ					
1	1	–	0,3	5,60	18,7	42	3,89
2	1	2	0,3	6,67	22,2	42	3,93
3	2	3	0,6	9,89	16,5	44	11,2
4	3	4	0,9	4,93	5,5	34	5,20

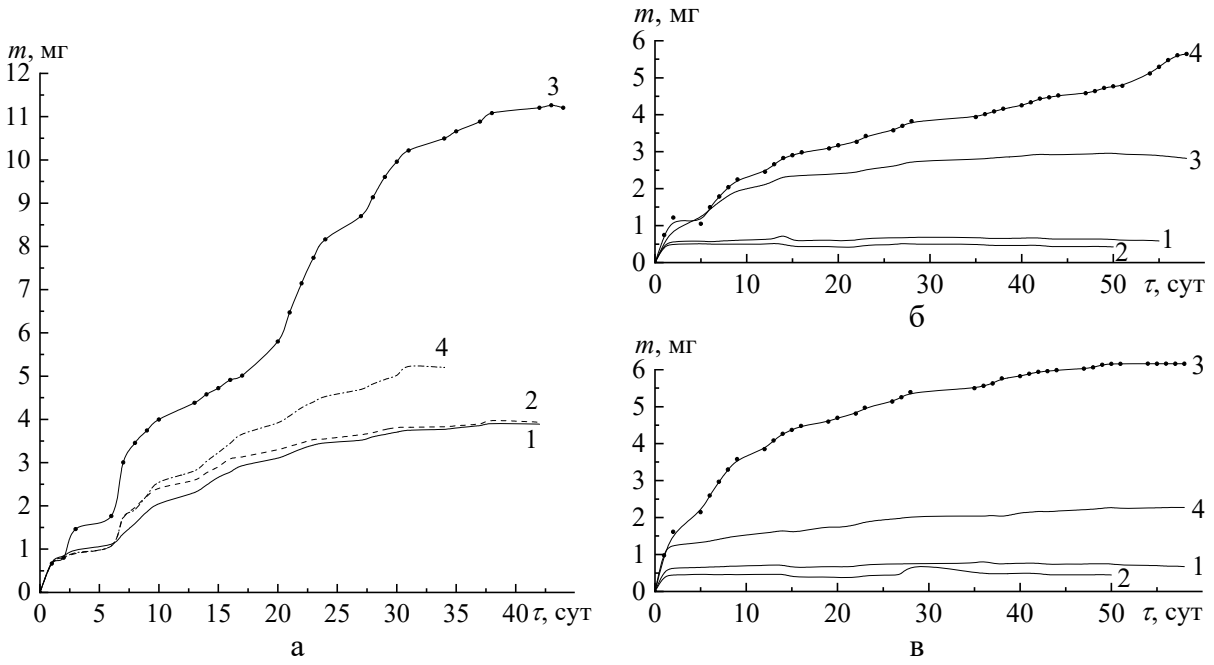


Рис. 4. Кривые высвобождения из биоинертных матриц цисплатина (а) и ГА / цисплатин (б, в) в растворе 0,9% *NaCl*: 1 – Карб-а; 2 – 1 Карб-а / 2 ПЭ; 3 – 2 Карб-а / 3 ПЭ; 4 – 3 Карб-а / 4 ПЭ; (б) – ГА-α, (в) – ГА-$\alpha\beta$.

Независимо от количества слоев Карб-а и ПЭ в матрицах цисплатин высвобождался ступенчато (см. рис. 4 а), можно выделить до 6 стадий. Время полного высвобождения цисплатина для образцов 1 (1 Карб-а) и 2 (1 Карб-а / 2 ПЭ) составило 42 суток, при этом динамика высвобождения

была одинаковой и наличие двух слоев ПЭ практически не влияло на высвобождение. Для образца 3 (2 Карб-а / 3 ПЭ) наблюдалось наибольшее время высвобождения цисплатина, 44 суток, что может быть связано с наибольшим количеством введенного цисплатина и оптимальным количеством ПЭ в матрице по отношению к Карб-а. Ступенчатое высвобождение цисплатина может быть связано с диффузионными процессами переноса препарата из объема образца к его поверхности и ограничением диффузионных потоков слоями ПЭ. Наименьшее время высвобождения наблюдалось для образца 4 (3 Карб-а / 4 ПЭ) – 34 суток. Масса введенного цисплатина определенная взвешиванием, и количество высвободившегося цисплатина, определенное спектрофотометрически (см. Таблицу 1), отличаются за счет длительного эксперимента по высвобождению цисплатина, в результате чего частично осыпались матрицы Карб-а в растворе 0,9% $NaCl$.

Процесс высвобождения цисплатина из образцов, пропитанных смесями ГА / цисплатин (см. Таблицу 2), после 2-5 суток происходил равномерно со слабо выраженными стадиями.

Таблица 2. Характеристика матриц до и после введения смесей ГА / цисплатин

№	Состав образца, слои (кол-во)		Объем образца, см^3	Время высвобождения, сутки	Кол-во высвободившегося цисплатина, мг
	Карб-а	ПЭ			
ГА-α / цисплатин					
1	1	–	0,3	56	0,57
2	1	2	0,3	50	0,42
3	2	3	0,6	58	2,82
4	3	4	0,9	58	5,64
ГА-$\alpha\beta$ / цисплатин					
1	1	–	0,3	58	0,67
2	1	2	0,3	50	0,44
3	2	3	0,6	58	6,16
4	3	4	0,9	58	2,27

Образцы 1 и 2 в смеси с ГА-α / ГА-$\alpha\beta$ имеют одинаковый профиль высвобождения (см. рис. 4 б, в) с высоким выходом цисплатина в первые 2-3 суток и поддержанием одинаковой концентрации высвобождающегося препарата в течение продолжительного времени 50-58 суток. В образце 3 с ГА-α (см. рис. 4 б) высвобождение имеет слабо выраженный ступенчатый характер до 13-15 суток. В образце 3 с ГА-$\alpha\beta$ (см. рис. 4 в) кривая высвобождения имеет вид, близкий к логарифмической функции времени. Для образца 4 с ГА-α (см. рис. 4 б) наблюдается ступенчатое высвобождение цисплатина до 8 суток с дальнейшим плавным переходом

в стабильный диапазон концентрации, а для образца на основе ГА-$\alpha\beta$ (см. рис. 4 в) выявлен высокий выход препарата в первые 2 суток с переходом на плато до 58 суток.

Выявлено, что соотношение слоев Карб-а и ПЭ в биоинертной матрице определяет объемную концентрацию вводимого цисплатина и процесс его высвобождения. Наибольшая объемная концентрация цисплатина наблюдается для соотношения 1 Карб-а / 2 ПЭ, а наибольшее время высвобождения (44 суток) – для соотношения 2 Карб-а / 3 ПЭ.

Насыщение биоинертных матриц смесью цисплатина с ГА, содержащим α-/β-ТКФ, изменяют динамику его высвобождения, что может быть обусловлено как связыванием цисплатина с кальцийфосфатами так и особенностями многослойной структуры матрицы, ограничивающей диффузионные процессы, за счет чего увеличивается время высвобождения препарата на 14-16 сутки.

4. Заключение

Получены биоинертные матрицы на основе Карб-а и ПЭ, насыщенные цисплатином и его смесями с ГА. Изменение соотношения ПЭ и Карб-а влияет на объемную концентрацию введенного цисплатина в матрицах и продолжительность его высвобождения. Введение в матрицы смесей ГА / цисплатин замедляет высвобождение препарата за счет различных типов взаимодействия кальцийфосфатов с цисплатином и его аквакомплексами. Равномерное высвобождение препарата характерно для смеси с высоким содержанием фаз α-/β-ТКФ в ГА, что обусловлено сорбцией цисплатина. Высвобождение цисплатина из биоинертных матриц состава 2 Карб-а / 3 ПЭ происходит в течение 44 суток, при этом в сочетании с ГА время высвобождения увеличивается на 14 сутки.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» по заданию 2.1.04.7 на 2021-2025 гг. и гранта НАН Беларуси № 2024-27-144.

Библиографический список

1. **Furue, H.** Chemotherapy cancer treatment during the past sixty years / H. Furue // Japanese Journal of Cancer and Chemotherapy. – 2003. – V. 30. – I. 10. – P. 1404-1411.
2. **Hryniuk, W.M.** Applications of dose intensity to problems in chemotherapy of breast and colorectal cancer / W.M. Hryniuk, A. Figueredo, M. Goodyear // Seminars in Oncology. – 1987. – V. 14. – I. 4. – Suppl. 4. – P. 3-11.
3. **Undevia, S.D.** Pharmacokinetic variability of anticancer agents / S.D. Undevia, G. Gomez-Abuin, M.J. Ratain // Nature Reviews Cancer. – 2005. – V. 5. – I. 6. – P. 447-458. DOI: 10.1038/nrc1629.
4. **Veselov, V.V.** Targeted delivery methods for anticancer drugs / V.V. Veselov, A.E. Nosyrev, L. Jicsinszky et al. // Cancers (Basel). – 2022. – V. 14. – I. 3. – Art. № 622. – 28 p. DOI: 10.3390/cancers14030622.
5. **Dasari, S.** Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanisms of action / S. Dasari, P.B. Tchounwou // European Journal of Pharmacology. – 2014. – V. 740. – P. 364-378. DOI: 10.1016/j.ejphar.2014.07.025.
6. **Крутько, В.К.** Формирование биомиметического апатита на кальцийфосфатной пенокерамике в

стандартном и бескарбонатном модельных растворах / В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, О.Н. Мусская, А.И. Кулак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 982-991. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.982.

7. **Olton, D.** Nanostructured calcium phosphates (NanoCaPs) for non-viral gene delivery: influence of the synthesis parameters on transfection efficiency / D. Olton, J. Li, M.E. Wilson et al. // Biomaterials. – 2007. – V. 28. – I. 6. – P. 1267-1279. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.10.026.

8. **Крутько, В.К.** Композиты на основе кальцийфосфатной пенокерамики и геля гидроксиапатита / В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, О.Н. Мусская, А.И. Кулак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 791-799. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.791.

9. **Fujisaki, J.** Osteotropic drug delivery system (ODDS) based on bisphosphonic prodrug. V. Biological disposition and targeting characteristics of osteotropic estradiol / J. Fujisaki, Y. Tokunaga, T. Takahashi et al. // Biological and Pharmaceutical Bulletin. – 1997. – V. 20. – I. 11. – P. 1183-1187. DOI: 10.1248/bpb.20.1183.

10. **Miguel, de L.** Osteotropic polypeptide nanoparticles with dual hydroxyapatite binding properties and controlled cisplatin delivery / L. de Miguel, I. Popa, M. Noiray et al. // Pharmaceutical Research. – 2015. – V. 32. – I. 5. – P. 1794-1803. DOI: 10.1007/s11095-014-1576-z.

11. **Lai, Y.-L.** Electrochemical deposition of cisplatin on pure magnesium / Y.-L. Lai, C.-C. Lin, S.-R. Hsu, S.-K. Yen // Journal of The Electrochemical Society. –2018. – V. 165. – № 5. – P. D196-D205. DOI: 10.1149/2.0501805jes.

12. **Saber-Samandari, S.** The effective role of hydroxyapatite based composites in anticancer drug delivery systems / S. Saber-Samandari, N. Nezafati, S. Saber-Samandari // Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems. – 2016. – V. 33. – I. 1. – P. 41-75. DOI: 10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v33.i1.30.

13. **Benedetti, M.** Adsorption of the cis-$[Pt(NH_3)_2(P_2O_7)]^{(2-)}$ (phosphaplatin) on hydroxyapatite nanocrystals as a smart way to selectively release activated cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (cisplatin) in tumor tissues / M. Benedetti, F. De Castro, A. Romano et al. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2016. – V. 157. – P. 73-79. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2016.01.019.

14. **Marcato, P.D.** Cisplatin properties in a nanobiotechnological approach to cancer: a mini-review / P.D. Marcato, W.J. Fávaro, N. Durán // Current Cancer Drug Targets. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 458-476. DOI: 10.2174/1568009614666140508154020.

15. **Gao, L.** The improved antitumor efficacy of continuous intratumoral chemotherapy with cisplatin-loaded implants for the treatment of sarcoma 180 tumor-bearing mice / L. Gao, S. Cai, A. Cai et al. // Drug Delivery. – 2019. – V. 26. – I. 1. – P. 208-215. DOI: 10.1080/10717544.2019.1574938.

16. **Shikanov, A.** Cisplatin tumor biodistribution and efficacy after intratumoral injection of a biodegradable extended release implant / A. Shikanov, S. Shikanov, B. Vaisman et al. // Chemotherapy Research and Practice. – 2011. – V. 2011. – I. 1. – Art. № 175054. – 9 p. DOI: 10.1155/2011/175054.

17. **Пат. 21881 Республика Беларусь, МПК A 61L 27/40.** Углеволокнистый композиционный материал для устранения дефектов мягких тканей / Дубкова В.А.; заявитель и патентообладатель Дубкова В.А. – заявл. 18.11.14; опубл. 30.04.18. – 9 с.

18. **Крутько, В.К.** Кальцийфосфатная пенокерамика, полученная обжигом порошковой смеси гидроксиапатит–монокальцийфосфат моногидрат / В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, О.Н. Мусская и др. // Стекло и керамика. – 2021. – Вып. 12. – С. 15-21.

19. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2. – 01.07.2024.

20. **Barroug, A.** Interactions of cisplatin with calcium phosphate nanoparticles: *in vitro* controlled adsorption and release / A. Barroug, L.T. Kuhn, L.C. Gerstenfeld, M.J. Glimcher // Journal of Orthopaedic Research. – 2004. – V. 22. – I. 4. – P. 703-708. DOI: 10.1016/j.orthres.2003.10.016.

21. **Barroug, A.** Hydroxyapatite crystals as a local delivery system for cisplatin: adsorption and release of cisplatin in vitro / A. Barroug, M.J. Glimcher // Journal of Orthopaedic Research. – 2002. – V. 20. – I. 2. – P. 274-280. DOI: 10.1016/S0736-0266(01)00105-X.

References

1. Furue H. Chemotherapy cancer treatment during the past sixty years, *Japanese Journal of Cancer and Chemotherapy*, 2003, vol. 30, issue 10, pp. 1404-1411.

2. Hryniuk W.M., Figueredo A., Figueredo M., Goodyear M. Applications of dose intensity to problems in chemotherapy of breast and colorectal cancer, *Seminars in Oncology*, 1987, vol. 14, issue 4, supplement 4, pp. 3-11.

3. Undevia S.D., Gomez-Abuin G., Ratain M.J. Pharmacokinetic variability of anticancer agents, *Nature*

Reviews Cancer, 2005, vol. 5, issue 6, pp. 447-458. DOI: 10.1038/nrc1629.
4. Veselov V.V., Nosyrev A.E., Jicsinszky L. et al. Targeted delivery methods for anticancer drugs, *Cancers (Basel)*, 2022, vol. 14, issue 3, art. no. 622, 28 p. DOI: 10.3390/cancers14030622.
5. Dasari S., Tchounwou P.B. Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanisms of action, *European Journal of Pharmacology*, 2014, vol. 740, pp. 364-378. DOI: 10.1016/j.ejphar.2014.07.025.
6. Krut'ko V.K., Maslova L.Yu., Musskaya O.N., Kulak A.I. Formirovanie biomimeticheskogo apatita na kal'tsijfosfatnoj penokeramike v standartnom i beskarbonatnom model'nykh rastvorakh [Formation of biomimetic apatite on calcium phosphate foam ceramics in standard and carbonate-free model solutions], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 15, pp 982-991. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.982. (In Russian).
7. Olton D., Li G., Wilson M.E. et al. Nanostructured calcium phosphates (NanoCaPs) for non-viral gene delivery: influence of the synthesis parameters on transfection efficiency, *Biomaterials*, 2007, vol. 28, issue. 6, pp. 1267-1279. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.10.026.
8. Krut'ko V.K., Maslova L.Yu., Musskaya O.N., Kulak A.I. Kompozity na osnove kal'tsijfosfatnoj penokeramiki i gelya gidroksiapatita [Composites based on calcium phosphate foam ceramic and hydroxyapatite gel], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 791-799. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.791. (In Russian).
9. Fujisaki J., Tokunaga Y., Takahashi T. et al. Osteotropic drug delivery system (ODDS) based on bisphosphonic prodrug. V. Biological disposition and targeting characteristics of osteotropic estradiol, *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 1997, vol. 20, issue 11, pp. 1183-1187. DOI: 10.1248/bpb.20.1183.
10. Miguel de L., Popa I., Noiray M. et al. Osteotropic polypeptide nanoparticles with dual hydroxyapatite binding properties and controlled cisplatin delivery, *Pharmaceutical Research*, 2015, vol. 32, issue 5, pp. 1794-1803. DOI: 10.1007/s11095-014-1576-z.
11. Lai Y.-L., Lin C.-C., Hsu S.-R., Yen S.-K. Electrochemical deposition of cisplatin on pure magnesium, *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, vol. 165, no. 5, pp. D196-D205. DOI: 10.1149/2.0501805jes.
12. Saber-Samandari S., Nezafati N., Saber-Samandari S. The effective role of hydroxyapatite based composites in anticancer drug delivery, *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 2016, vol. 33, issue 1, pp. 41-75. DOI: 10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v33.i1.30.
13. Benedetti M., Castro De F., Romano A. et al. Adsorption of the cis-$[Pt(NH_3)_2(P_2O_7)]^{(2-)}$ (phosphaplatin) on hydroxyapatite nanocrystals as a smart way to selectively release activated cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (cisplatin) in tumor tissues, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2016, vol. 157, pp. 73-79. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2016.01.019.
14. Marcato P.D., Fávaro W.J., Durán N. Cisplatin properties in a nanobiotechnological approach to cancer: a mini-review, *Current Cancer Drug Targets*, 2014, vol. 14, issue 5, pp. 458-476. DOI: 10.2174/1568009614666140508154020.
15. Gao L., Cai S., Cai A. et al. The improved antitumor efficacy of continuous intratumoral chemotherapy with cisplatin-loaded implants for the treatment of sarcoma 180 tumor-bearing mice, *Drug Delivery*, 2019, vol. 26, issue 1, pp. 208-215. DOI: 10.1080/10717544.2019.1574938.
16. Shikanov A., Shikanov S., Vaisman B. et al. Cisplatin tumor biodistribution and efficacy after intratumoral injection of a biodegradable extended release implant, *Chemotherapy Research and Practice*, 2011, vol. 2011, issue 1, art. no. 175054, 9 p. DOI: 10.1155/2011/175054.
17. Dubkova V.A *Uglevoloknistyi kompozitsionnyi material dlya ustraneniya defektov myagkikh tkanei* [Carbon fiber composite material to eliminate soft tissue defects]. Patent RB, no 21881, 2018.
18. Krut'ko V.K., Maslova L.Yu., Musskaya O.N. et al. Calcium phosphate ceramic foam obtained by firing a hydroxyapatite–monocalcium phosphate monohydrate powder mixture, *Glass and Ceramics*, 2022, vol. 78, issue 11, pp. 476-480. DOI: 10.1007/s10717-022-00435-y.
19. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 01.07.2024).
20. Barroug A., Kuhn L.T., Gerstenfeld L.C., Glimcher M.J. Interactions of cisplatin with calcium phosphate nanoparticles: *in vitro* controlled adsorption and release, *Journal of Orthopaedic Research*, 2004, vol. 22, issue 4, pp. 703-708. DOI: 10.1016/j.orthres.2003.10.016.
21. Barroug A., Glimcher M.J Hydroxyapatite crystals as a local delivery system for cisplatin: adsorption and release of cisplatin in vitro, *Journal of Orthopaedic Research*, 2002, vol. 20, issue 2, pp. 274-280. DOI: 10.1016/S0736-0266(01)00105-X.

Original paper

Release of cisplatin from bioinert templates in mixture with hydroxyapatite

V.K. Krut'ko[1], L.Yu. Maslova[1], V.A. Suchok[2], O.N. Musskaya[1], A.I. Kulak[1]

[1]*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

[2]*Research and Manufacturing Limited Liability Company «Medbiotech», Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.922

Abstract: The dynamics of cisplatin release and its mixture with hydroxyapatite from bioinert templates based on carbon felt and polyethylene were studied. Changing the polyethylene and carbon felt layer ratio in the templates influenced the volumetric concentration of cisplatin and the duration of its release. The diffusion of cisplatin from the samples was limited by the number of polyethylene layers. After crystallization at 800°C, the phase composition of hydroxyapatite-*α* is 65% hydroxyapatite and 35% *α*-tricalcium phosphate, and hydroxyapatite-*αβ* consists of 50% hydroxyapatite, 35% *α*- and 15% *β*-tricalcium phosphate. Long-term (44 days) release was observed in templates with 2-3 layers of carbon felt and 3-4 layers of polyethylene, and it was slowed when using mixtures with hydroxyapatite (58 days). The appending of hydroxyapatite/cisplatin mixtures into the template with varying amounts of hydroxyapatite phases and *α*-/*β*-tricalcium phosphates slowed the release of cisplatin by 14 days, totaling 58 days, due to the sorption and/or binding of cisplatin to calcium phosphates.

Keywords: cisplatin, hydroxyapatite, tricalcium phosphate, carbon felt, bioinert template, release.

Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Маслова Любовь Юрьевна – младший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Сучек Валерия Александровна – химик-технолог лаборатории по разработке и запуску композиционных материалов НП ООО «Медбиотех»

Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Lyubov Yu. Maslova – Junior Researcher, Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Valeryia A. Suchok – Chemical Engineer, Composites Research and Manufacturing Laboratory, Limited Liability Company «Medbiotech»

Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Anatoly I. Kulak – Academician, D. Sc., Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 29.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.

УДК 544.022.58 *Оригинальная статья*

Воздействие $FeSO_4$, наноразмерного серебра и кластера $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на окисление этиленгликоля H_2O_2

С.Ю. Меньшиков[1], А.Н. Малышев[1,2], В.С. Курмачева[1], С.А. Федоров[1,3], М.О. Тонкушина[2], А.А. Остроушко[2]

[1]*ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»*
620142, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
[2]*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*
620002, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[3]*ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»*
620016, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
sergey.menshikov@m.ursmu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.933

Аннотация: Изучены каталитические свойства $FeSO_4$, нанокластерного железомолибденового полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и наноразмерного металлического серебра при жидкофазном окислении водного раствора этиленгликоля пероксидом водорода. Для определения продуктов окисления, содержащих альдегидную группу, в пробы оксидатов добавлялся о-фенилендиамин. Полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ синтезировали по широко известной и используемой на практике двухстадийной методике. Коллоидный раствор серебра получали по методике, которая берет за основу метод Туркевича. По данным анализа, проведенного на лазерном анализаторе размеров частиц, основная доля частиц серебра имеет размеры около 2 нм. Анализ непрореагировавшего этиленгликоля проводили методом ГХ-ПИД. По конверсии этиленгликоля установлено, что наибольшую активность при примерно одинаковом % содержании катализатора в исходной реакционной смеси проявляет наноразмерное металлическое серебро. При этом среди продуктов окисления при добавлении о-фенилендиамина отмечено наличие соединений с альдегидной группой, время выхода которых из хроматографической колонки больше, чем у исходного этиленгликоля.

Ключевые слова: полиоксометаллат, кеплерат, $FeSO_4$, наноразмерное металлическое серебро, каталитические свойства, окисление этиленгликоля, H_2O_2.

1. Введение

Реакция взаимодействия этиленгликоля (ЭГ) с пероксидом водорода была использована для изучения каталитических свойств сульфата железа, нанокластерного полиоксометаллата (ПОМ) и наноразмерного металлического серебра в условиях близких к уже применявшимся в реакции взаимодействия фенола с насыщенным раствором персульфата в спиртовой среде. [1]. Наличие каталитических свойств сульфата железа (II) – удобно изучать при использовании в качестве модельной реакции с H_2O_2 (реактив Фентона) при обезвреживании фенола и его производных в водном растворе [2]. В то же время каталитическое перекисное окисление этиленгликоля для увеличения конверсии субстрата при жидкофазной реакции желательно проводить в щелочной среде [3]. Следует сказать, что

© С.Ю. Меньшиков, А.Н. Малышев, В.С. Курмачева, С.А. Федоров, М.О. Тонкушина, А.А. Остроушко, 2024

промышленные процессы окисления этиленгликоля, например, в глиоксаль, реализованы реакцией дегидрирования в паровой фазе на серебряных катализаторах [4]. Однако для серебряных катализаторов парофазного получения оксида этилена в качестве альтернативы рассматривается жидкофазное каталитическое перекисное окисление, позволяющее получить целевой продукт без образования диоксида углерода [5], а для серебряных катализаторов парофазного получения формалина имеется альтернативный процесс использования оксидных железо-молибденовых катализаторов, на которых к тому же не происходит образования водорода [6]. Целью настоящего исследования было сравнение каталитической активности гомогенного сульфата железа и гетерогенных образцов наноразмерного серебра и полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ (кеплерата) при одинаковом массовом соотношении в жидкофазном окислении H_2O_2. Ранее было показано, что кеплерат является гетерогенным катализатором, так как зависимость скорости окисления иодид-ионов насыщенным раствором персульфата от навески $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ не линейна [7].

2. Экспериментальная часть

Полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ синтезировали по широко известной и используемой на практике двустадийной методике [8, 9], предварительно получая родственный ПОМ $\{Mo_{132}\}$ [10] с замещением в нем пятивалентного молибдена на ионы Fe^{3+}. В качестве исходных реагентов использовали гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ квалификации «х. ч.», гидразин сернокислый $N_2H_4\cdot H_2SO_4$ квалификации «ч. д. а.», ацетат аммония CH_3COONH_4 квалификации «х. ч.», уксусная кислота ледяная CH_3COOH квалификации «х. ч.», этиловый спирт медицинский C_2H_5OH 95% и диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$ квалификации «ч. д. а.», хлорид железа (III) шестиводный $FeCl_3\cdot 6H_2O$ Panreac (содержание основного вещества 97-102%), ацетат натрия $Na(CH_3COO)\cdot 3H_2O$ квалификации «ч. д. а.», соляная кислота HCl квалификации «ос. ч.» и хлорид натрия $NaCl$ квалификации «ч. д. а.». Для кинетических экспериментов использовали $FeSO_4\cdot 3H_2O$ квалификации «х. ч.».

В нашей работе кинетическую кривую зависимости прореагировавшего этиленгликоля от времени для серебряного катализатора, полученную на том же оборудовании, которое ранее применялось для изучения кинетики реакции окисления иодид-ионов с использованием метода фотометрии [7], обрабатывали в программе Origin с функцией $C = A(1-e^{-kt})$ – Box Lucas 1, где A – предэкспоненциальный

множитель, а k – константа скорости реакции. В остальных случаях константу скорости реакции не рассчитывали из-за низкой конверсии этиленгликоля, а каталитическую активность образцов сравнивали только по конверсии субстрата. Содержание этиленгликоля определяли газохроматографически из реакционной смеси после пробоподготовки с использованием хроматографа Shimadzu GC-2030 с ПИД (капиллярная колонка HP-FFAP – 50 м, 0,32 мм, 0,5 мкм), отбирая аликвоты через 0, 5, 15, 60 и 120 минут аналогично работе [1]. При этом реакцию проводили при 60°С после добавления к 100 мл водного раствора этиленгликоля в термостатированной кювете с перемешиванием магнитной мешалкой не насыщенного раствора $K_2S_2O_8$, а 0,5 мл раствора H_2O_2 с концентрацией 36% в присутствии каталитических количеств наноразмерного серебра, кеплерата или $FeSO_4$. Реакционную смесь, полученную после реакций окисления, также качественно анализировали с добавлением избытка о-фенилендиамина методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

В данной работе коллоидный раствор серебра получали по методике [11], которая берет за основу метод Туркевича [12-14]. В стеклянную термостойкую коническую колбу (объем ее 250 мл) заливали 80 мл раствора $AgNO_3$ концентрацией 0,002 М. Далее колбу помещали на плитку, плавно нагревали раствор до температуры его кипения, контролируя объем раствора и активно перемешивая. Скорость перемешивания – 400 об/мин. После начала кипения в колбу добавляли 16 мл раствора цитрата натрия концентрацией 0,0075 М. Соотношение концентраций растворов $AgNO_3$ к $Na_3C_6H_5O_7$ должно сохраняться 4:3; а соотношение объемов растворов $AgNO_3$ к $Na_3C_6H_5O_7$ – 5:1. Температура кипения раствора составляла около 99°С. Измерение производилось ртутным термометром с точностью ±0,5°С. После появления светло-желтой окраски температуру снижали до 88-89°С. Выдерживали раствор при таких условиях 20 мин. В итоге получали коллоидный раствор серебра мутного серовато-желтого цвета с хорошо выраженной голубоватой опалесценцией. Суммарный объем раствора составлял около 95 мл, его pH был равен 6,4-6,6. То, что в растворе присутствуют именно частицы металлического серебра, подтверждается рентгенофазовым анализом сухого остатка коллоидного раствора. По данным анализа, проведенного на лазерном анализаторе размеров частиц, основная доля частиц имеет размеры около 2 нм. Стоит отметить, что за счет реакции «серебряного зеркала», на стенках колбы осаждалось от 13,6 до 18,8 мас.% серебра. Таким образом, конечная концентрация серебра в растворе составляла 150-160 мг/л.

3. Результаты и их обсуждение

Сравнение каталитической активности образцов осуществляли по конверсии этиленгликоля в течение 2 часов. Массовое и мольное соотношение реагентов в исходном реакционном растворе приведено в Таблице 1. Конверсию этиленгликоля определяли по интенсивности сигнала соответствующего компонента (методом нормализации, см. Таблицу 2).

Таблица 1. Массовое и мольное соотношение реагентов.

№	Этиленгликоль (ЭГ), г; моль	H_2O_2, г; моль	Катализатор (Кт), г; моль	Вода, г; моль	Мольное соотношение ЭГ: H_2O_2:Кт:Вода
1	0,55;0,009	0,6; 0,0175	$FeSO_4$, 0,0095; 6,25x10^{-5}	99; 5,45	1:1,94:0,0069:606
2	0,55;0,009	0,6; 0,0175	Ag 0,0173. 0,00016	99; 5,45	1:1,94: 0,004:606
3	0,55;0,009	0,6; 0,0175	$\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ 0,0173	99; 5,45	1:1,94:0,0069:606

Таблица 2. Конверсия этиленгликоля по данным ГЖХ.

№	Катализатор	Конверсия ЭГ, %
1	$FeSO_4$	12,41
2	Ag	51,81
3	$\{Mo_{72}Fe_{30}\}$	1,07

Таблица 3. Конверсия этиленгликоля в присутствии серебра.

Время, мин	Конверсия ЭГ, моль/л
5	0,01182
15	0,02408
60	0,02818
120	0,04663

Полученные результаты показывают, что наноразмерное металлическое серебро - явно более активный катализатор для окисления этиленгликоля даже по сравнению с гомогенным катализатором (реактивом Фентона). Сульфат железа (II) в предыдущей работе также был более активен при окислении первичных спиртов (этанола и изобутанола), чем два молибденсодержащих полиоксометаллата различного состава [1]. Причем конверсию этиленгликоля с использованием серебра по сравнению с работой [3] можно повышать, как повышая температуру реакции, так и увеличивая продолжительность реакции. Для реакции, проходящей в присутствии наноразмерного серебра, была получена (см. Таблицу 3) зависимость концентрации прореагировавшего этиленгликоля (моль/л) от времени (мин), которая позволила в программе Origin рассчитать k (константу скорости) для данной реакции. Ранее похожая зависимость

накопления концентрации молекулярного йода от времени при окислении йодид иона персульфатом в водном растворе в присутствии кеплерата также применялась для расчета константы скорости реакции [7]. Константа скорости получилась равной 0,1221 моль/л·мин.

В работе [3] использовались наноразмерный платиновый катализатор, а также наноразмерный железоплатиновый катализатор (последний способствует дальнейшему увеличению конверсии субстрата). Что касается анализа продуктов реакции жидкофазного перекисного окисления этиленгликоля, в работе [3] использовалась ВЭЖХ-МС, и в щелочной среде гликолевый альдегид отсутствовал, но в нейтральной среде при меньшей конверсии субстрата он присутствовал наряду с гликолевой кислотой, а глиоксаля и щавелевой кислоты обнаружено не было. При этом увеличение конверсии этиленгликоля приводило к тому, что в продуктах реакции пропадал гликолевый альдегид, и селективно образовывалась гликолевая кислота. Причем дальнейшее увеличение конверсии субстрата в щелочной среде приводило к тому, что в продуктах реакции появлялась еще щавелевая кислота.

Нас заинтересовало, с чем связано отсутствие в продукте реакции глиоксаля. Двухатомные спирты являются более кислыми, чем одноатомные и естественно, что процесс перекисного окисления при этом активируется за счет появления натрового производного двухатомного спирта. Однако непонятно, что в первую очередь влияет на селективность реакции окисления этиленгликоля: либо механизм реакции разложения пероксида водорода (радикальный или ион-молекулярный), либо природа катализатора.

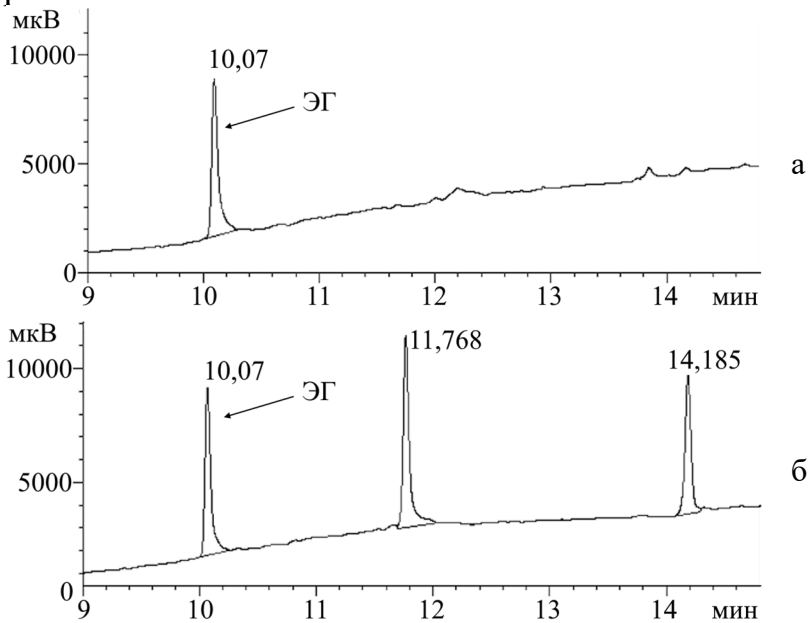


Рис. 1. Хроматограммы проб оксидата, полученного в присутствии наноразмерного металлического серебра, а – до внесения о-фенилендиамина, б – после внесения.

В нашем случае продукты окисления анализировались ГХ-ПИД, и для их обнаружения в пробы оксидата добавлялся избыток о-фенилендиамина в этаноле. В этом случае образуются производные соединений, содержащих альдегидную группу. Изображены участки хроматограмм (см. рис. 1) с пиками, которые появились после добавления в пробу оксидата о-фенилендиамина.

Как видно из рис. 1, в продукте реакции обнаружено еще 2 пика, к которым можно было бы отнести моно и дипроизводное о-фенилендиамина с гликолевым альдегидом. Это предположение требует анализа продуктов окисления с помощью использования масс-спектроскопического детектора. Продукты окисления этиленгликоля кислотного характера при газовой хроматографии надо также определять в виде производных, например, сложных эфиров, что может быть сомнительно для одноосновных гликолевой и глиоксиловой кислот, так и для двухосновной щавелевой кислоты с двухатомным спиртом. Используя индексы Ковача были предприняты попытки идентификации соединений, но полученные данные не позволяют однозначно идентифицировать о-фенилендиамин и его возможные производные с гликолевым альдегидом. Для полноценного подтверждения необходимо провести анализ с помощью метода ГХ-МС с использованием идентичной неподвижной фазой капиллярной колонки

4. Заключение

Среди изученных катализаторов жидкофазного перекисного окисления этиленгликоля (реактив Фентона, сферический нанокластерный полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и наноразмерное металлическое серебро) набольшее каталитическое воздействие на процесс окисления оказывает серебро. При этом среди продуктов окисления при добавлении о-фенилендиамина отмечено наличие соединений с альдегидной группировкой, время выхода которых из хроматографической колонки больше, чем у исходного этиленгликоля. Более подробную информацию о качественном составе продуктов окисления можно получить при использовании масс-спектроскопического детектора.

Синтез и аттестация полиоксометаллатов выполнены при финансовой поддержке в рамках Госзадания по науке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 123031300049-8). Работа подготовлена при участии НИЛЦ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» и при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Библиографический список:

1. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие $FeSO_4$ и нанокластерных полиоксометаллатов на окисление фенола

персульфатом в спиртовой среде / С.Ю. Меньшиков, А.Н. Малышев, В.С. Курмачева и др. // Физико-химические аспекты кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15 – С. 992-999. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15. 992.
2. **Аминова, А.Ф.** Окислительная деструкция фенола реактивом Фентона / А.Ф. Аминова, И.А. Сухарева, А.К. Мазитова // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. – № 4(76). – С. 3-8. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.3-8.
3. **Shi, H.** Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt−Fe catalysts for the production of glycolic acid: remarkable bimetallic effect and reaction mechanism / H. Shi, X. Yin, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – V. 58. – I. 40. – P. 18561-18568. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03419.
4. **Водянкина, О.В.** Глиоксаль: монография / О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, Л.А. Петров, А.С. Князев. – М.: Academia, 2007. – 248 с.
5. **Ghanta, M.** Is the liquid-phase H_2O_2-based ethylene oxide process more economical and greener then the gas-phase O_2-based silver-catalyzed process? / M. Chanta, T. Ruddy, D. Fahey et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52. – I. 1. – P. 18-29. DOI: 10.1021/ie301601y.
6. **Shakeel, K.** Performance comparison of industrially produced formaldehyde using two different catalysts / M. Javaid, Y. Muazzam, S.R. Nagvi et al. // Processes. – 2020. – V. 8. – I. 5. – Art. № 571. – 12 p. DOI: 10.3390/pr8050571.
7. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие нанокластерного полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на окисление персульфатом йодид-ионов / С.Ю. Меньшиков, К.А. Белозерова, А.А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 853-859. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853.
8. **Müller, A.** Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – V. 37. – I. 24. – P. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.
9. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
10. **Тонкушина, М.О.** Деструкция полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ как транспортного агента в средах, моделирующих кровь, его стабилизация альбумином / М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, О.В. Русских и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885.
11. **Богачева, Н.В.** Разработка пошаговой методики получения наночастиц серебра цитратным методом / Н.В. Богачева, К.А. Тарбеева, Н.Ю. Огородова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – № 5. – С. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6171.
12. **Velikov, K.P.** Synthesis and characterization of large colloidal silver particles / K.P. Velikov, G.E. Zegers, A. van Blaaderen // Langmuir. – 2003. – V. 19. – I. 4. – P. 1384-1389. DOI: 10.1021/la026610p.
13. **Dong, X.** Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction / X. Dong, X. Ji, H. Wu et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – I. 16. – P. 6573-6576. DOI: 10.1021/jp900775b.
14. **Крутяков, Ю.А.** Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 242-269.

References:

1. Menshikov S.Yu., Malyshev A.N., Kurmacheva V.S. et al. Vozdejstvie $FeSO_4$ i nanoklasternykh polioksometallatov na okislenie fenola persul'fatom v spirtovoj srede [The effect of $FeSO_4$ and nanocluster polyoxometalates on the oxidation of phenol persulfate in an alcohol medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 992-999. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.992. (In Russian).
2. Aminova A.F., Sukhareva I.A., Mazitova A.K. Okislitel'naya destruktsiya fenola reaktivom Fentona [Oxidative breakdown of phenol with Fenton's reagent], *Voda i ekologiya: problemy i resheniya [Water and Ecology: Problems and Solutions]*, 2018, no. 4 (76), pp. 3-8. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.3-8. (In Russian).
3. Shi H., Yin X., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Liquid-phase oxidation of ethylene glycol on Pt and Pt−Fe catalysts for the production of glycolic acid: remarkable bimetallic effect and reaction mechanism, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, vol. 58, issue 40, pp. 18561-18568. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03419.

4. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Petrov L.A., Knyazev A.S. Glioksal'*: monografiya* [Glyoxal: monograph]. Moscow, Academia Publ., 2007, 248 p. (In Russian).
5. Chanta M., Ruddy T., Fahey D. et al. Is the liquid-phase H_2O_2-based ethylene oxide process more economical and greener then the gas-phase O_2-based silver-catalyzed process?, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, issue 1, pp. 18-29. DOI: 10.1021/ie301601y.
6. Shakeel K., Javaid M., Muazzam Y. et al. Performance comparison of industrially produced formaldehyde using two different catalysts, *Processes*, 2020, vol. 8, issue 5, art. № 571, 12 p. DOI: 10.3390/pr8050571.
7. Menshikov S.Yu., Belozerova K.A., Ostroushko A.A. Vozdejstvie nanoklasternogo polioksometallata $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ na okislenie persul'fatom jodid-ionov [Influence of the nanocluster $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ polyoxometalate on oxidation of iodine-ions by persulfate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 853-859. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853. (In Russian).
8. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, vol. 37, issue 24, pp. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.
9. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, issue 21, pp. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
10. Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Russkikh O.V. et al. Destruktsiya polioksometallata $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ kak transportnogo agenta v sredakh, modeliruyushchikh krov', ego stabilizatsiya al'buminom [Destruction of polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ as a transport agent in blood simulating media, its stabilization by albumin in] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885. (In Russian).
11. Bogacheva N.V., Tarbeeva K.A., Ogorodova N.Yu. Razrabotka poshagovoj metodiki polucheniya nanochastits serebra tsitratnym metodom [Development of step-by-step method for producing silver nanoparticles by citrate method], Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russian Journal Of Chemistry And Chemical Technology], 2020, vol. 63, no. 5, pp. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6171. (In Russian).
12. Velikov K.P., Zegers G.E., van Blaaderen A. Synthesis and characterization of large colloidal silver particles, *Langmuir*, 2003, vol. 19, issue 4, pp. 1384-1389. DOI: 10.1021/la026610p.
13. Dong X., Ji X., Wu H. et al. Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction / The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – I. 16. – P. 6573-6576. DOI: 10.1021/jp900775b.
14. Krutyakov Yu.A., Kudrinsky A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, issue 3, pp. 233-257. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.

Original paper

The effect of $FeSO_4$, nanoscale silver and $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ cluster on the oxidation of ethylene glycol by H_2O_2

S.Yu. Menshikov[1], A.N. Malyshev[1,2], V.S. Kurmacheva[1], S.A. Fedorov[1,3], M.O. Tonkushina[2], A.A. Ostroushko[2]

[1]*Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia*
[2]*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
[3]*Institute of Metallurgy UrB RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.933

Abstract: The catalytic properties of $FeSO_4$, nanocluster iron-molybdenum polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ and nanoscale metallic silver in the liquid-phase oxidation of the ethylene glycol aqueous solutions by hydrogen peroxide were studied. O-phenylenediamine was added to the reaction mixtures obtained after oxidation to determine the oxidation products containing the aldehyde group. The polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ was synthesized by a well-known and widely used in practice two-step method. The colloidal silver solution was obtained using a technique based on the Turkevich method. According to the analysis carried out on a laser particle size analyzer, the majority of the silver particles have a size of about 2 nm. The analysis of unreacted ethylene glycol was carried out by GC-FID. According to the conversion of ethylene glycol, nanoscale metallic silver was found to have the

highest activity at approximately the same percentage of catalysts in the initial reaction mixture. At the same time, with the addition of o-phenylenediamine, the presence of compounds with an aldehyde group, whose exit time from the chromatographic column is longer than that of the initial ethylene glycol, was noted among the oxidation products.

Keywords: polyoxometalate, keplerate, $FeSO_4$, nanosized metallic argentum, catalytic properties, oxidation of ethandiole, H_2O_2.

Меньшиков Сергей Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

Малышев Александр Николаевич – инженер-исследователь Научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»; инженер-исследователь кафедры ФХМА ФТИ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Курмачева Вера Сергеевна – лаборант-исследователь Научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

Федоров Сергей Андреевич – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник Научно-исследовательской и испытательной лаборатории аналитической химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., старший научный сотрудник Отдела химического материаловедения, Институт естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики; главный научный сотрудник, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики, Институт естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Sergei Yu. Menshikov – Ph. D., Docent, Chemistry Department, Ural State Mining University

Alexander N. Malyshev – Engineer and Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University; Engineer and Researcher, Department of Physico-Chemical Methods of Analysis, Ural Federal University

Vera S. Kurmacheva – Laboratory Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University

Sergei A. Fedorov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Research and Testing Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University

Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Senior Researcher, Department of Chemical Materials Science, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Full Professor, Physical and Inorganic Chemistry Department of Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University; Chief Researcher and Head of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics of Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revised: 09.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.

УДК 631.859.42 *Оригинальная статья*

Жидкофазный синтез фосфатов магния в присутствии галловой кислоты

О.Н. Мусская, В.К. Крутько, И.Е. Глазов, Е.Н. Крутько, А.И. Кулак
ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1
musskaja@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.942

Аннотация: В водных растворах хлорида магния и дигидрофосфата натрия при мольных соотношениях *Mg*/*P* 1,0-1,5 и величине *pH* 5-7 в присутствии галловой кислоты получены кристаллогидраты гидрофосфата (ньюберита – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) и ортофосфата ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) магния, которые после прогрева при 800°С переходят в пирофосфаты ($Mg_2P_2O_7$). Методами рентгенофазового и термического анализов, а также ИК-спектроскопии показано, что наличие органической добавки при жидкофазном синтезе фосфатов магния не приводит к заметному изменению фазового состава продуктов реакции. Выявлено, что галловая кислота оказывает влияние на формирование структуры кристаллогидратов в зависимости от мольного соотношения *Mg*/*P*. Установлено, что при длительном созревании осадков (в течение 6 месяцев) происходит уменьшение размеров элементарной ячейки фосфатов магния. Полученные магнийфосфатные порошки, модифицированные галловой кислотой, проявляют редокс-активность и перспективны для использования в составе биоматериалов в качестве резорбируемых компонентов с антиоксидантными свойствами.

Ключевые слова: фосфаты магния, ньюберит, пирофосфат магния, галловая кислота, жидкофазный синтез, редокс-активность, полифенольные соединения.

1. Введение

Фосфаты кальция и магния находят широкое применение при разработке цементов [1, 2], керамики [3, 4] и других биоматериалов [5-7] для регенерации костной ткани. Известно, что основным неорганическим компонентом твердых тканей организма является фосфат кальция – гидроксиапатит (ГА), который может увеличивать локально концентрацию ионов кальция, активируя пролиферацию остеобластов и способствуя росту и дифференцировке мезенхимальных стволовых клеток [8]. Однако материалы на основе ГА характеризуются низкой растворимостью в физиологических условиях [9]. По этой причине для обеспечения активной регенерации костной ткани данные соединения должны находиться в аморфизированной форме либо в составе материалов на их основе должны присутствовать компоненты, способствующие контролируемой резорбции. В связи с этим фосфаты магния, похожие по своей структуре, но более растворимые соли по сравнению с аналогичными соединениями кальция, активно используются при разработке остеопластических резорбируемых материалов [10].

Физико-химические свойства солей кальция и магния могут заметно различаться в зависимости от условий получения (природы исходных соединений, *pH* , температуры, наличия добавок и др.). Особый интерес

© О.Н. Мусская, В.К. Крутько, И.Е. Глазов, Е.Н. Крутько, А.И. Кулак, 2024

представляет синтез фосфатов в присутствии модифицирующих компонентов. Ранее нами [11] было выявлено влияние галловой кислоты – 3,4,5-тригидроксибензойной кислоты, обладающей широким спектром биоактивных свойств (противораковых, противомикробных, противовирусных), на формирование фосфатов кальция в водной среде. Жидкофазный синтез в присутствии полифенольного соединения сопровождается хелатированием ионов металла, что способствует получению солей с более высоким мольным соотношением Ca/P при высокотемпературной обработке гидратированных фосфатов кальция.

Целью данной работы являлось изучение влияния галловой кислоты на физико-химические свойства фосфатов магния, полученных жидкофазным синтезом при варьируемом мольном соотношении Mg/P.

2. Методика эксперимента

Фосфаты магния получали жидкофазным синтезом путем взаимодействия хлорида магния концентрацией 0,1 моль/л и дигидрофосфата натрия концентрацией 0,1 моль/л при pH 5-7 и мольных соотношениях Mg/P 1,0 и 1,5. Галловую кислоту растворяли в водном растворе хлорида магния до концентрации 0,05 либо 1,0% в реакционной смеси. Полученную суспензию после быстрого прикапывания раствора дигидрофосфата натрия перемешивали в течение 30 мин, затем отфильтровывали сразу либо после выдерживания в течение 180 сут, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 20°C. Дополнительно высушенные образцы прогревали при 800°C в течение 5 часов в лабораторной электропечи SNOL 6,7/1300.

Редокс-активность фосфатов магния, модифицированных галловой кислотой, оценивали с помощью метода Фолина-Чокальтеу [12]. Образцы выдерживали в растворе, содержащем реактив Фолина-Чокальтеу, в течение 2 ч, после чего измеряли поглощение галловой кислоты в надосадочной жидкости при 760 нм. Раствор для оценки редокс-активности готовили путем смешивания 10-кратно разбавленного реактива Фолина-Чокальтеу, раствора карбоната натрия (75 г/л) и дистиллированной воды в объемном соотношении компонентов 2,5:2,0:1,0 соответственно. Масса навески образца составляла 0,05 г, а объем раствора, содержащего реактив Фолина-Чокальтеу, – 5,5 мл. Редокс-активность порошков соотносили с количеством высвобожденных производных галловой кислоты, которое выражали в мг-эквивалент галловой кислоты / л (мг-экв/л) в соответствии с калибровочной кривой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) с излучением Cu_{K_a} = 1,5405 Å. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Tenzor-

27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$; образцы прессовали в таблетки с бромидом калия. Термогравиметрию (ТГ), дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов, высушенных при комнатной температуре, проводили в воздушном потоке на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX (Германия) при скорости нагрева 10,0°C/мин; масса образца 30-41 мг. Спектры поглощения галловой кислоты измеряли на спектрофотометре Agilent 8454 UV-Vis (США).

3. Обсуждение результатов

Фосфаты магния, синтезированные жидкофазным методом из водных растворов солей, представляют собой продукты белого цвета. По данным РФА при мольном соотношении Mg/P 1,0 образуется гидрофосфат магния, соответствующий ньюбериту $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (см. рис. 1). Повышение содержания ионов магния (Mg/P 1,5) в реакционной системе способствует формированию небольшого количества (до 10%) среднего фосфата магния $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ с основным рефлексом при 11°. Следует отметить, что для получения преимущественно среднего фосфата магния (Mg/P 1,5) требуется использовать менее кислые растворимые фосфаты (например, гидрофосфат натрия либо дигидрофосфат калия) либо повышать величину pH реакционной системы до 8 путем добавления соответствующей щелочи. Однако наличие большого количества ионов калия, как и аммония [13], может приводить к их встраиванию в структуру фосфата.

В присутствии галловой кислоты наблюдается окрашивание осадков в желто-коричневый цвет различной интенсивности в зависимости от содержания полифенольного соединения. Наличие органической добавки не оказывает влияние на фазовый состав продуктов реакции независимо от мольного соотношения Mg/P (см. рис. 1). Однако рефлексы, соответствующие ньюбериту, как правило, незначительно смещены в область малых углов 2θ, что согласно условию Вульфа-Брэгга свидетельствует об увеличении размеров элементарной ячейки. Характерно, что более длительное созревание осадков до 6 мес, наоборот, приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки фосфата магния. Кроме того, в присутствии галловой кислоты на рентгенограммах отмечается повышение интенсивности рефлексов ньюберита при мольных соотношениях Mg/P 1,0 и 1,5, что свидетельствует о влиянии полифенольного соединения на кристалличность формирующегося осадка. Прогрев при 800°C образцов независимо от исходного мольного соотношения Mg/P приводит к образованию пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$

с основным рефлексом при 30° (см. рис. 2).

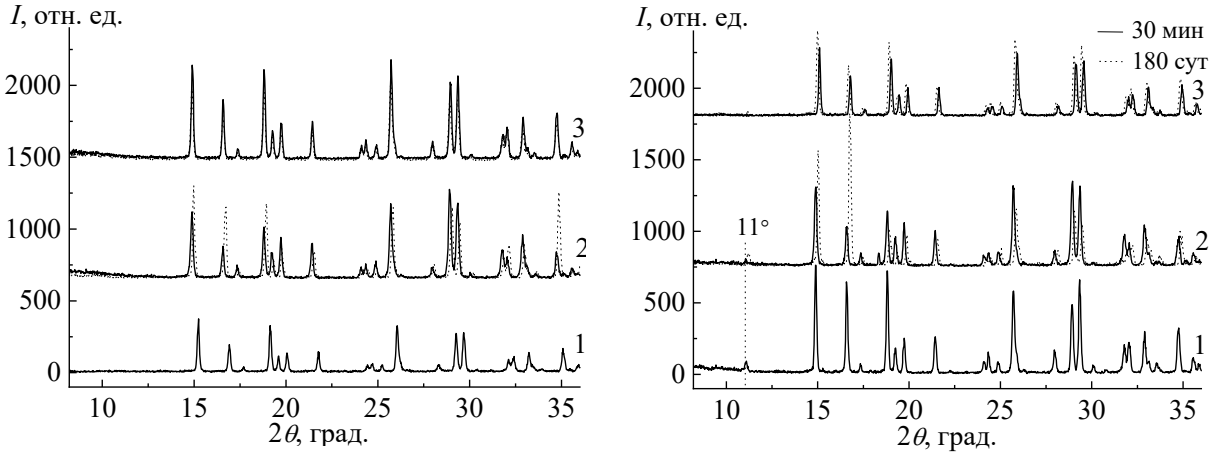


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) с варьируемым временем созревания осадка, после высушивания при 20°С: 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

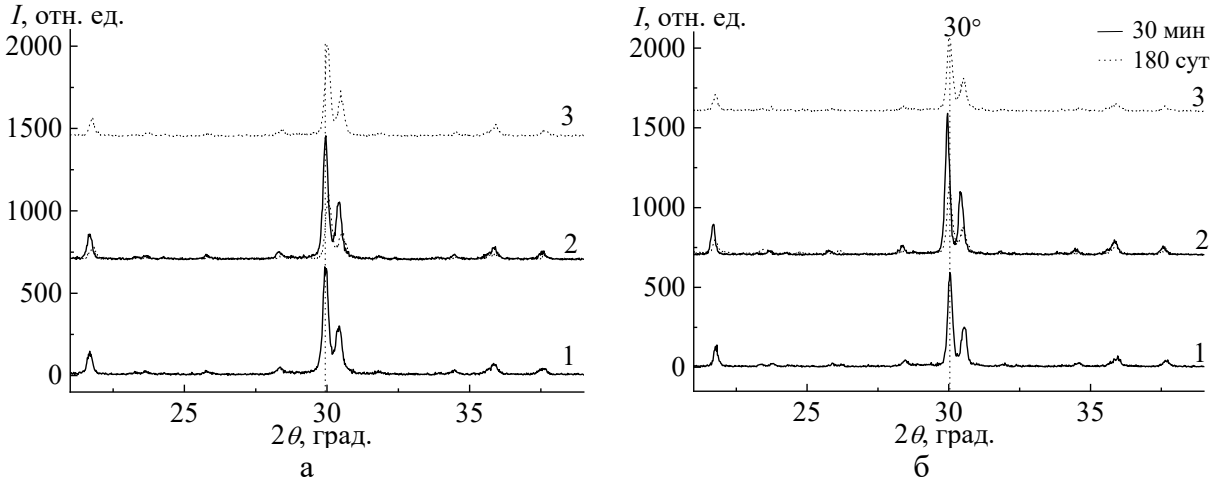


Рис. 2. Рентгенограммы фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) с варьируемым временем созревания осадка, после прогрева при 800°С: 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

По данным ИК-спектроскопии (см. рис. 3) образуются гидратированные соли, что подтверждается наличием широкой структурированной полосы валентных колебаний ОН-групп при 2700-3800 $см^{-1}$. В присутствии галловой кислоты полосы поглощения, как правило, характеризуются меньшей интенсивностью, что нами [11] было показано для аналогичных солей кальция. В случае содержания органической добавки в количестве 1% на ИК-спектрах фосфатов магния, полученных при соотношении Mg/P 1,0, отмечается появление колебательной моды при 3613 $см^{-1}$, а также смещение полосы при 3488 $см^{-1}$ в длинноволновую область (3446 $см^{-1}$). После прогрева при 800°С на ИК-

спектрах (см. рис. 4) исчезает широкая полоса валентных колебаний ОН-групп, что согласуется с результатами РФА о дегидратации образцов.

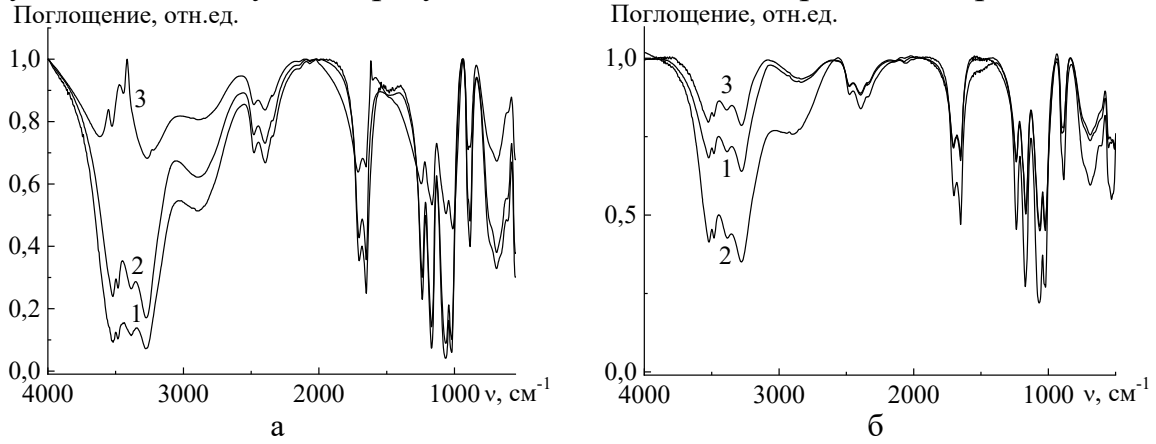


Рис. 3. ИК-спектры фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) при времени созревания осадка 30 мин, после высушивания при 20°С: 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

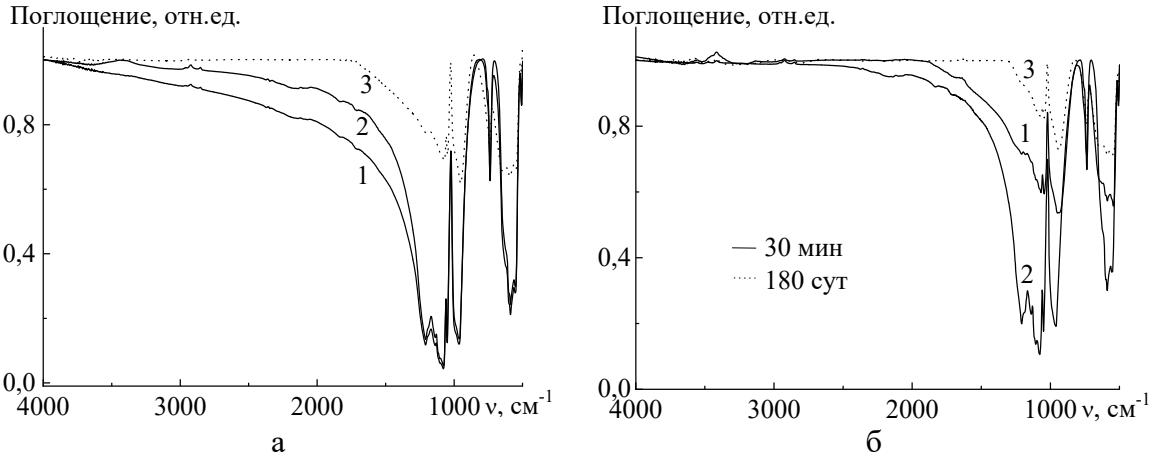


Рис. 4. ИК-спектры фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) с варьируемым временем созревания осадка, после прогрева при 800°С: 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

На кривых ТГ (см. рис. 5) видно, что при прогреве фосфатов магния в температурном интервале 105-300°С происходит заметное уменьшение их массы (до 33%).

Характерно, что в этой области (ниже 300°С) на кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты, соответствующие дегидратации образцов, что согласуется с данными РФА и ИК-спектроскопии о формировании кристаллогидратных солей при жидкофазном синтезе. Следует отметить, что в присутствии средних фосфатов (Mg/P 1,5) образцы содержат также свободную воду, удаление которой соответствует слабому эндоэффекту при 75°С (см. рис. 5 в).

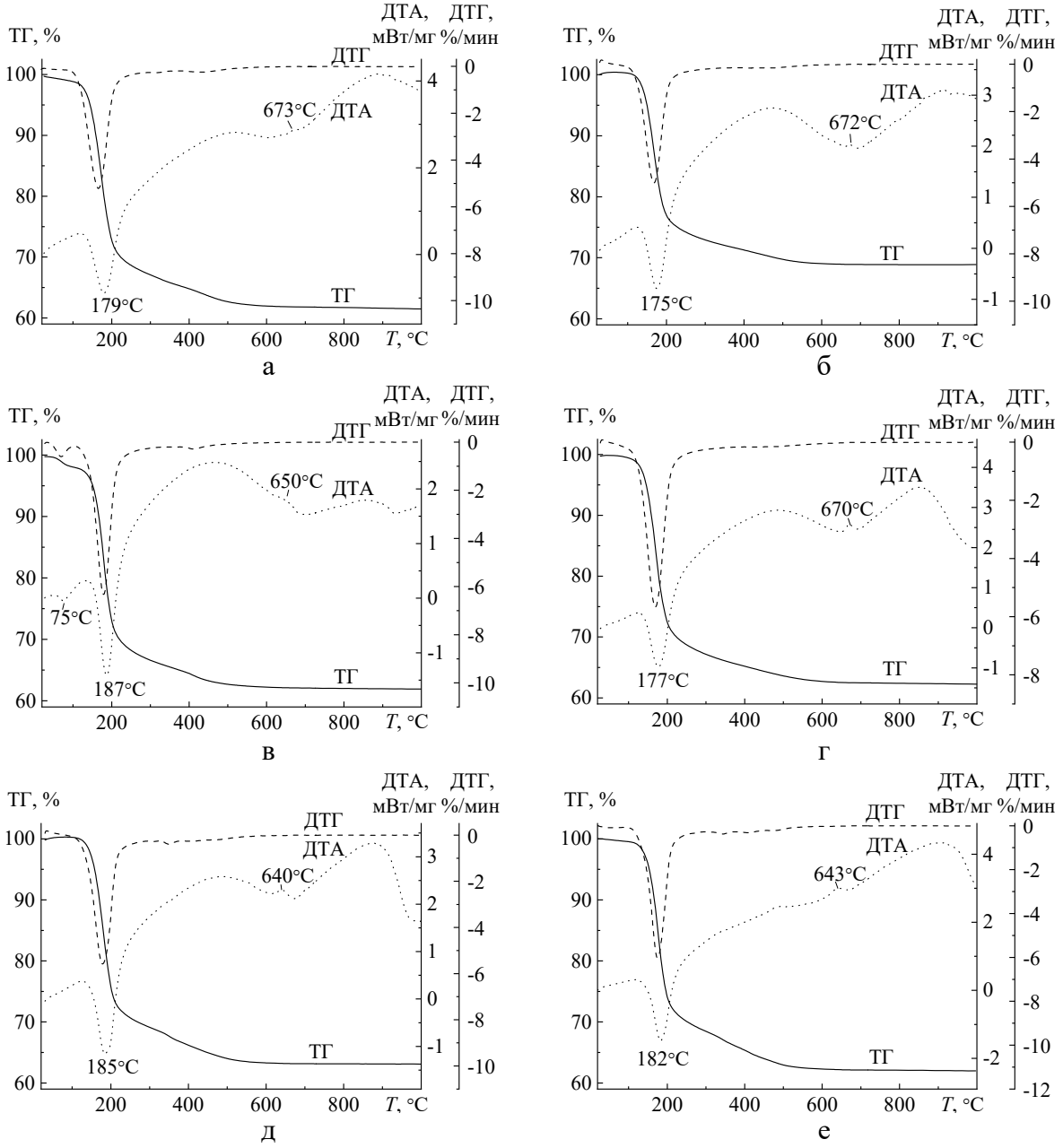


Рис. 5. ТГ, ДТА и ДТГ кривые фосфатов магния, синтезированных при различном мольном соотношении Mg/P: а – Mg/P 1,0; б – Mg/P 1,0, с 0,1% галловой кислоты; в – Mg/P 1,5; г – Mg/P 1,5, с 0,1% галловой кислоты; д – Mg/P 1,5, с 1,0% галловой кислоты; е – Mg/P 1,5, с 1,0% галловой кислоты, созревание в течение 6 мес.

Характерно, что наличие галловой кислоты в реакционной системе, особенно при длительном созревании осадка (6 мес), способствует протеканию дегидратации при более низких температурах, что проявляется в снижении температуры эндоэффектов на 2-10°C. Вероятно, хелатирование ионов магния галловой кислотой в процессе синтеза фосфатов приводит к ослаблению связей катионов с молекулами воды в кристаллической решетке. Практически полное удаление воды происходит

при 500°С. Последующий прогрев до 1000°С сопровождается незначительной потерей массы образцов и может быть связан с переходом кислых солей в пирофосфаты (согласно данным РФА), что подтверждается наличием экзоэффектов на ДТА кривых при 672-673°С. В случае средних фосфатов магния (Mg/P 1,5) в присутствии 1% галловой кислоты эти эффекты смещены в низкотемпературную область на 30°С.

Магнийфосфатные порошки, модифицированные галловой кислотой, проявляют редокс-активность (32-43 мг-экв/л), сопоставимую с литературными данными для образцов титана, на поверхность которого были привиты полифенольные соединения [12]. Наличие редокс-активности в синтезированных фосфатах магния позволяет прогнозировать появление антиоксидантных свойств в магнийфосфатных материалах, содержащих полифенольные соединения.

4. Заключение

Жидкофазным синтезом в присутствии галловой кислоты получены фосфаты магния, характеризующиеся редокс-активностью. Наличие полифенольного соединения в реакционной системе сопровождается изменением структуры образующихся кристаллогидратов фосфатов магния в зависимости от мольного соотношения Mg/P. Таким образом, использование галловой кислоты позволяет регулировать физико-химические свойства фосфатов магния, осажденных в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке договора БРФФИ № Х22КИТГ-010.

Библиографический список:

1. **Zhang, J.** Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties / J. Zhang, W. Liu, V. Schnitzler et al. // Acta Biomaterialia. – 2014. – V. 10. – I. 3. – P. 1035-1049. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001.

2. **Ostrowski, N.** Magnesium phosphate cement systems for hard tissue applications: a review / N. Ostrowski, A. Roy, P.N. Kumta // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2016. – V. 2. – I. 7. – P. 1067-1083. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00056.

3. **Bose, S.** Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review / S. Bose, S. Tarafder / Acta Biomaterialia. – 2012. – V. 8. – I. 4. – P. 1401-1421. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.017.

4. **Gefel, E.** Degradation of 3D-printed magnesium phosphate ceramics *in vitro* and a prognosis on their bone regeneration potential / E. Gefel, C. Moseke, A.-M. Schmitt et al. // Bioactive Materials. – 2023. – V. 19. – P. 376-391. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.05.014.

5. **Jeong, J.** Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration / J. Jeong, J.H. Kim, J.H. Shim et al. // Biomaterials Research. – 2019. – V. 23. Art. № 4. – 11 p. DOI: 10.1186/s40824-018-0149-3.

6. **DileepKumar, V.G.** Silkworm protein-hydroxyapatite blend films for tissue engineering applications / V.G. DileepKumar, M.S. Santosh, V.K. Krut'ko et al. // Fibers and Polymers. – 2022. – V. 23. – I. 8. – P. 2082-2089. DOI: 10.1007/s12221-022-4706-y.

7. **Богданова, Е.А.** Разработка композиционных смесей на основе гидроксиапатита и биогенных элементов для формирования биоактивных покрытий / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 771-780. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.771.

8. **Shi, H.** Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: a brief and comprehensive introduction /

H. Shi, Z. Zhou, W. Li, et al. // Crystals. – 2021. – V. 11. – I. 2. – Art. № 149. – 18 p. DOI: 10.3390/cryst11020149.
9. **Fiume, E.** Hydroxyapatite for biomedical applications: a short overview / E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar et al. // Ceramics. – 2021. – V. 4. – I. 4. – P. 542-563. DOI: 10.3390/ceramics4040039.
10. **Kazakova, G.** Resorbable Mg^{2+}-containing phosphates for bone tissue repair / G. Kazakova, T. Safronova, D. Golubchikov et al. // Materials. – 2021. – V. 14. – I. 17. – Art. № 4857. – 16 p. DOI: 10.3390/ma14174857.
11. **Мусская, О.Н.** Жидкофазный синтез фосфатов кальция в присутствии галловой кислоты / О.Н.Мусская, В.К. Крутько, И.Е. Глазов, А.И. Кулак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 1000-1008. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1000.
12. **Ferraris, S.** Grafting of gallic acid to metallic surfaces / S. Ferraris, M. Cazzola, G. Ubertalli et al. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 511. – Art. № 145615. – 7 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145615.
13. **Мусская, О.Н.** Синтез фосфатов магния в полимерной матрице/ О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 860-867. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.860.

References:

1. Zhang J., Liu W., Schnitzler V. et al. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties, *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, issue 3, pp. 1035-1049. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001.
2. Ostrowski N., Roy A., Kumta P.N. Magnesium phosphate cement systems for hard tissue applications: a review, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2016, vol. 2, issue 7, pp. 1067-1083. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00056.
3. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review, *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, issue 4, pp. 1401-1421. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.017.
4. Gefel E., Moseke C., Schmitt A.-M. et al. Degradation of 3D-printed magnesium phosphate ceramics *in vitro* and a prognosis on their bone regeneration potential, *Bioactive Materials*, 2023, vol. 19, pp. 376-391. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.05.014.
5. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H. et al. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration, *Biomaterials Research*, 2019, vol. 23, art. no. 4, 11 p. DOI: 10.1186/s40824-018-0149-3.
6. DileepKumar V.G., Santosh M.S., Krut'ko V.K. et al. Silkworm protein-hydroxyapatite blend films for tissue engineering applications, *Fibers and Polymers*, 2022, vol. 23, issue 8, pp. 2082-2089. DOI: 10.1007/s12221-022-4706-y.
7. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh smesey na osnove gidroksiapatita i biogennykh elementov dlya formirovaniya bioaktivnykh pokrytiy [Development of composite mixtures based on hydroxyapatite and biogenic elements for the formation of bioactive coatings], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 771-780. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.771. (In Russian).
8. Shi H., Zhou Z., Li W. et al. Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: a brief and comprehensive introduction, *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 2, art. no. 149, 18 p. DOI: 10.3390/cryst11020149.
9. Fiume E., Magnaterra G., Rahdar A. et al. Hydroxyapatite for biomedical applications: a short overview, *Ceramics*, 2021, vol. 4, issue 4, pp. 542-563. DOI: 10.3390/ceramics4040039.
10. Kazakova G., Safronova T., Golubchikov D. et al. Resorbable Mg^{2+}-containing phosphates for bone tissue repair, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 17, art. no. 4857, 16 p. DOI: 10.3390/ma14174857.
11. Musskaya O.N., Krut'ko V.K., Glazov I.E., Kulak A.I. Zhidkofaznyy sintez fosfatov kal'tsiya v prisutstvii gallovoy kisloty [Liquid-phase synthesis of calcium phosphates in the presence of gallic acid], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 1000-1008. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1000. (In Russian).
12. Ferraris S., Cazzola M., Ubertalli G. et al. Grafting of gallic acid to metallic surfaces, *Applied Surface Science*, 2020, vol. 511, art. no. 145615, 7 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145615.
13. Musskaya O.N., Krut'ko V.K., Kulak A.I. Sintez fosfatov magniya v polimernoy matritse [Synthesis of magnesium phosphates in a polymeric matrix], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 860-867. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.860. (In Russian).

Original paper

Liquid-phase synthesis of magnesium phosphates in the presence of gallic acid

O.N. Musskaya, V.K. Krut'ko, I.E. Glazov, E.N. Krutsko, A.I. Kulak
Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.942

Abstract: In aqueous solutions of magnesium chloride and sodium dihydrogen phosphate at *Mg*/*P* molar ratios of 1,0-1,5 and *pH* of 5-7 in the presence of gallic acid, crystalline hydrates of magnesium hydrophosphate (newberyte – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) and orthophosphate ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) were obtained, which after heating at 800°C transformed into pyrophosphates ($Mg_2P_2O_7$). X-ray phase and thermal analysis methods, as well as infared spectroscopy, showed that the presence of an organic additive in the liquid-phase synthesis of magnesium phosphates does not lead to a noticeable change in the phase composition of the reaction products. It was revealed that gallic acid affects the formation of the structure of crystalline hydrates depending on the *Mg*/*P* molar ratio. It was found that with prolonged maturation of the sediments (over 6 months), the size of the unit cell of magnesium phosphates decreases. The obtained magnesium phosphate powders modified with gallic acid exhibit redox activity and are promising for use in biomaterials as resorbable components with antioxidant properties.

Keywords: magnesium phosphates, newberite, magnesium pyrophosphate, gallic acid, liquid phase synthesis, redox activity, polyphenolic compounds.

Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, в.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Глазов Илья Евгеньевич – к.х.н., с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Крутько Евгений Николаевич – с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Кулак Анатолий Иосифович – д.х.н., профессор, академик, директор государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Olga N. Musskaya – Ph. D., Docent, Leading Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Docent, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Ilya E. Glazov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Eugene N. Krutsko – Senior Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus
Anatoly I. Kulak – Academician, Dr. Sc., Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 01.10.2024; принята/accepted 07.10.2024.

УДК 622.276.652 *Оригинальная статья*

Исследование процесса полимерной стабилизации смешанного оксида железа амилопектином

А.А. Нагдалян, П.С. Леонтьев, А.Б. Голик, А.С. Аскерова, А.М. Серов, А.В. Татов
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355009, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
anagdalian@ncfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.951

Аннотация: В данной работе образцы смешанного наноразмерного оксида железа, стабилизированного амилопектином, получали методом химического осаждения в водной среде. Это соединение обладает большим спектром применения в биомедицинских технологиях и устройствах хранения и преобразования энергии, из-за своих супермагнитных свойств. Были проведены исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии и фазового состава дифрактометрическим методом, а также компьютерное квантово-химическое моделирование взаимодействия амилопектина и смешанного наноразмерного оксида железа. В ходе исследования фазового состава установлено, что образец представляет собой смешанный оксид железа Fe_3O_4 с кубической гранецентрированной решёткой и пространственной группой *Fd3m*. Исходя из анализа микроструктуры установлено, что образец формируется из частиц диаметром от 24 до 54 нм. В результате компьютерного квантово-химического моделирования установлено, что взаимодействие наночастиц оксида железа с амилопектином является энергетически выгодным и химически стабильным. Наиболее вероятным является взаимодействие через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 первого *A*-связанного остатка глюкопиранозы, так как при данном взаимодействии наблюдаются оптимальные значения полной энергии (E = -3839,330 ккал/моль) и химической жёсткости (η = 0,159 эВ).

Ключевые слова: наночастицы, метод совместного осаждения, оксид железа (III), сканирующая электронная микроскопия, стабилизатор.

1. Введение

На сегодняшний день наночастицы оксида железа (III) нашли широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим супермагнитным свойствам [1-3]. Так, наночастицы Fe_3O_4, также известные как магнетит, используются при создании терабитных магнитных запоминающих устройств и датчиков, в процессах катализа, суперпарамагнитной релаксометрии, высокочувствительной биомолекулярной магнитно-резонансной томографии, визуализации с использованием магнитных частиц, гипертермии магнитной жидкостью, разделения биомолекул и целенаправленной доставки лекарств для медицинской диагностики и терапии [4-7].

Наноразмерный оксид железа имеет потенциал для использования в агропромышленном комплексе [8, 9]. Магнетит может способствовать увеличению роста и урожайности растений и улучшению поглощения воды и питательных веществ корнями растений [10-12]. Наночастицы Fe_3O_4 также используются для улучшения питательного статуса почвы и ее

© А.А. Нагдалян, П.С. Леонтьев, А.Б. Голик, А.С. Аскерова, А.М. Серов, А.В. Татов, 2024

структуры и контроля уровня ее влажности [13, 14]. Помимо этого, наночастицы Fe_3O_4 используют в качестве носителей для пестицидов [15]. Для улучшения устойчивости наночастицы оксида железа (III) их стабилизируют различными полисахаридами, например, агар-агаром, мальтодекстрином, амилопектином, хитозаном, метилцеллюлозой, гидроксиэтилцеллюлозой [16, 17]. Данные полисахариды обладают биологической активностью и необходимы растениям для более быстрого усвоения питательных веществ и воды клетками [18, 19] и выполняют каркасную, защитную, резервную, или энергетическую функции в растениях [20]. Клетчатка составляет основную массу клеточных стенок растений [21]. Пектиновые вещества выполняют функции склеивающего материала и опоры тканей [22]. Они предохраняют растения от высыхания, повышая засухоустойчивость и морозостойкость [23].

Таким образом, наночастицы Fe_3O_4, стабилизированные полисахаридами, могут оказывать положительное воздействие на рост и урожайность растений, а также улучшают структуру почвы. Именно поэтому получение стабилизированных наночастиц Fe_3O_4 является одной из ключевых задач агропромышленного комплекса. Ввиду актуального применения данного материала целью работы стали синтез наночастиц оксида железа (III) и исследование процесса стабилизации наночастиц Fe_3O_4 амилопектином.

2. Экспериментальная часть

Образцы наночастиц (НЧ) Fe_3O_4 были получены с помощью метода совместного осаждения солей железа (II) и (III) (метод Массара), в качестве стабилизатора выступил амилопектин. Сначала был получен водный раствор смеси хлорида железа (III), сульфата железа (II) и амилопектина. Далее полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании до 75-80°С и по капле в вытяжном шкафу добавляли раствор гидроксида аммония (25%-й водный раствор), пока весь раствор не превратится в суспензию чёрного цвета. Далее добавляли к полученной суспензии 10 мл дистиллированной воды и ставили колбу с образовавшейся смесью на постоянный магнит на 30 минут. Далее промывали образец дистиллированной водой до тех пор, пока pH промывочного раствора не достигнет значения 7,5-8,5. Для исследования фазового состава и микроструктуры образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean, Нидерланды) и сканирующей электронной микроскопией (на MIRA-LMH фирмы Tescan, Чехия).

Квантово-химическое моделирование взаимодействия оксида железа

с амилопектином проводилось в программном обеспечении QChem [24] с помощью молекулярного редактора – IQmol [25], с использованием следующих параметров построения: расчет – Energy, метод – HF, базис: 6-31G, convergence – 5, силовое поле – Ghemical.

3. Обсуждение результатов

Было проведено исследование фазового состава полученных образцов, результаты представлены на рис. 1. Из результатов, полученных после рентгенофазового анализа, можно сделать вывод, что образец представляет собой смешанный оксид железа с кубической гранецентрированной решеткой и пространственной группой $Fd3m$.

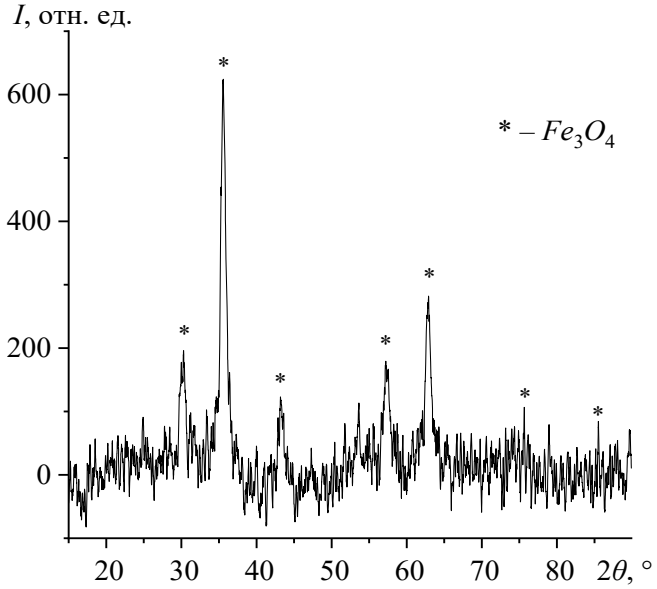
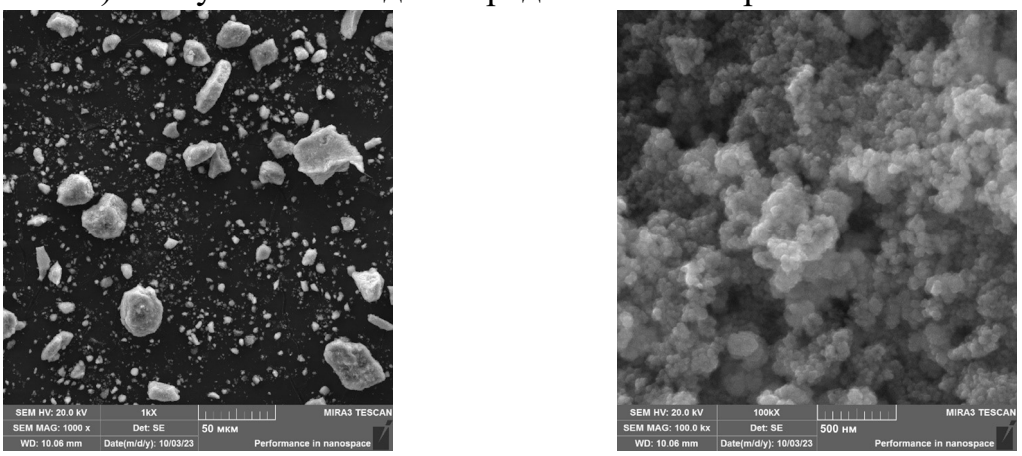


Рис. 1. Дифрактограмма смешанного наноразмерного оксида железа, стабилизированного амилопектином.

Далее образцы исследовали микроструктуру наноразмерного оксида железа при помощи сканирующего электронного микроскопа, полученные результаты измерений представлены на рис. 2. При анализе полученных СЭМ-микрофотографий выявлено, что образец оксида железа представляет собой агрегаты неправильной формы размером от 18,5 до 44,9 мкм, которые, в свою очередь, состоят из наночастиц диаметром от 24 до 54 нм.

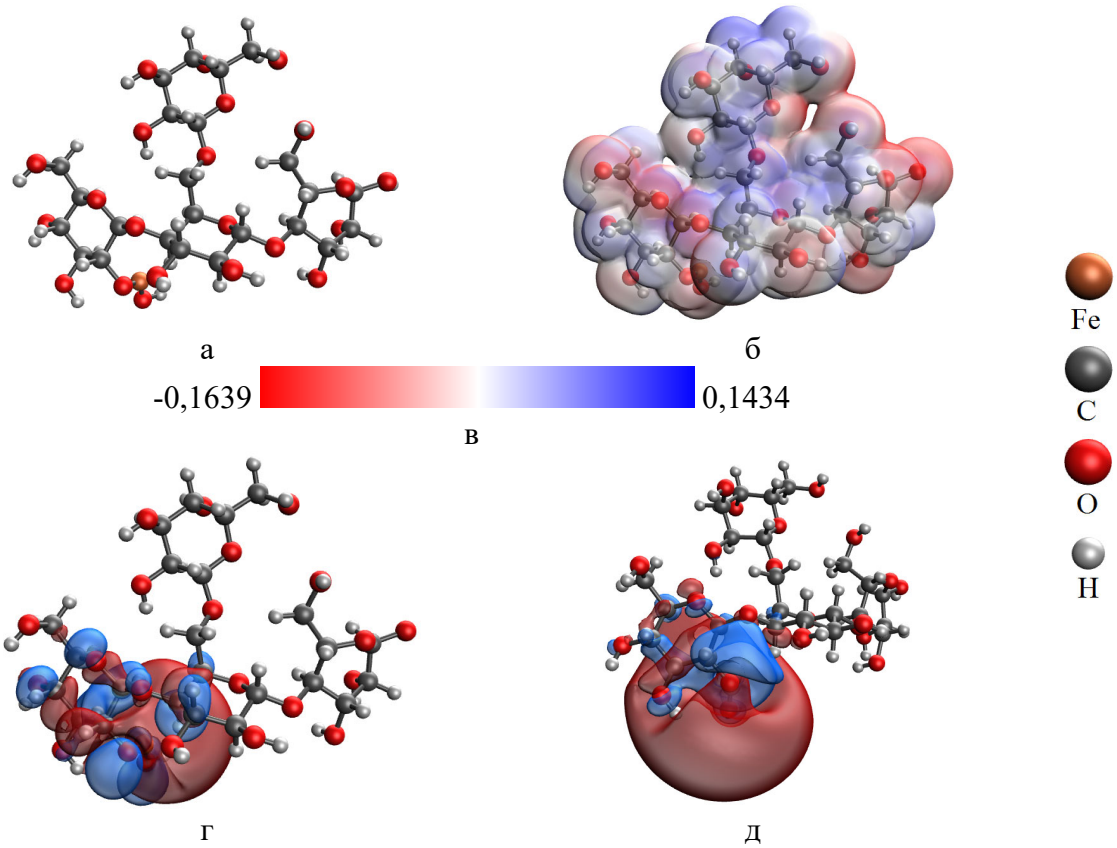
Также было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия Fe_3O_4 и амилопектина, результаты представлены в Таблице 1 и на рис. 3. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что взаимодействие наночастиц оксида железа с амилопектином является энергетически выгодным ($E < 3839$ ккал/моль) и химически стабильным ($0{,}134 \leq \eta \leq 0{,}159$ эВ). Наиболее вероятной конфигурацией взаимодействия является соединение через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 первого A-связанного остатка глюкопиранозы, так

как при данном взаимодействии наблюдаются оптимальные значения полной энергии (E = -3839,330 ккал/моль) и химической жёсткости (η= 0,159 эВ). Полученные модели представлены на рис. 3.



а б

Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов наноразмерного оксида железа, стабилизированного амилопектином: а – ×1000, б – ×100000.



а б в г д

Рис. 3. Результаты моделирования взаимодействия молекулы амилопектина и оксида железа (*II*) через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 первого *A*-связанного остатка глюкопиранозы: а – модель молекулярного комплекса; б – распределение электронной плотности; в – градиент распределения электронной плотности; г – высшая заселённая молекулярная орбиталь; д – низшая свободная молекулярная орбиталь.

Таблица 1. Результаты компьютерного квантово-химического моделирования взаимодействия наночастиц оксида железа с амилопектином.

Взаимодействие с амилопектином через гидроксильную группу, присоединённую к	E, ккал/моль	E_{HOMO}, эВ	E_{LUMO}, эВ	η, эВ
C_6 *B*-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,293	-0,207	0,103	0,155
C_3 *B*-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,183	-0,192	0,082	0,137
C_2 *B*-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,275	-0,220	0,093	0,157
C_6 первого *A*-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,251	-0,141	0,126	0,134
C_3 первого А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,188	-0,210	0,082	0,146
C_2 первого А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,330	-0,238	0,079	0,159
C_3 второго А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,265	-0,205	0,094	0,150
C_2 второго А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,252	-0,222	0,088	0,155
C_6 третьего А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,307	-0,148	0,136	0,142
C_3 третьего А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,274	-0,199	0,083	0,141
C_2 третьего А-связанного остатка глюкопиранозы	-3839,302	-0,241	0,073	0,157

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что взаимодействие наночастиц оксида железа с амилопектином является энергетически выгодным ($E<$ 3839 ккал/моль) и химически стабильным (0,134 $\leq\eta\leq$ 0,159 эВ). Наиболее вероятной конфигурацией взаимодействия является соединение через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 первого *A*-связанного остатка глюкопиранозы, так как при данном взаимодействии наблюдаются оптимальные значения полной энергии ($E=$ -3839,330 ккал/моль) и химической жёсткости ($\eta=$ 0,159 эВ). Полученные модели данного взаимодействия представлены на рис. 3.

В результате анализа моделей распределения электронной плотности, высшей заселённой и низшей свободной молекулярных орбиталей установлено, что при взаимодействии наночастиц оксида железа с амилопектином происходит формирование орбиталей, а также электронной плотности между молекулами, что подтверждает возможность формирования химического взаимодействия между молекулами.

4. Заключение

В данной работе были получены наночастицы смешанного оксида железа способом химического осаждения в водной среде, в качестве железосодержащих прекурсоров использовались хлорид железа (III) и сульфат железа (II), в качестве стабилизатора – амилопектин. Изучены СЭМ-микрофотографии Fe_3O_4, стабилизированного амилопектином. Установлено, что наночастицы обладают неправильной формой и размером менее 70 нм. Исследование образцов методом рентгеновской

дифракции показало, что образец смешанного оксида железа имеет кубическую гранецентрированную структуру. В результате компьютерного квантово-химического моделирования изучен процесс взаимодействия смешанного наноразмерного оксида железа с амилопектином. Установлено, что взаимодействие амилопектина с магнетитом является энергетически выгодным. Наиболее энергетически выгодна и химически стабильна модель взаимодействия через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 первого *A*-связанного остатка глюкопиранозы.

В дальнейшем будет исследована агрегативная устойчивость наночастиц смешанного оксида железа, стабилизированного амилопектином, а также стабильность частиц в зависимости от активной кислотности среды и ионной силы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-76-10046, https://rscf.ru/en/project/23-76-10046/.

Библиографический список:

1. **Nguyen, M.D.** Fe_3O_4 nanoparticles: Structures, synthesis, *magnetic* properties, surface functionalization, and emerging applications / M.D. Nguyen, H. Tran , S. Xu et al. // Applied Sciences. – 2021. – V. 11. – I. 23. – Art. № 11301. – 34 p. DOI: 10.3390/app112311301.
2. **Koo, K.N.** Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles: A short review / K.N. Koo, A.F. Ismail, M.H. Dzarfan et al. // Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences. – 2019. – V. 15. – № 1. – P. 23-31. DOI: 10.11113/mjfas.v15n2019.1224.
3. **Niculescu, A.G**., Magnetite nanoparticles: synthesis methods – a comparative review / A.G. Niculescu, C. Chircov, A.M. Grumezescu // Methods. – 2022. – V. 199. – P. 16-27. DOI: 10.1016/j.ymeth.2021.04.018.
4. **Ganapathe, L.S.** Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation / L.S. Ganapathe, M.A. Mohamed, R. Mohamad Yunus et al // Magnetochemistry. – 2020. – V. 6. – I. 4. – Art. № 68. – 35 p. DOI: 10.3390/magnetochemistry6040068.
5. **Rajan, A.** Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe_3O_4 nanoparticles for hyperthermia / A. Rajan, M. Sharma, N.K. Sahu // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – I. 1. – Art. № 15045. – 15 p. DOI: 10.1038/s41598-020-71703-6.
6. **Włodarczyk, A.** Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: challenges and perspectives / A. Włodarczyk, S. Gorgoń, A. Radoń, K. Bajdak-Rusinek // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – I. 11. – Art. № 1807. – 23 p. DOI: 10.3390/nano12111807.
7. **Супрунчук, В.Е.** Оценка свойств нанокомпозита фукоидан/Fe_3O_4 как транспортного агента ковалентно связанного молекулярного груза / В.Е. Супрунчук // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 1039-1048. DOI 10.26456/pcascnn/2023.15.1039.
8. **Alkhatib, R.** Physio-biochemical and ultrastructural impact of (Fe_3O_4) nanoparticles on tobacco / R. Alkhatib., B. Alkhatib, N.Abdo et al. // BMC Plant Biology. – 2019. – V. 19. – Art. № 253. – 12 p. DOI: 10.1186/s12870-019-1864-1.
9. **Plaksenkova, I.** Effects of Fe_3O_4 nanoparticle stress on the growth and development of Rocket Eruca sativa / I. Plaksenkova, M. Jermaļonoka, L. Bankovska et al. // Journal of Nanomaterials. – 2019. – V. 2019. – I. 1. – Art. № 2678247. – 10 p. DOI: 10.1155/2019/2678247.
10. **Feng, Y.** Effects of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) on growth, photosynthesis, antioxidant activity and distribution of mineral elements in wheat (Triticum aestivum) Plants / Y. Feng, V.D. Kreslavski, A.N. Shmarev et al. // Plants. – 2022. – V. 11. – I. 14. – Art. № 1894. – 15 p. DOI: 10.3390/plants11141894.
11. **Kokina, I.** Impact of iron oxide nanoparticles on yellow medick (Medicago falcata L.) plants / I. Kokina, I. Plaksenkova, M. Jermaļonoka et al. // Journal of Plant Interactions. – 2020. – V. 15. – I. 1. – P. 1-7. DOI: 10.1080/17429145.2019.1708489.

12. **Yang, X.** Effects of iron oxide nanoparticles on the mineral composition and growth of soybean (Glycine max L.) plants / X. Yang, D. Alidoust, C. Wang // Acta Physiologiae Plantarum. – 2020. – V. 42. – I. 8. – Art. № 128. – 11 p. DOI: 10.1007/s11738-020-03104-1.
13. **Hieu, D.M.** Ferrite (Fe_3O_4) nanoparticle in soil stimulates the plant growth in peas and bok choy / D.M. Hieu, N.T. Hoa, H.T.M. Oanh et al. // JST: Engineering and Technology for Sustainable Development. – 2021. – V. 31.– I. 4. – P. 38-45. DOI: 10.51316/jst.153.etsd.2021.31.4.7.
14. **Rajput, V.D.** Impact of nanoparticles on soil resource / V.D. Rajput, T.M. Minkina, S.N. Sushkova et al. // In: Nanomaterials for Soil Remediation; ed by A. Amrane et al. – 2020. – Ch. 4. – P. 65-85. DOI: 10.1016/B978-0-12-822891-3.00004-9.
15. **Liu, J.** Fe_3O_4 nanoparticles as matrix solid-phase dispersion extraction adsorbents for the analysis of thirty pesticides in vegetables by ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / J. Liu, C. Ji, X. Liu et al. // Journal of Chromatography B. – 2021. – V. 1165. – Art. № 122532. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122532.
16. **Stolyar, S.V.** Polysaccharide-coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, properties, surface modification / S.V. Stolyar, V.V. Krasitskaya, L.A. Frank et al. // Materials Letters. – 2021. – V. 284. – Part 1, – Art. № 128920. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128920.
17. **Samrot, A.V.** Utilization of gum polysaccharide of Araucaria heterophylla and Azadirachta indica for encapsulation of cyfluthrin loaded super paramagnetic iron oxide nanoparticles for mosquito larvicidal activity / A.V. Samrot, K.S. Bhavya, S.M. Roshini et al. // International journal of biological macromolecules. – 2020. – V. 153. – P. 1024-1034. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.10.232.
18. **Mu, S.** Antioxidant activities and mechanisms of polysaccharides / S. Mu, W. Yang, G. Huang // Chemical Biology & Drug Design. – 2021. – V. 97. – I. 3. – P. 628-632. DOI: 10.1111/cbdd.13798.
19. **Yarley, O.P.N.** Reviews on mechanisms of in vitro antioxidant, antibacterial and anticancer activities of water-soluble plant polysaccharides / O.P.N. Yarley, A.B. Kojo, C. Zhou et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – V. 183. – P. 2262-2271. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.181.
20. **Rachidi, F.** Microalgae polysaccharides bio-stimulating effect on tomato plants: Growth and metabolic distribution / F. Rachidi, R. Benhima, L. Sbabou et al. // Biotechnology reports. – 2020. – V. 25. – Art. № e00426 – 8 p. DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00426.
21. **Goudenhooft, C.** Flax (Linum usitatissimum L.) fibers for composite reinforcement: Exploring the link between plant growth, cell walls development, and fiber properties / C. Goudenhooft, A. Bourmaud, C. Baley // Frontiers in Plant Science. – 2019 – V. 10. – Art. № 411. – 23 p. DOI: 10.3389/fpls.2019.00411.
22. **Haas, K.T.** The role of pectin phase separation in plant cell wall assembly and growth / K.T. Haas, R. Wightman, A. Peaucelle et al. // The Cell Surface. – 2021. – V. 7. – Art. № 100054. – 11 p. DOI: 10.1016/j.tcsw.2021.100054.
23. **Ciriminna, R.** Pectin: new science and forthcoming applications of the most valued hydrocolloid / R. Ciriminna, A. Fidalgo, A. Scurria et al. // Food Hydrocolloids. – 2022. – V. 127. – Art. № 107483. – 8 p. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107483.
24. Q-Chem 6.1 User's Manual. – Режим доступа: https://manual.q-chem.com/latest/. – 12.07.2024.
25. IQmol Molecular Viewer. – Режим доступа: http://www.iqmol.org/. – 12.07.2024.

References:

1. Nguyen M.D., Tran H., Xu S. et al. Fe_3O_4 nanoparticles: Structures, synthesis, *magnetic* properties, surface functionalization, and emerging applications, *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, issue 23, art. № 11301, 34 p. DOI: 10.3390/app112311301.
2. Koo K.N., Ismail A.F., Dzarfan M.H. et al. Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles: A short review, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2019, vol. 15, no. 1, pp. 23-31. DOI: 10.11113/mjfas.v15n2019.1224.
3. Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M. Magnetite nanoparticles: synthesis methods – a comparative review, *Methods*, 2022, vol. 199, pp. 16-27. DOI: 10.1016/j.ymeth.2021.04.018.
4. Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Mohamad Yunus R. et al. Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation, *Magnetochemistry*, 2020, vol. 6, art. № 68, 35 p. DOI: 10.3390/magnetochemistry6040068.
5. Rajan A., Sharma M., Sahu N.K. Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe_3O_4 nanoparticles for hyperthermia, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10. issue 1, art. № 15045, 15 p. DOI: 10.1038/s41598-020-71703-6.
6. Włodarczyk A., Gorgoń S., Radoń A., Bajdak-Rusinek K. Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: Challenges and Perspectives, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, issue 11, art. № 1807, 23 p.

DOI: 10.3390/nano12111807.
7. Suprunchuk V.E. Otsenka svojstv nanokompozita fukoidan/ Fe_3O_4 kak transportnogo agenta kovalentno svyazannogo molekulyarnogo gruza [Evaluation of the properties of the fucoidan/Fe_3O_4 nanocomposite as a transport agent of covalently bound molecular cargo], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 1039-1048. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1039. (In Russian)
8. Alkhatib R., Alkhatib B., Abdo N. et al. Physio-biochemical and ultrastructural impact of (Fe_3O_4) nanoparticles on tobacco, *BMC Plant Biology*, 2019, vol. 19, art. no. 253, 12 p. DOI: 10.1186/s12870-019-1864-1.
9. Plaksenkova I., Jermaļonoka M., Bankovska L. et al. Effects of Fe_3O_4 nanoparticle stress on the growth and development of Rocket Eruca sativa, *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, issue 1, art. № 2678247, 10 p. DOI: 10.1155/2019/2678247.
10. Feng Y., Kreslavski V.D., Shmarev A.N. et al. Effects of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) on growth, photosynthesis, antioxidant activity and distribution of mineral elements in wheat (Triticum aestivum) plants, *Plants*, 2022, vol. 11, issue 14, art. № 1894, 15 p. DOI: 10.3390/plants11141894.
11. Kokina I., Plaksenkova I., Jermaļonoka M. et al. Impact of iron oxide nanoparticles on yellow medick (Medicago falcata L.) plants, *Journal of Plant Interactions*, 2020, vol. 15, issue 1, pp. 1-7. DOI: 10.1080/17429145.2019.1708489.
12. Yang X., Alidoust D., Wang C. Effects of iron oxide nanoparticles on the mineral composition and growth of soybean (Glycine max L.) plants, *Acta Physiologiae Plantarum*, 2020, vol. 42, issue 8, art. no. 128, 11 p. DOI: 10.1007/s11738-020-03104-1.
13. hieu d.m., hoa n.t., oanh h.t.m. et al. ferrite (fe_3o_4) nanoparticle in soil stimulates the plant growth in peas and bok choy, *JST: Engineering and Technology for Sustainable Development*, 2021, vol. 31, issue 4, pp. 38-45. DOI: 10.51316/jst.153.etsd.2021.31.4.7.
14. Rajput V.D., Minkina T.M., Sushkova S.N. et al. Impact of nanoparticles on soil resource, *Nanomaterials for Soil Remediation*, ed by A. Amrane et al., 2020, chapter 4, pp. 65-85. DOI: 10.1016/B978-0-12-822891-3.00004-9.
15. Liu J., Ji C., Liu X. et al. Fe_3O_4 nanoparticles as matrix solid-phase dispersion extraction adsorbents for the analysis of thirty pesticides in vegetables by ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 2021, vol. 1165, art. № 122532, 11 p. DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122532.
16. Stolyar S.V., Krasitskaya V.V., Frank L.A. et al. Polysaccharide-coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, properties, surface modification, *Materials Letters*, 2021, vol. 284, part 1, art. № 128920, 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128920.
17. Samrot A.V., Bhavya K.S., Roshini S.M. et al. Utilization of gum polysaccharide of Araucaria heterophylla and Azadirachta indica for encapsulation of cyfluthrin loaded super paramagnetic iron oxide nanoparticles for mosquito larvicidal activity, *International journal of biological macromolecules*, 2020, vol. 153, pp. 1024-1034. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.232.
18. Mu S., W. Yang W., Huang G. Antioxidant activities and mechanisms of polysaccharides, *Chemical Biology & Drug Design*, 2021, vol. 97, issue 3, pp. 628-632. DOI: 10.1111/cbdd.13798.
19. Yarley O.P.N., Kojo A.B., Zhou C. et al. Reviews on mechanisms of in vitro antioxidant, antibacterial and anticancer activities of water-soluble plant polysaccharides, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 183, pp. 2262-2271. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.181.
20. Rachidi F., Benhima R., Sbabou L. et al. Microalgae polysaccharides bio-stimulating effect on tomato plants: Growth and metabolic distribution, *Biotechnology reports*, 2020, vol. 25, art. № e00426, 8 p. DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00426.
21. Goudenhooft C., Bourmaud A., Baley C. Flax (Linum usitatissimum L.) fibers for composite reinforcement: Exploring the link between plant growth, cell walls development, and fiber properties, *Frontiers in Plant Science*, 2019, vol. 10, art. № 411, 23 p. DOI: 10.3389/fpls.2019.00411.
22. Haas K.T.,Wightman R., Peaucelle A. et al. The role of pectin phase separation in plant cell wall assembly and growth, *The Cell Surface*, 2021, vol. 7, art. № 100054, 11 p. DOI: 10.1016/j.tcsw.2021.100054.
23. Ciriminna R., Fidalgo A., Scurria A. et al. Pectin: New science and forthcoming applications of the most valued hydrocolloid, *Food Hydrocolloids*, 2022, vol. 127, art. № 107483, 8 p. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107483.
24. Q-Chem 6.1 User's Manual. Available at:https://manual.q-chem.com/latest/ (accessed 12.07.2024).
25. IQmol Molecular Viewer. Available at: www.url: http://www.iqmol.org/ (accessed 12.07.2024).

Original paper

Investigation of the process of polymer stabilization of mixed iron oxide with amylopectin

A.A. Nagdalian, P.S. Leontiev, A.B. Golik, A.S. Askerova, A.M. Serov, A.V. Tatov
North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russian Federation

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.951

Abstract: In this work, samples of mixed nanoscale iron oxide stabilized with amylopectin were obtained by chemical precipitation in an aqueous medium. This compound has a wide range of applications in biomedical technologies, energy storage and conversion devices due to its supermagnetic properties. The microstructure was studied by scanning electron microscopy and the phase composition by diffractometric method, as well as by computer quantum chemical modeling of the interaction of amylopectin and mixed nanoscale iron oxide. During the study of the phase composition, it was found that the sample is a mixed iron oxide Fe_3O_4 with a cubic face-centered lattice and a spatial group Fd3m. Based on the analysis of the microstructure, it was found that the sample is formed from particles with a diameter of 24 to 54 nm.As a result of computer quantum chemical modeling, it was found that the interaction of iron oxide nanoparticles with amylopectin is energetically advantageous and chemically stable. The most likely interaction is through a hydroxyl group attached to the C_2 first A-bound glucopyranose residue, since optimal values of total energy (E = -3839.330 kcal/mol) and chemical hardness (η = 0.159 eV) are observed during this interaction.

Keywords: nanoparticles, co-deposition method, iron (III) oxide, scanning electron microscopy, stabilizer.

Нагдалян Андрей Ашотович – к.т.н., старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории пищевой и промышленной биотехнологии, факультет пищевой инженерии и биотехнологий им. академика А.Г. Храмцова, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Леонтьев Павел Сергеевич – студент 3 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов, физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Голик Алексей Борисович – ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов, физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Аскерова Алина Салмановна – студентка 2 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Серов Александр Михайлович – студент 1 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов, физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Татов Алексей Владимирович – студент 1 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов, физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Andrey A. Nagdalian – Ph. D., Senior Researcher, Research Laboratory of Food and Industrial Biotechnology, Faculty of Food Engineering and Biotechnology named after Academician A.G. Khramtsov, North Caucasus Federal University
Pavel S. Leontiev – 3rd year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Alexey B. Golik – Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Alina S. Askerova – 2nd year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Alexander M. Serov – 1st year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University
Alexey V. Tatov – 1st year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 19.08.2024; после рецензирования/revised: 15.09.2024; принята/accepted 20.09.2024.

УДК 661.183.6 *Оригинальная статья*

Сорбция катионов La^{3+} цеолитами из водных растворов

Ю.В. Рех[1], С.А. Бибанаева[2], М.С. Валова[1], В.М. Скачков[2], О.В. Федорова[1], Н.А. Сабирзянов[2]

[1]*ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»*
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20
[2]*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»*
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.960

Аннотация: Показано, что сорбция катионов лантана синтетическим алюмосиликатным цеолитом, в отличие от природного, увеличивается, как в кислых, так и в нейтральных условиях в 4 раза (с 8 до 26%) и 8 раз (с 4 до 33%), а сорбционная ёмкость увеличивается в 3-8 раз до 145 и 184 мг/г соответственно. Сделан сравнительный анализ применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича для описания экспериментальных изотерм адсорбции катионов лантана на синтетическом цеолите. Показано, что в водных средах лучше всего подходит модель Ленгмюра ($R^2 = 0{,}9996$). Это свидетельствует о том, что в результате сорбции образуется однородная монослойная поверхность. По моделям псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модели внутричастичной диффузии сделано предположение об ионообменном характере сорбции. Было показано, что цеолиты могут почти количественно извлекать катионы La^{3+} из водных растворов и представляют интерес в качестве сорбентов, обладающих высокой сорбционной способностью.

Ключевые слова: сорбция, очистка, сорбционная активность, синтетический цеолит, алюмосиликат, лантан, модель Лэнгмюра.

1. Введение

Цеолиты − это природные или синтетические микропористые кристаллические вещества, состоящие преимущественно из тетраэдров SiO_4 и AlO_4, соединенных друг с другом кислородными мостиками. Они уже нашли свое широкое применение для решения актуальных задач экологии и химической промышленности. Синтетические цеолиты представляют особый интерес благодаря возможности варьировать размер полости, структуру каналов, при этом они термически стабильны и химически инертны. Возможность модификации химического состава позволяет влиять на физико-химические свойства, и как следствие на силу и количество активных центров. Регулируемые по размеру полости, содержащие дефекты и активные химические центры, представляют собой микрореактор для осуществления каталитических органических реакций [1-5]. Широко изучаются сорбционные свойства природных и синтетических цеолитов для сорбции тяжелых металлов, таких как ионов меди, свинца, цинка и других [6, 7], редкоземельных элементов [8, 9].

Изменение свойств цеолитов осуществляется как с помощью модификации существующих цеолитов, так и синтеза новых [10-12]. Ранее

© Ю.В. Рех, С.А. Бибанаева, М.С. Валова, В.М. Скачков, О.В. Федорова, Н.А. Сабирзянов, 2024

авторами были проведены исследования по синтезу цеолитов, изучению их свойств и проведение сорбции тяжелых металлов и ионов фтора и хлора [10, 13-15].

В работе представлены результаты исследования по применению синтетических цеолитов, полученных из алюминатных растворов глиноземного производства в качестве сорбента для очистки растворов от ионов редкоземельных элементов на примере лантана в различных условиях.

2. Материалы и методы

Для эксперимента в качестве сорбента для очистки водных растворов от лантана применяли синтезированный алюмосиликатный цеолит состава масс.%: Na – 11,6, Al – 25,8, Si – 24,2, Ca – 38 [15], основная масса (82%) частиц имеет размеры в интервале 1-6,7 мкм, другая масса частиц наноразмерная (5%), размеры лежат в интервале от 87 до 445 нм. В качестве элемента сравнения использовали природный цеолит состава масс.%: Na – 1,3, Mg – 0,4, Al – 9,1, Si – 50,1, K – 4,2, Ca – 1,8, Fe – 0,4.

Сорбцию проводили из водных растворов хлорида лантана с pH 1,0 и 7,0 содержащие катионы La^{3+} в концентрации от 0,01 до 0,1 моль/л.

Для исследования сорбции ионов La^{3+} цеолитами проводили эксперимент в статических условиях методом ограниченного объема. В эппендорфы вместимостью 1,5 мл вносили 0,025 г сорбента, добавляли 1,0 мл раствора определенного pH, содержащего катионы La^{3+}, оставляли в течение 24 часов при постоянном перемешивании, при температуре T (298±2) К. Далее фазы разделяли центрифугированием и фильтрованием, по окончанию фильтрат и твердый осадок анализировали различными физико-химическими методами. Эффективность сорбции оценивали по изменению содержания катионов La^{3+} в исходном и отфильтрованном растворе спектрофотометрическим способом с помощью арсеназо III (pH 2,5) при длине волны 653 нм [16].

Для исследования десорбции катионов La^{3+} из сорбентов, брали сорбент после проведения сорбции, высушивали. Десорбцию проводили путем контактирования сорбента (m = 0,020 г) с 1 мл элюента (HCl и H_2O 1:1) в течение 1 часа.

– УФ-видимые спектры записаны на приборе UV-2600 фирмы Shimadzu (Япония);

– pH определяли с помощью цифрового комбинированного pH-метра HI 1295 Amplified electrode фирмы Piccolo plus (Румыния);

– перемешивание проводили при помощи смесителя ротационного RM-1L (Латвия);

– растворы центрифугировали на высокоскоростной

микроцентрифуге D2012 plus (Китай) 15000 об/мин 10 минут;

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700);

– химический количественный анализ растворов – масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000).

Количество сорбируемого вещества, приходящегося на единицу массы сорбента (A , моль/г), рассчитывали по формуле (1):

$$A = \frac{(Co - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – количество сорбированного вещества, моль/г; Co – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л; V – объем раствора, из которого производилась адсорбция, мл; m – масса адсорбента, г.

Расчет степени извлечения производился по формуле (2):

$$S = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где S – степень извлечения катионов La^{3+}, %; C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Сорбционную емкость рассчитывали по формуле (3):

$$D = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot Mr}{m}, \quad (3)$$

где D – сорбционная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, моль/л; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л; V – объем раствора, из которого производилась адсорбция, мл; Mr – молярная масса металла, г/моль; m – масса адсорбента, г.

3. Результаты и обсуждение

По результатам, полученным после сорбции лантана природным и синтетическим цеолитом, было выяснено, что сорбционная активность синтетического цеолита выше, чем у природного (см. Таблицу 1). Степень извлечения ионов лантана из кислых растворов составила 26%, а из нейтральных – 33%. При этом сорбционная емкость синтетического сорбента в кислых условиях составила 145 мг/г, а в нормальных – 184 мг/г. Для образцов природного цеолита степень извлечения в кислых условиях составила 8%, а сорбционная емкость 46 мг/г, а в нейтральных условиях – 4% и 23 мг/г соответственно.

Элементный анализ сорбентов после сорбции (см. Таблицу 2) показал, что синтетический цеолит сорбирует катионы La^{3+} на порядок больше, чем природный.

Таблица 1. Сорбционная способность природного и синтетического цеолита по отношению к катионам La^{3+} (исходная концентрация раствора 0,1 моль/л).

Цеолит	pH до сорбции	pH после сорбции	S, %	D, мг/г
Природный	7,0	4,3	4	23
	1,0	1,0	8	46
Синтетический	7,0	4,2	33	184
	1,0	4,7	26	145

Таблица 2. Элементный анализ цеолитов до и после сорбции в твердом виде.

Элемент	Природный		Синтетический	
	После сорбции (pH 7,0)	После сорбции (pH 1,0)	После сорбции (pH 7,0)	После сорбции (pH 1,0)
	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%
O	47,8	48,7	32,8	33,2
Na	1,1	0,5	5,5	1,9
Al	7,3	5,8	12,0	13,8
Si	34,4	36,8	9,6	9,3
Cl	1,2	1,2	3,2	6,3
Ca	1,3	0,4	12,7	15,5
La	3,2	2,6	24,1	20,0
K	3,7	3,9	0	0

Так как синтетический цеолит показал лучшие результаты, то дальнейшие исследование проводилось на нем. Чтобы подтвердить полученные данные, растворы анализировались с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (см. Таблицу 3).

Таблица 3. Оценка сорбционных свойств синтетического цеолита.

Элементы	Состав раствора, мг/л		
	Исходный	После сорбции (pH 7,0)	После сорбции (pH 1,0)
La	9794	7478	8008
Ca	54	1142	1700
Na	9,8	135	357
Al	0	0	61
Si	0	0	0

Сравнение растворов до и после сорбции катионов La^{3+} из кислых и нейтральных растворов, показало, что при сорбции значительное количество катионов из структуры цеолита (Ca^{2+}, Na^{+} и Al^{3+}) переходит в элюат (см. Таблицу 3). При этом в кислых условиях количество вымываемых катионов ниже. В большей степени наблюдается вымывание кальция. Это может свидетельствовать об ионообменных процессах в синтетическом цеолите в процессе сорбции.

Для исследуемых цеолитов с целью описания механизма сорбции: её моно- или полимолекулярности, предельной сорбционной ёмкости и термодинамических характеристик была построена изотерма сорбции

(см. рис. 1). Значение предельной сорбционной ёмкости составило 46 и 145 мг/г сорбента.

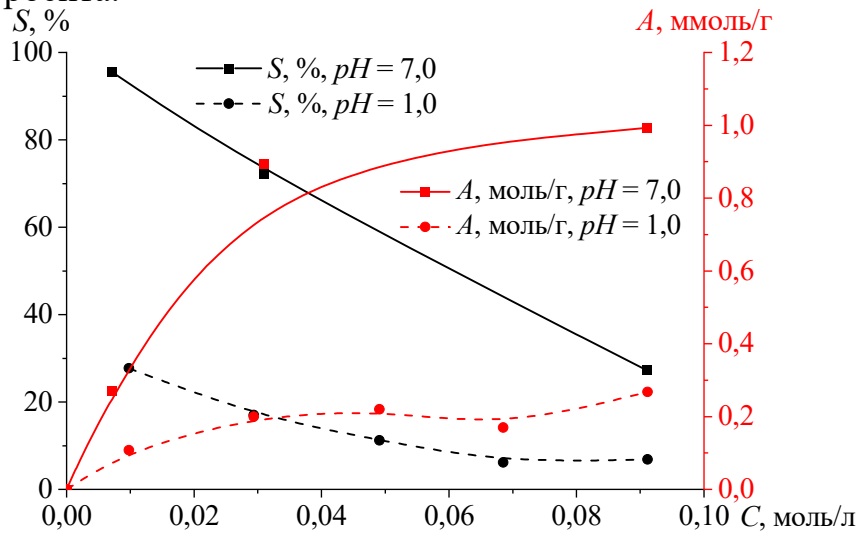


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов La^{3+} на синтетическом цеолите.

Таблица 4. Параметры изотермы с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича для адсорбции ионов La^{3+} синтетическим цеолитом.

Параметры модели	Цеолит синтетический	
	pH 1,0	*pH* 7,0
Модель Ленгмюра		
A_m, моль/г	0,0002	0,0010
K_L, л/моль	148	167
R_L	0,403-0,063	0,375-0,056
$\Delta G°$, кДж	-12,38	-12,68
R^2	0,8914	0,9996
Модель Фрейндлиха		
K_F, (моль/г)(л/моль)$^{1/n}$	0,0005	0,0023
n	3,44	3,93
R^2	0,7269	0,9045
Модель Темкина		
B_T, кДж/моль	20000	10000
K_T	$3{,}0\cdot10^3$	$1{,}2\cdot10^6$
R^2	0,6807	0,9336
Модель Дубинина-Радушкевича		
A, моль/г	0,0013	0,0003
k, моль^2/кДж^2	0,0039	0,0066
R^2	0,9674	0,7546
E, кДж/моль	11,32	8,70

Примечание: R^2 – коэффициент корреляции.

На рис. 1 присутствует участок Генри (1-5 ммоль/л), это

свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью адсорбента. При увеличении концентрации катионов La^{3+} в растворе степень его извлечения также увеличивается. С дальнейшим увеличением концентрации катионов La^{3+} в растворе кривые выходят на насыщение. Они относятся к $L2$-типу по классификации Джайлсу [17]. Изотермы такого типа хорошо описываются уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича (см. Таблицу 4) [18].

Из сравнения данных Таблицы 4 видно, что для описания сорбции на синтетическом цеолите при pH 1,0 лучше подходит модель Дубинина-Радушкевича, а для pH 7,0 подходит модель Ленгмюра (наибольший R^2). Анализируя полученные данные, можно предположить, что в результате сорбции образуется однородная монослойная поверхность и все активные (сорбционные) центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. При этом происходит самопроизвольный процесс с выделением энергии, о чем свидетельствует $\Delta G°$ в модели Ленгмюра и B_T в модели Темкина (см. Таблицу 4) [18], а по данным модели Дубинина-Радушкевича $E > 8$ кДж/моль свидетельствует о химической сорбции.

На рис. 2 а представлены кинетические кривые сорбции ионов La^{3+} сорбентами. Результаты исследования кинетики сорбции в статических условиях при постоянном перемешивании показали, что равновесие в системе устанавливается в течение 15 мин при pH 1,0 и 7,0.

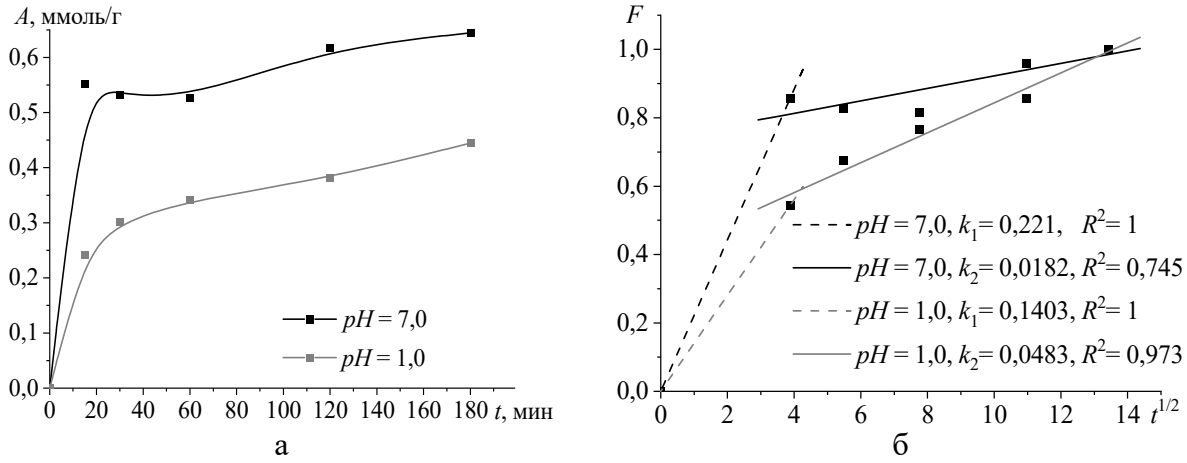


Рис. 2. Зависимости кинетических кривых: а – кинетические кривые сорбции ионов La^{3+} из растворов (C_{La3+}=0,1 моль/л); б – графики зависимости F от времени контакта фаз $t^{1/2}$.

На рис. 2 б видно, что при малых временах контакта фаз участок на графике кинетической кривой сорбции ионов La^{3+} синтетическим цеолитом при pH=1,0 и 7,0 является прямым до 20 минут, а затем искривляются, это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса. График является

мультилинейным, это указывает на то, что скорость процесса не регулируется только внутричастичной диффузией. Во всех случаях значения k_1 выше, чем значения k_2, это указывает на ограничение доступных свободных мест для диффузии молекул и закупорку пор.

Для оценки вклада стадии химической реакции в скорость процесса, кинетические кривые сорбции были обработаны в соответствии с уравнениями моделей псевдо-первого порядка и псевдо-второго порядка [19, 20].

В результате обработки экспериментальных данных определены основные параметры моделей, которые представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Кинетические параметры адсорбции ионов La^{3+} на сорбентах.

	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Начальная скорость сорбции
pH	k_1, мин$^{-1}$	R^2	k_2, г/((моль/л)·мин)	R^2	h, мг/(моль·мин)
7,0	0,020	0,6947	120	0,9655	$2{,}6\cdot10^{-5}$
1,0	0,014	0,8397	112	0,9387	$1{,}3\cdot10^{-5}$

Модель псевдо-второго порядка несколько лучше описывает экспериментальные данные, чем модель псевдо-первого порядка. Модель псевдо-второго порядка, указывает на наличие взаимодействия сорбированных молекул друг с другом. Исходя из этого можно предположить, что хемосорбция является стадией, определяющей скорость адсорбции ионов лантана на сорбентах.

Изучение процесса десорбции катионов La^{3+} после его извлечения из водных и кислых сред показало, что при использовании воды в качестве элюента десорбция практически отсутствует (0,5%), а в кислых условиях увеличивается незначительно, до 9,1%. Это позволяет предположить, что катионы La^{3+} образуют прочную связь при взаимодействии с цеолитом и встраиваются в его структуру в процессе химической сорбции.

4. Заключение

При переходе от природного алюмосиликатного цеолита к синтетически полученному отмечено повышение эффективности сорбции в 3-8 раз. Синтетический цеолит практически количественно извлекает катионы La^{3+} из разбавленных водных растворов и представляет интерес в процессах выделения и концентрирования катионов лантана. В кислых условиях (pH 1,0) достигнута сорбционная ёмкость 145 мг/г, а в нейтральных (pH 7,0) − 184 мг/г. Экспериментальные данные были проанализированы с помощью изотермы сорбции, сделан сравнительный анализ применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича. Показано, что процесс сорбции является

мономолекулярным и самопроизвольным.

Кинетические данные свидетельствуют об ионообменном характере сорбции. Сравнение растворов до и после сорбции как в кислых, так и нейтральных условиях показало, что при сорбции катионов La^{3+} значительное количество катионов из структуры цеолита (Ca^{2+}, Na^{+} и Al^{3+}) переходят в раствор. Низкие значения десорбции на уровне 9,1% подтверждают химический характер сорбции, что представляет интерес в качестве возможности получения новых цеолитов, обогащенных РЗЭ.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН» и в рамках государственного задания ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН» (тема № гос. рег. 124020100137-7), с использованием оборудования ЦКП САОС ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН».

Библиографический список:

1. **Weitkamp, J.** Zeolites and catalysis / J. Weitkamp // Solid State Ionics. – 2000. – V. 131. – I. 1-2. – P. 175-188. DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00632-9.

2. **Толмачев, А.М.** Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов / А.М. Толмачев, В.А. Никашина // В кн.: Ионный обмен; под ред. М.М. Сенявина. – М.: Наука, 1981. – С. 45-63.

3. **Bacakova, L.** Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review / L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka // Biomaterials Science. – 2018. – V. 6. – I. 5. – P. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.

4. **Eroglu, N.** Applications of natural zeolites on agriculture and food production / N. Eroglu, M. Emekci, C.G. Athanassiou // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2017. – V. 97. – I. 11. – P. 3487-3499. DOI: 10.1002/jsfa.8312.

5. **Sultanbayeva, G.S.** Removal of Fe^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+} and Pb^{2+} ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite / G.S. Sultanbayeva, R. Holze, R.M. Chernyakova, U.Z. Jussipbekov // Microporous and Mesoporous Materials. – 2023. – V. 170. – P. 173-180. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.11.022.

6. **Abdel-Magied, A.F.** Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth / A.F. Abdel-Magied, N.A. Hani, M.A. Radwa et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V. 278. – P. 175-184. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.022.

7. **Aissa, A.** Covalent modification of calcium hydroxyapatite surface by grafting phenyl phosphonate moieties / A. Aissa, M. Debbabi, M. Gruselle et al. // Solid State Chemistry. – 2007. – V. 180. – I. 8. – P. 2273-2278. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.05.016.

8. **Дампилова, Б.В.** Равновесие и кинетика сорбции ионов лантана на природных цеолитах / Б.В. Дампилова, Э.Л. Зонхоева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 3. – С. 325-333. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/749.

9. **Федорова, Ю.С.** Сорбция NdF_3 и ThF_4 активированными углями и цеолитами из расплава LiF-NaF-KF / Ю.С. Федорова, В.В. Самонин, А.С. Зотов et al. // Радиохимия. – 2022. – Т. 64. – № 3. – С. 241-247. DOI: 10.31857/S0033831122030066.

10. **Бибанаева, С.А.** Синтез и исследование функциональных характеристик композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов / С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.

11. **Seisenbaeva, G.A.** Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects / G.A. Seisenbaeva, M.A.Ali Lamiaa, A. Vardanyan et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 406. – I. 4. – Art. № 124698. – 16 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124698.

12. **Cheng, J.** Synthesis of high-crystallinity Zeolite A from rare earth tailings: investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines / J. Cheng, X. Hua, G. Zhang, M. Yu, Z. Wang, Y. Zhang, W. Liu, Y. Chen, H. Wang, Y. Luo, X. Hou, X. Xie // Hazardous Materials. – 2024. – V. 486. – Art. № 124698. – 12 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133730.
13. **Бибанаева, С.А.** Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747.
14. **Бибанаева, С.А.** Сорбция тяжелых металлов из водных растворов синтетическими цеолитами / С.А. Бибанаева, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 924-929. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924.
15. **Пат. 2780972 Российская Федерация, МПК C01B39/02.** Способ получения синтетического алюмосиликатного цеолита / Бибанаева С.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2022101691; заявл. 26.01.2022; опубл. 04.10.2022, Бюл. № 28. – 7 с.
16. **Hogendoorn, C.** Facile Arsenazo III-based assay for monitoring rare earth element depletion from cultivation media for methanotrophic and methylotrophic bacteria / C. Hogendoorn, P. Roszczenko-Jasińska, N.C. Martinez-Gomez et al. // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2018. – V. 84. – I. 8. – Art. № e02887-17. – 9 p. DOI: 10.1128/AEM.02887-17.
17. **Джайлс, Ч.** Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни; ред. Г. Парфит, К. Рочестер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под. ред. В.И. Лыгина. − М.: Мир, 1986. – 488 с.
18. **Al-Yaari, M.** Removal of mercury from polluted water by a novel composite of polymer carbon nanofiber: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies / M. Al-Yaari, T.A. Salehb, O. Saber // The Royal Society of Chemistry. – 2021. – V. 11. – I. 1. – P. 380-389. DOI: 10.1039/d0ra08882j.
19. **Ho, Y.S.** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay // Separation and Purification Methods. – 2000. – V. 29. – I. 2. – P. 189-232. DOI: 10.1081/spm-100100009.
20. **Cheung, W.H.** Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan / W.H. Cheung, J.C.Y. Ng, G. McKay // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2003. – V. 78. – I. 5. – P. 562-571. DOI: 10.1002/jctb.836.

References:

1. Weitkamp J. Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, issue 1-2, pp. 175-188. DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00632-9.
2. Tolmachev A.M., Nikashina V.A. Ionoobmennye svojstva i primenenie sinteticheskikh i prirodnykh tseolitov [Ion exchange properties and application of synthetic and natural zeolites], *Ionnyj obmen [Ion exchange], ed. M.M. Senyavin,* Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 45-63. (In Russian).
3. Bacakova L., Vandrovcova M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review, *Biomaterials Science*, 2018, vol. 6, issue 5, pp. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
4. Eroglu N., Emekci M., Athanassiou C.G. Applications of natural zeolites on agriculture and food production, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, vol. 97, issue 11, pp. 3487-3499. DOI: 10.1002/jsfa.8312.
5. Sultanbayeva G.S., Holze R., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z. Removal of Fe^{2+}, $Cu^{2+,}$ Al^{3+} and Pb^{2+} ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, vol. 170, pp. 173-180. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.11.022.
6. Abdel-Magied A.F., Hani N.A., Radwa M.A. et al. Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth, *Microporous and Mesoporous Materials,* 2019, vol. 278, pp. 175-184. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.022.
7. Aissa A., Debbabi M., Gruselle M. et al. Covalent modification of calcium hydroxyapatite surface by grafting phenyl phosphonate moieties, *Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, issue 8, pp. 2273-2278. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.05.016.
8. Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L. Ravnovesie i kinetika sorbtsii ionov lantana na prirodnykh tseolitakh [Equilibrium and kinetics of sorption of ions of lantan on natural zeolites], *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy [Sorption and chromatography processes],* 2019, vol. 19, no. 3, pp.325-333. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/749. (In Russian).
9. Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Zotov A.S. et al. Sorbtsiya NdF_3 i ThF_4 aktivirovannymi uglyami i tseolitami iz rasplava LiF-NaF-KF [Sorption of NdF_3 and ThF_4 with activated carbons and zeolites from LiF-NaF-KF molten salts], *Radiokhimiya [Radiochemistry]*, 2022, vol. 64, no. 3, pp. 241-247. DOI: 10.31857/S0033831122030066. (In Russian).

10. Bibanaeva S.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Sintez i issledovanie funktsional'nykh kharakteristik kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita i sinteticheskikh tseolitov [Synthesis and investigation of functional characteristics of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913. (In Russian).
11. Seisenbaeva G. A., Lamiaa M.A.Ali, Vardanyan A. et al. Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 406, issue 4, art. no. 124698, 16 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124698.
12. Cheng J., Hua X., Zhang G. et al. Synthesis of high-crystallinity Zeolite A from rare earth tailings: investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines, *Hazardous Materials*, 2024, vol. 486, art. no. 124698, 12 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133730.
13. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).
14. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M. Sorbtsiya tyazhelykh metallov iz vodnykh rastvorov sinteticheskimi tseolitami [Sorption of heavy metals from aqueous solutions with synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 924-929. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924. (In Russian).
15. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A. *Sposob polucheniya sinteticheskogo alyumosilikatnogo tseolita* [Method for producing synthetic aluminosilicate zeolite]. Patent RF, no. 2780972, 2022. (In Russian).
16. Hogendoorn C., Roszczenko-Jasińska P., Martinez-Gomez N.C. et al. Facile Arsenazo III-based assay for monitoring rare earth element depletion from cultivation media for methanotrophic and methylotrophic bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, vol. 84, no. 8, art. no. e02887-17, 9 p. DOI: 10.1128/AEM.02887-17.
17. *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*, ed. by G.D. Parfitt, C.H. Rochester, London, New York, Academic Press, 1983, XI+416 p.
18. Al-Yaari M., Salehb T.A., Saber O.M. Removal of mercury from polluted water by a novel composite of polymer carbon nanofiber: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, *The Royal Society of Chemistry*, 2021, vol. 11, issue 1, pp. 380-389. DOI: 10.1039/d0ra08882j.
19. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Separation and Purification Methods,* 2000, vol. 29, issue 2, p. 189-232. DOI: 10.1081/spm-100100009.
20. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2003, vol. 78, issue 5, p. 562-571. DOI: 10.1002/jctb.836.

Original paper

Sorption of La^{3+} cations by zeolites from aqueous solutions

Y.V. Rekh[1], S.A. Bibanaeva[2], M.S. Valova[1], V.M. Skachkov[2], O.V. Fedorova[1], N.A. Sabirzyanov[2]
[1]*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*
[2]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.960

Abstract: It is shown that the sorption of lanthanum cations by synthetic aluminosilicate zeolite, unlike natural ones, increases both in acidic and neutral conditions by 4 times (from 8 to 26%) and 8 times (from 4 to 33%), and the sorption capacity increases by 3-8 times to 145 and 184 mg/g, respectively. A comparative analysis of the applicability of the adsorption of Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich models to describe experimental isotherms of adsorption of lanthanum cations on synthetic zeolite is made. It is shown that the Langmuir model is best suited in aqueous media (R^2 = 0,9996). This indicates that a homogeneous monolayer surface is formed as a result of sorption. Based on the pseudo-first, pseudo-second order models and the intraparticle diffusion model, an assumption is made about the ion-exchange nature of sorption. It has been shown that zeolites can almost quantitatively extract La^{3+} cations from aqueous solutions and are of interest as sorbents with a high sorption capacity.

Keywords: sorption, purification, sorption activity, synthetic zeolite, aluminosilicate, lanthanum, Langmuir model.

Рех Юлия Викторовна – инженер-лаборант лаборатории гетероциклических соединений, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»
Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Валова Марина Сергеевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории медицинской химии, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Федорова Ольга Васильевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»
Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Yuliya V. Rekh – Laboratory Engineer, Laboratory of Heterocyclic Compounds, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS
Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Marina S. Valova – Ph. D., Researcher, Laboratories of Medical Chemistry, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Olga V. Fedorova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterocyclic Compounds, I.Ya. Postovsky Insititute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS
Nail A. Sabirzyanov – D. Sc., Chief Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes in Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 09.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.

УДК 538.911; 548.33; 620.3 *Оригинальная статья*

Структурные разновидности 2D нитрида бора

Д.С. Ряшенцев, М.Е. Беленков, Л.Ю. Коваленко
ФБГОУ ВО «Челябинский государственный университет»
454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
ryashentsev_dmitry@mail.ru, me.belenkov@gmail.com, LKovalenko90@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.971

Аннотация: Методом теории функционала плотности была произведена геометрическая оптимизация слоевых полиморфных разновидностей нитрида бора в которых атомы находятся в трех различных структурных позициях и определены их энергетические и электронные свойства. Структуры новых полиморфов состоят из атомов бора и азота в sp^2-гибридизованном состоянии и были модельно сформированы из гексагонального нитрида бора путем введения топологических дефектов 4-6-8, 4-6-10, 4-8-10, 4-16 и 4-6-12. В результате анализа установлена возможность существования девяти новых структурных разновидностей. Однако, в процессе геометрической оптимизации три структуры оказались неустойчивыми и в результате трансформировались в более устойчивые полиморфные разновидности *BN*-$L_{4\text{-}8}$ и *BN*-$L_{4\text{-}6\text{-}8}$. Слоевая плотность рассмотренных полиморфных разновидностей изменяется от 0,651 до 0,727 г/см^2. Значения энергии сублимации новых структур находятся в диапазоне от 16,93 до 17,69 эВ / (*BN*). Ширина запрещенной зоны варьируется от 3,20 до 4,03 эВ. Определены взаимосвязи между энергетическими и структурными параметрами.

Ключевые слова: нитрид бора, двумерные материалы, полиморфизм, первопринципные расчеты, кристаллическая структура, зонная структура.

1. Введение

Нитрид бора является ближайшим изоэлектронным и изоструктурным аналогом углерода из-за чего имеет структуру, аналогичную углеродным соединениям [1]. В связи с этим нитрид бора способен образовывать соединения с гибридизацией атомов, подобной углеродным соединениям: sp^2 и sp^3 [2, 3]. Так структурным аналогом графена является гексагональный нитрид бора, однако в отличие от графена, который проявляет металлическую проводимость, гексагональный нитрид бора является широкозонным полупроводником [4]. Для практических применений необходимо иметь возможность модифицировать электронные свойства нитрид борных материалов. Авторами [5-7] были теоретически предсказаны полиморфные разновидности графена сформированные путем сшивки карбиновых цепочек или введением топологических дефектов путем замены части гексагональных циклов на негексагональные. Электронные свойства углеродных соединений сильно зависят от структуры, поэтому часть полиморфных разновидностей графена проявляют полупроводниковые свойства [8]. Следовательно, возможно формирование новых нитрид борных материалов с аналогичной структурой. Ранее теоретически были исследованы полиморфные разновидности нитрида бора с

© Д.С. Ряшенцев, М.Е. Беленков, Л.Ю. Коваленко, 2024

графеноподобной структурой, состоящие из атомов в кристаллографически эквивалентных структурных позициях [9, 10] и в двух различных структурных позициях [11]. Также была исследована одна структура с атомами в трех различных структурных позициях [12] и ее устойчивость оказалась больше, чем у основных полиморфов графеноподобного нитрида бора ($BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-12}$). Электронные свойства этих соединений зависят от структуры, и они должны проявлять полупроводниковые или диэлектрические свойства.

В связи с вышеизложенным в данной работе теоретически исследована структура и электронные свойства графеноподбного нитрида бора с атомами в трех различных структурных позициях.

2. Методы

Для подготовки к проведению исследования структуры и электронных свойств графеноподобных слоев нитрида бора, первоначально были выбраны графеновые слои в качестве исходных структур, описанные в работе [8]. Полиморфные разновидности нитрида бора могут быть модельно построены путем замены части гексагональных циклов в структуре гексагонального нитрида бора на топологические дефекты 4-6-8, 4-6-10, 4-8-10, 4-16 и 4-6-12, в результате чего весь слой будет состоять таких дефектов. Аналогичное модельное построение было выполнено в работах [5-8] для углеродных соединений. В ходе анализа соединений установлено, что модельно возможно построить девять новых структурных разновидностей нитрида бора с атомами в трех кристаллографических структурных позициях. При использовании программного пакета Quantum ESPRESSO методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении ($DFT-GGA$) была проведена геометрическая оптимизация структур новых полиморфных разновидностей нитрида бора, после чего были выполнены расчеты зонной структуры, плотностей электронных состояний и полной удельной энергии, приходящейся на одну молекулярную группу BN. При моделировании структур трехмерных кристаллов, состоящих из стопок графеноподобных слоев BN, расстояние между ними было выбрано 10 Å для исключения влияния соседних слоев в стопках друг на друга. Расчеты проводились в близи абсолютного нуля для k-точечных сеток: 12×12×12. Энергия отсечки по базису плоских волн составляла 70 Ry.

Были определены следующие параметры, характеризующие структуру слоев графеноподобного нитрида бора: длины векторов элементарных трансляций (a, b), длины межатомных связей (Å) для каждой уникальной структурной позиции Уайкова, и углы между ними (°). По значениям углов между связями рассчитывали параметры деформации

структуры слоя (Def_i) для каждой структурной позиции. Данный параметр представляет собой сумму модулей разности угла в 120°, характерного для идеального слоя графена и значениями углов для отдельной структурной позиции. Далее рассчитывали средний параметр деформации (Def) по всем структурным позициям, который характеризует устойчивость и степень деформации структуры. Число структурных позиций было определено по значениям кольцевого параметра Уэллса (Rng), который показывает минимальное число связей в кольцевых структурах, проходящих через центральный атом. Энергию сублимации рассчитывали, как разность между полной энергией на молекулярную группу BN в слоях нитрида бора и энергией изолированных атомов бора и азота. Ширину запрещенной зоны вблизи энергии Ферми определяли по разности между энергиями электронов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны.

3. Результаты и обсуждение

В результате $DFT-GGA$ расчетов была выполнена геометрическая оптимизация девяти модельно построенных слоев нитрида бора с графеноподобной структурой: $BN-L_{4-6-8c}$; $BN-L_{4-6-8d}$; $BN-L_{4-6-8f}$; $BN-L_{4-6-10a}$; $BN-L_{4-6-10b}$, $BN-L_{4-8-10}$, $BN-L_{4-6-12a}$; $BN-L_{4-6-12b}$ и $BN-L_{4-16}$. Однако, в процессе геометрической оптимизации устойчивыми оказались шесть из них, их структура приведена на рис. 1. Элементарные ячейки слоев $BN-L_{4-6-8c}$, $BN-L_{4-6-8f}$, $BN-L_{4-6-10a}$ и $BN-L_{4-8-10}$ относятся к ромбической сингонии, а $BN-L_{4-6-8d}$ и $BN-L_{4-6-10b}$ – к моноклинной, с углами между векторами элементарных трансляций равными 139,76 и 141,83° соответственно, в которых содержится от 8 до 20 атомов. Структуры слоев $BN-L_{4-6-12a}$, $BN-L_{4-6-12b}$ и $BN-L_{4-16}$ оказались неустойчивыми и в результате геометрической оптимизации трансформировались в более устойчивые полиморфные разновидности $BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-8}$ (см. рис. 2) и далее эти слоевые разновидности не рассматривались. Все устойчивые структурные разновидности состоят из атомов в трех различных кристаллографических структурных позициях, характеризующихся кольцевыми параметрами Уэллса (Rng). В элементарной ячейке структуры $BN-L_{4-6-8c}$ содержится 20 атомов, из них 8 атомов относится к первой структурной позиции (3, 4, 7, 8, 13, 14, 17 и 18 атомы), характеризующейся параметром Rng $6^2 8^1$, так как центральный атом окружен двумя шести- и одним восьмиугольным циклическим фрагментом, 8 атомов относятся ко второй структурной позиции (1, 2, 9, 10, 11, 12, 19, и 20 атомы), характеризующейся параметром Rng $4^1 6^1 8^1$, так как центральный атом окружен одним четырехугольным, одним

шестиугольным и одним восьмиугольным циклическими фрагментами и 4 атома относятся к третьей структурной позиции (5, 6, 15 и 16 атомы), так как центральный атом окружен тремя шестиугольными фрагментами.

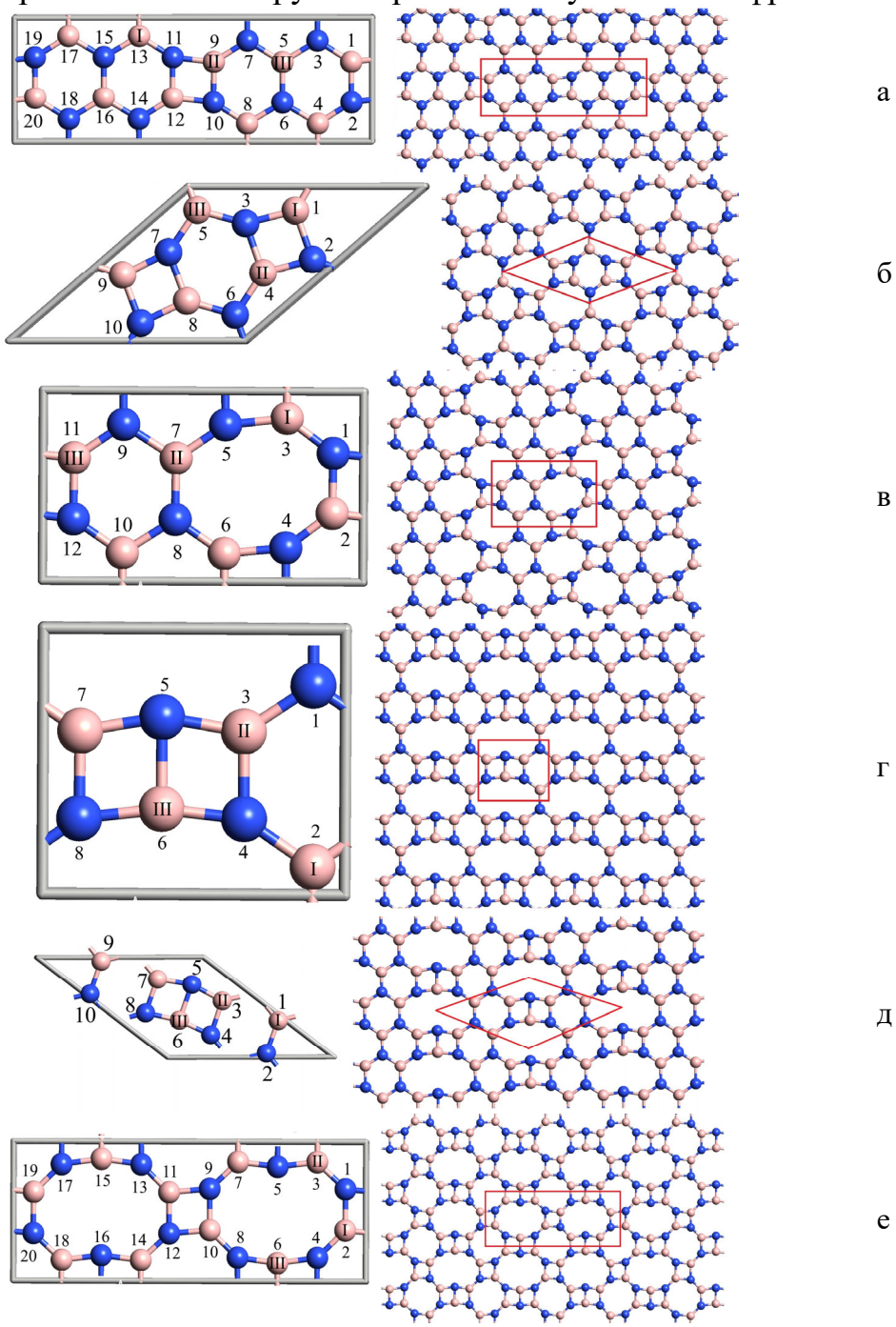


Рис. 1. Элементарные ячейки и геометрически оптимизированная в результате $DFT-GGA$ расчетов структура монослоев: а – $BN-L_{4-6-8c}$, б – $BN-L_{4-6-8d}$, в – $BN-L_{4-6-8f}$, г – $BN-L_{4-6-10a}$, д – $BN-L_{4-6-10b}$, е – $BN-L_{4-8-10}$.

Полиморфные разновидности $BN-L_{4-6-8c}$; $BN-L_{4-6-8d}$ и $BN-L_{4-6-8f}$ построены из одного набора многоугольников, однако они отличаются соотношением числа атомов в различных структурных позициях. Для

слоев $BN-L_{4-6-8c}$ и $BN-L_{4-6-8f}$ это соотношение составляет 2:2:1, а для слоя $BN-L_{4-6-8f}$ – 1:1:1.

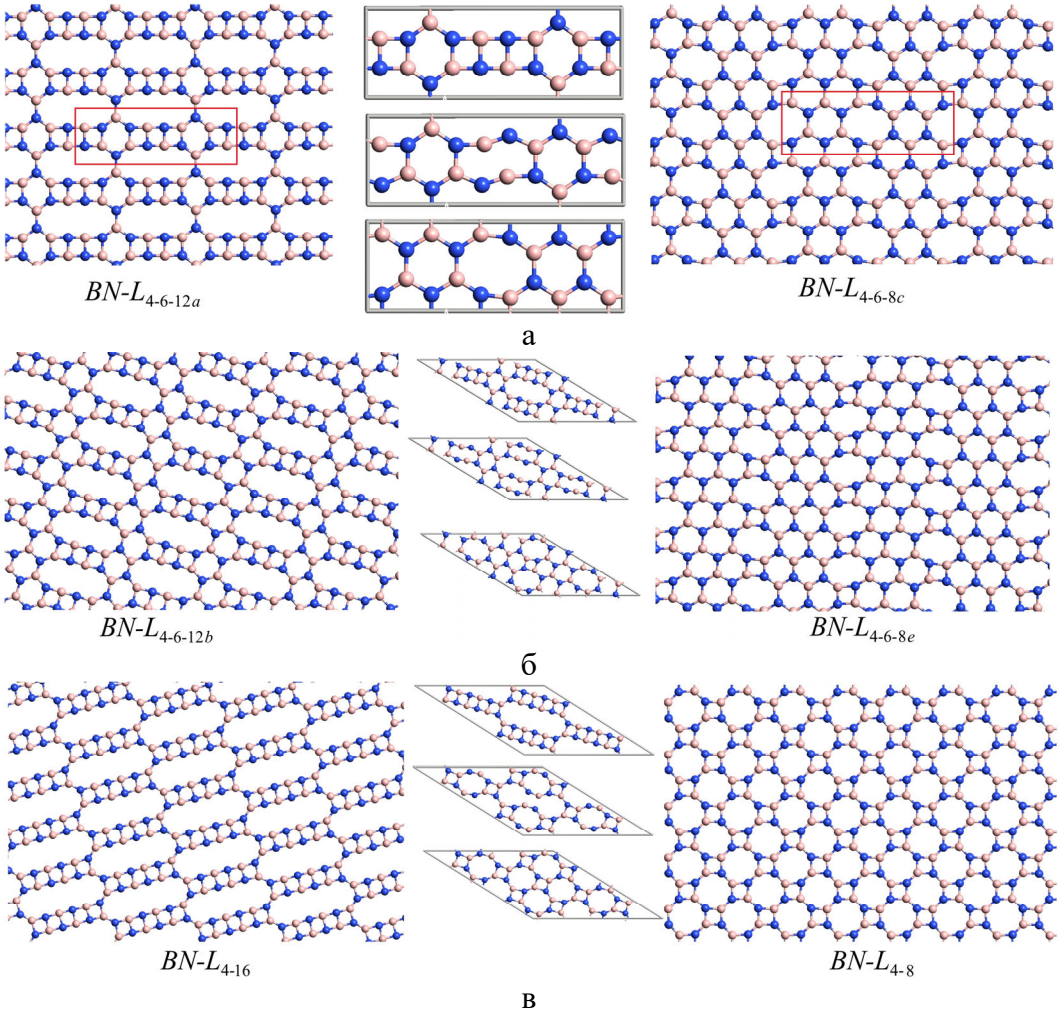


Рис. 2. Последовательная трансформация неустойчивых слоев графеноподобного нитрида бора: (слева – исходная структура, по центру – процесс геометрической оптимизации, справа – геометрически оптимизированная структура): а – $BN-L_{4-6-12a}$, б – $BN-L_{4-6-12b}$, в – $BN-L_{4-16}$.

Во всех рассмотренных слоевых соединениях атомы бора и азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации и их структура характеризуется девятью длинами связей (по три связи для каждой структурной позиции) и тремя значениями углов между связями для каждой уникальной структурной позиции, значения которых приведены в Таблице 1.

Максимальное значение длины межатомных связей наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-10a}$ и составляет 1,591 Å, минимальное – для слоя $BN-L_{4-6-8f}$ и составляет 1,385 Å, что указывает на сильные деформации данных слоев. В качестве параметра устойчивости соединений были рассчитаны параметры деформации структуры (Def). Минимальное значение параметра

деформации наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$ и составляет 26,64°, и данная структура должна быть наиболее устойчивой структурной разновидностью. Максимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$ и составляет 75,29°, что свидетельствует о сильной деформации структуры относительно гексагонального графена и о его меньшей устойчивости. Численные значения данных параметров представлены в Таблице 2.

Таблица 1. Длины межатомных связей и углы между ними в структурах нитрида бора.

Структура	Структурная позиция	L_1, Å	L_2, Å	L_3, Å	φ_{1-2}, °	φ_{1-3}, °	φ_{2-3}, °	Def_i, °
$BN-L_{4-6-8c}$	I	1,469	1,471	1,417	83,97	122,04	153,99	60,00
	II	1,459	1,419	1,463	121,87	122,21	115,95	14,88
	III	1,471	1,467	1,4675	120,86	120,87	118,27	5,03
$BN-L_{4-6-8d}$	I	1,472	1,468	1,388	146,69	128,13	85,18	59,08
	II	1,491	1,475	1,444	84,22	124,81	150,97	60,91
	III	1,468	1,472	1,388	146,69	128,13	85,19	59,08
$BN-L_{4-6-8f}$	I	1,481	1,480	1,422	84,14	123,87	151,98	60,93
	II	1,492	1,426	1,487	123,12	113,00	123,88	13,91
	III	1,473	1,457	1,385	148,47	126,30	85,23	59,07
$BN-L_{4-6-10a}$	I	1,441	1,441	1,452	123,55	123,54	112,91	31,74
	II	1,517	1,436	1,443	124,91	82,88	152,30	57,01
	III	1,436	1,591	1,435	80,31	80,32	160,63	106,60
$BN-L_{4-6-10b}$	I	1,460	1,430	1,474	121,22	122,92	115,87	9,70
	II	1,426	1,505	1,437	123,54	83,11	153,56	56,83
	III	1,440	1,587	1,440	80,18	80,18	160,36	106,89
$BN-L_{4-8-10}$	I	1,449	1,503	1,450	83,49	83,46	166,95	104,78
	II	1,404	1,533	1,463	134,12	82,02	143,86	61,08
	III	1,398	1,481	1,482	85,46	132,33	142,21	60,01

Это также подтверждается рассчитанными значениями энергии сублимации (E_{sub}), которую определяли как разность между энергией изолированных атомов азота и бора и полной энергией, приходящейся на молекулярную группу BN. Минимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$ и составляет 16,93 эВ/(BN), что говорит о низкой устойчивости данной структурной разновидности, максимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$ и составляет 17,69 эВ/(BN). Однако, это значение меньше, чем рассчитанное для экспериментально синтезированного гексагонального нитрида бора, но больше, чем для слоев с кристаллографически эквивалентными структурными позициями [9, 10]. Полиморфные разновидности, рассмотренные в работе, отличаются по слоевой плотности. Минимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$, что связано с введенными дефектами в структуру, и составляет 0,651 г/см^2. Максимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$ и составляет 0,727 г/см^2, что больше рассчитанного значения для двух основных полиморфных разновидностей графеноподобного нитрида бора

$BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-12}$, в которых только одна структурная позиция (0,675 и 0,608 г/см^2) [9, 10].

Таблица 2. Структурные, энергетические и электронные свойства слоев с графеноподобной структурой.

Параметр	$BN-L_{4-6-8c}$	$BN-L_{4-6-8d}$	$BN-L_{4-6-8f}$	$BN-L_{4-6-10a}$	$BN-L_{4-6-10b}$	$BN-L_{4-8-10}$
Сингония	Ромбич	Монокл	Ромбич	Ромбич	Моноклин	Ромбич
a, Å	12,724	6,783	7,653	5,234	6,881	12,824
b, Å	4,452	10,000	4,580	4,581	10,000	4,932
c, Å	10,000	6,783	10,000	10,000	6,881	10,000
β, °	90,00	139,76	90,00	90,00	141,83	90,00
N, атомов	20	10	12	8	10	20
Rng	$4^16^18^1$	4^18^2	$4^16^18^1$	6^110^2	6^210^1	$4^18^110^1$
	6^28^1	$4^16^18^1$	6^28^1	$4^16^110^1$	$4^16^110^1$	$4^18^110^1$
	6^3	6^18^2	4^18^2	4^210^1	4^210^1	4^210^1
ρ, г/см^2	0,727	0,693	0,705	0,687	0,704	0,651
Def, °	26,64	59,69	44,64	65,12	57,81	75,29
E_{total}, эВ/(*BN*)	-352,99	-352,67	-352,77	-352,24	-352,45	-352,23
E_{sub}, эВ/(*BN*)	17,69	17,37	17,47	16,94	17,15	16,93
E_g, эВ	4,03	3,48	3,58	3,72	3,87	3,20

На основе полученных данных обнаружены зависимости между энергетическим и структурными параметрами. На рис. 3 представлены зависимости энергии сублимации от параметра деформации и от слоевой плотности, из которых видно, что чем больше деформирована структура слоя и чем меньше слоевая плотность, тем меньшей энергией сублимации обладает полиморфная разновидность, и ниже должна быть ее устойчивость.

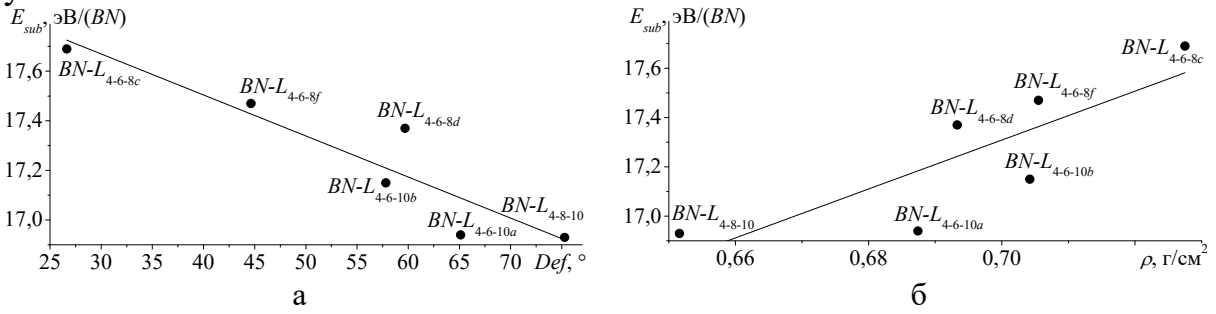


Рис. 3. Зависимости энергетических и структурных параметров: а – энергии сублимации от параметра деформации, б – энергии сублимации от слоевой плотности.

Для определения ширины запрещенной зоны были выполнены расчеты зонной структуры и плотностей электронных состояний, результаты которых представлены на рис. 4. Ширина запрещенной зоны E_g на уровне энергии Ферми E_F находится в диапазоне от 3,20 эВ, наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$ до 4,03 эВ, наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$, т.е. все слоевые структурные разновидности нитрида бора должны быть широкозонными полупроводниками и E_g может изменяться в зависимости от особенностей структуры.

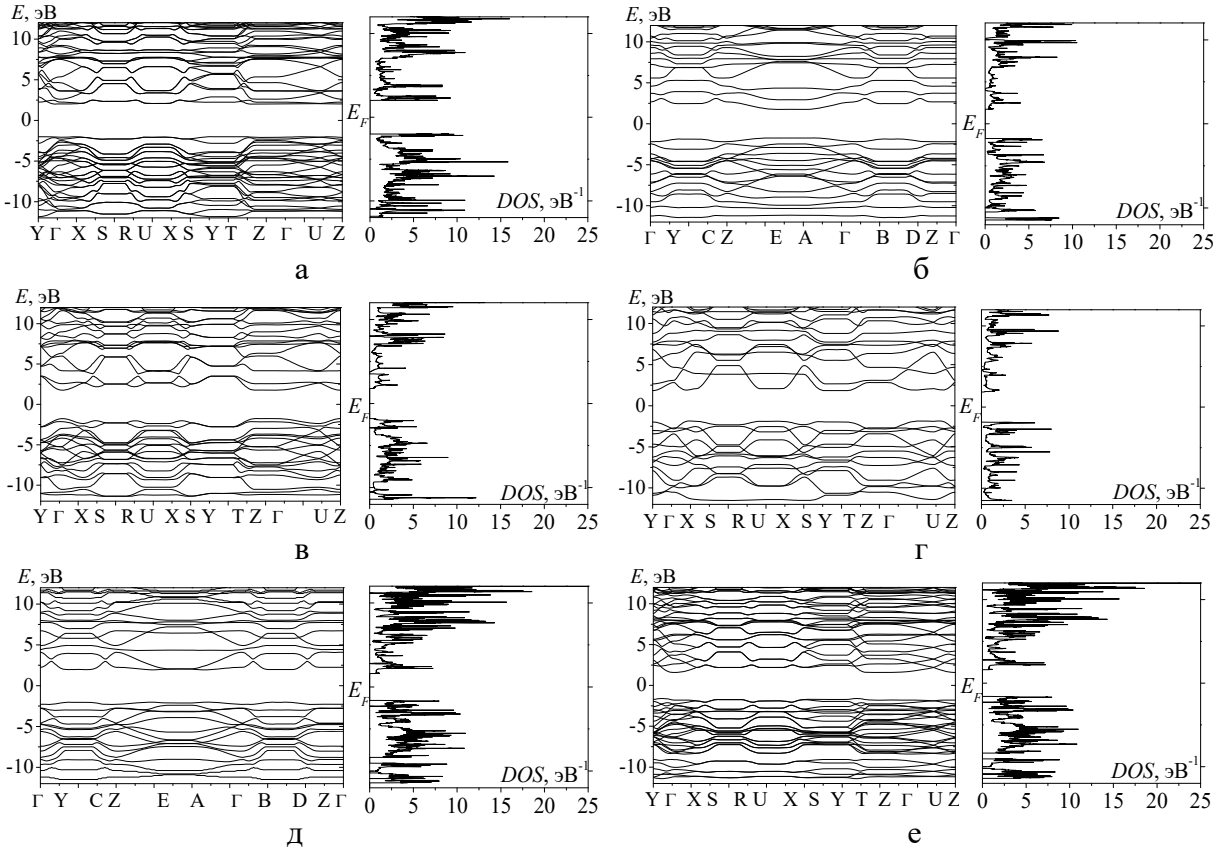


Рис. 4. Зонная структура и плотность электронных состояний графеноподобного нитрида бора: а – $BN-L_{4-6-8c}$, б – $BN-L_{4-6-8d}$, в – $BN-L_{4-6-8f}$, г – $BN-L_{4-6-10a}$, д – $BN-L_{4-6-10b}$, е – $BN-L_{4-8-10}$.

4. Заключение

Все рассмотренные полиморфные разновидности графеноподобного нитрида бора могут найти применение в качестве компонентов при производстве полупроводниковых устройств, таких как транзисторы и интегральные схемы. Слоевые полиморфы нитрида бора могут обладать высокой теплопроводностью, что помогает снизить тепловое сопротивление и улучшить эффективность работы устройств. Также представленные монослои могут применяться в качестве материалов для диэлектрических слоев в полевых транзисторах. Они способны обеспечивать высокую диэлектрическую прочность и стабильность при высоких температурах, что делает их идеальными для применения в высокопроизводительных микросхемах и устройствах памяти [13].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (Приказ № 126-1).

Библиографический список:

1. **Zhu, J.** Interpolation of atomically thin hexagonal boron nitride and graphene: electronic structure and

thermodynamic stability in terms of all-carbon conjugated paths and aromatic hexagons / J. Zhu, S. Bhandary, B. Sanyal et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – I. 20. – P. 10264-10271. DOI: 10.1021/jp2016616.
2. **Mirkarimi, P.B.** Review of advances in cubic boron nitride film synthesis / P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1997. – V. 21. – I. 2. – P. 47-100. DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00009-0.
3. **Ooi, N.** Structural properties of hexagonal boron nitride / N. Ooi, V. Rajan, J. Gottlieb et al. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2006. – V. 14. – P. 515-535. DOI: 10.1088/0965-0393/14/3/012.
4. **Cassabois, G.** Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor / G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil // Nature Photonics. – 2016. – V. 10. – I. 4. – P. 262-266. DOI: 10.1038/nphoton.2015.277.
5. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, E.A. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
6. **Belenkov, E.A.** Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6, $L_{4–8}$, $L_{3–12}$, and $L_{4–6–12}$ / E.A. Belenkov, A.E. Kochengin // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 10. – P. 2126-2133. 10.1134/S1063783415100030.
7. **Kochengin, A.E.** Crystal structure of L_6, L_{4-8}, L_{3-12} and L_{4-6-12} graphene polymorphs / A.E. Kochengin, E.A. Belenkov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 247–250. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.247.
8. **Коченгин, А.Е.** Новые полиморфные разновидности графена, сформированные из карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Перспективные материалы. – 2017. – № 2. – С. 5-13.
9. **Ryashentsev, D.S.** Structure and electronic properties of 4-8 and 4-6-12 layered varieties of boron nitride / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1410. – Art. № 012016. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012016.
10. **Ryashentsev, D.S.** New BN polymorphs with two-dimensional structure / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 537. – Art. № 022060. – 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022060.
11. **Ряшенцев, Д.С.** Новые полиморфные разновидности нитрида бора с графеноподобными структурами / Д.С. Ряшенцев, Е.А. Беленков // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2021. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 349-354. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.349.
12. **Ryashentsev, D.S.** New structural type of layered boron nitride BN-L_{4-6-8e} / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 2402. – I. 1. – Art. № 020041. – 4 p. DOI: 10.1063/5.0072135.
13. **Liu, S.** Hysteresis-free hexagonal boron nitride encapsulated 2D semiconductor transistors, NMOS and CMOS inverters / S. Liu, K. Yuan, X. Xu et al. // Advanced Electronic Materials. – 2018. – V. 5. – I. 2. – Art. № 1800419. – 6 p. DOI: 10.1002/aelm.201800419.
14. **Liu, X.T.** Building functional memories and logic circuits with 2D boron nitride / X.T. Liu, J.R. Chen, Y. Wang et al. // Advanced Functional Materials. – 2020. – V. 31. – I. 4. – Art. № 2004733. – 35 p. DOI: 10.1002/adfm.202004733.

References:

1. Zhu J., Bhandary S., Sanyal B. et al. Interpolation of atomically thin hexagonal boron nitride and graphene: electronic structure and thermodynamic stability in terms of all-carbon conjugated paths and aromatic hexagons, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, issue 20, pp. 10264-10271. DOI: 10.1021/jp2016616.
2. Mirkarimi P.B., McCarty K.F., Medlin D.L. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis /, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1997, vol. 21, issue 2, pp. 47-100. DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00009-0.
3. Ooi N., Rajan V., Gottlieb J. et al. Structural properties of hexagonal boron nitride, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2006, vol. 14, pp. 515-535. DOI: 10.1088/0965-0393/14/3/012.
4. Cassabois G., Valvin P., Gil B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nature Photonics*, 2016, vol. 10, issue 4, pp. 262-266. DOI: 10.1038/nphoton.2015.277.
5. Belenkov M.E., Kochengin E.A., Chernov V.M., Belenkov E.A. Graphene polymorphs, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1399, art. no. 022024, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
6. Belenkov E.A., Kochengin A.E. Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6, $L_{4–8}$, $L_{3–12}$, and $L_{4–6–12}$, *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, issue 10, pp. 2126-2133. DOI: 10.1134/S1063783415100030.

7. Kochengin A.E., Belenkov E.A. Crystal structure of L_6, $L_{4\text{-}8}$, $L_{3\text{-}12}$ and $L_{4\text{-}6\text{-}12}$ graphene polymorphs, *Materials Science Forum*, 2016, vol. 845, pp. 247-250. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.247.
8. Kochengin A.E., Belenkov E.A. Novye polimorfnye raznovidnosti grafena, sformirovannye iz karbinovykh tsepochek [New polymorphous types of graphene formed from carbyne chains], The Journal Perspektivnye Materialy, 2017, no. 2, pp. 5-13. (In Russian).
9. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. Structure and electronic properties of 4-8 and 4-6-12 layered varieties of boron nitride, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1410, art. no. 012016, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012016.
10. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. New BN polymorphs with two-dimensional structure, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 537, art. № 022060, 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022060.
11. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. Novye polimorfnye raznovidnosti nitrida bora s grafenopodobnymi strukturami [New polymorphic varieties of boron nitride with graphene-like structures], *Radioelektronika. Nanosistemy. Informatsionnye tekhnologii [Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies]*, 2021, vol. 13, issue 3, pp. 349-354. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.349. (In Russian).
12. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. New structural type of layered boron nitride BN-$L_{4\text{-}6\text{-}8e}$, *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2402, issue 1, art. no 020041, 4 p. DOI: 10.1063/5.0072135,
13. Liu S., Yuan K., Xu X. et al. Hysteresis-free hexagonal boron nitride encapsulated 2D semiconductor transistors, NMOS and CMOS inverters, *Advanced Electronic Materials*, 2018, vol. 5, issue 2, art. no. 1800419, 6 p. DOI: 10.1002/aelm.201800419.
14. Liu X.T., Chen X.T., Wang Y. et al. Building functional memories and logic circuits with 2D boron nitride, *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 31, issue 4, art. no. 2004733, 35 p. DOI: 10.1002/adfm.202004733.

Original paper

Structural varieties of 2D boron nitride

D.S. Ryashentsev, M.E. Belenkov, L.Y. Kovalenko
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.971

Abstract: Using the density functional theory method, geometric optimization of layered polymorphic varieties of boron nitride, in which atoms are located in three different structural positions, was carried out and their energy and electronic properties were determined. The structures of the new polymorphs consist of boron and nitrogen atoms in a sp^2-hybridized state and were modeled from hexagonal boron nitride by introducing topological defects 4-6-8, 4-6-10, 4-8-10, 4-16 and 4-6-12. As a result of the analysis, the possibility of the existence of nine new structural varieties was established. However, during the geometric optimization process, three structures turned out to be unstable, which were transformed into more stable polymorphic varieties *BN*-$L_{4\text{-}8}$ and *BN*-$L_{4\text{-}6\text{-}8}$. The layer density of the considered polymorphic varieties varies from 0.651 to 0.727 g/cm^2.The sublimation energy values of the new structures range from 16,93 to 17,69 eV/(*BN*). The band gap varies from 3,20 to 4,03 eV. The relationships between the energy and structural parameters are determined.

Keywords: boron nitride, two-dimensional materials, polymorphism, ab initio calculations, crystal structure, band structure.

Ряшенцев Дмитрий Сергеевич – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, химический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
Беленков Максим Евгеньевич – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
Коваленко Лилия Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, химический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Dmitry S. Ryashentsev – Ph. D., Senior Lecturer, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University
Maxim E. Belenkov – Ph. D., Senior Lecturer, Radiophysics and Electronics Department, Chelyabinsk State University
Liliya Y. Kovalenko – Ph. D., Associate Professor, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 29.06.2024; после рецензирования/revised: 22.07.2024; принята/accepted: 27.07.2024.

УДК 620.22-617.3: 661.635.41; 539.4 *Оригинальная статья*

Исследование влияния оксидов титана и циркония на прочностные характеристики наноразмерного гидроксиапатита

К.И. Сабанин[1], В.М. Скачков[2], И.С. Медянкина[2], Е.А. Богданова[2,3], Н.А. Сабирзянов[2]

[1]ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19

[2]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

[3]АО «Гиредмет»

111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2

skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.981

Аннотация: В статье обсуждается возможность дисперсного упрочнения наноструктурированного гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из раствора путем введения армирующих добавок нестехиометрического оксида титана и диоксида циркония. Упрочненный композиционный материал: гидроксиапатит – нестехиометрический оксид титана – диоксид циркония получали путем механохимичекого синтеза гидроксиапатита с допирующими компонентами с последующим отжигом при температуре 1000°C. Исходные компоненты и синтезированные образцы были аттестованы с использованием современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, анализ площади поверхности и пористости, дисперсионный анализ. Показано влияние качественного и количественного состава композита на протекание процессов спекания и прочностные характеристики исследуемых образцов в широком интервале температур 25-1200°C. Экспериментально установлено, что наиболее перспективной для разработки на ее основе биокомпозитов является система гидроксиапатит – 15% нестехиометрический оксид титана – 5% диоксид циркония. Композиционные материалы данного состава обладают плотной равномерной прочной структурой с высокой степенью кристалличности и развитой поверхностью, являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения его в медицинскую практику.

Ключевые слова: гидроксиапатит, оксид титана, диоксид циркония, спекание, композиционные биоматериалы, микротвердость.

1. Введение

Костная ткань обладает способностью к регенерации как часть процесса восстановления в ответ на травму, а также во время развития скелета или непрерывного ремоделирования на протяжении всей взрослой жизни, поэтому небольшие дефекты обычно заживают без дополнительного лечения [1-4]. Костные дефекты, размер которых превышает критический порог (приблизительно > 2 см, могут привести к несращению или патологическим переломам, поскольку человеческий организм не способен самостоятельно восстанавливать большие костные дефекты [1]. В таких случаях наиболее часто используемым методом лечения переломов является хирургическое вмешательство с

© К.И. Сабанин, В.М. Скачков, И.С. Медянкина, Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов, 2024

использованием имплантатов [5], применение которых значительно возросло за последние несколько лет [6]. Однако, использование имплантатов при лечении переломов по-прежнему сопряжено с клиническими проблемами (раздражение, воспаление и отторжение имплантата) [1]. В этой связи биоматериалы (натуральные или синтетические), которые используются в медицине для поддержки, улучшения или замены поврежденных тканей или биологических функций, являются важными материалами, которые могут быть использованы и адаптированы для различных медицинских применений, таких как эндопротезирование суставов, костные пластины, костный цемент [1]. Биоматериалы должны соответствовать таким критериям, как биологическая активность, остеокондуктивность, остеоиндуктивность, биосовместимость, биоразлагаемость и формуемость [7].

Биокерамика на основе фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, – это биоматериал с отличной биосовместимостью с тканями человека, который уже много лет используется для восстановления костных дефектов [1, 7], однако хрупкая природа кальций-фосфатной керамики ограничивает возможность ее применения [1, 7]. Одним из наиболее значительных достижений в усовершенствовании ГАП явилось улучшение его механических свойств [8]. Разработка композиционных материалов на основе ГАП позволила значительно повысить его механическую прочность, ударопрочность и долговечность, что делает их пригодными для применения в качестве костных имплантатов, при протезировании и реставрации зубов [9, 10].

Целью настоящей работы являлось получение ГАП-керамики высокой твердости, прочности и устойчивости к воздействию высоких температур путем введения в ее состав армирующих добавок оксидов титана и циркония.

ГАП-керамика с включением соединений титана, относящимся к биоинертным материалам, не вызывающим побочных реакций [11], активно исследуется в последнее время [12], поскольку такие композиты обладают хорошей биосовместимостью [13-15], повышенной механической прочностью, фотокаталитической активностью и бактерицидными свойствами.

Диоксид циркония ZrO_2 также широко используется в качестве биокерамического материала для имплантации в стоматологии и других имплантатах в организме благодаря своей высокой механической прочности, химической и термической стабильности, износостойкости, высокой прочности и трещиностойкости, нетоксичности и химической инертности [16, 17]. Кроме того, ZrO_2 играет важную роль в метаболизме костной ткани и обладает противовоспалительными свойствами [18].

Известны работы, направленные на получение керамических нанокомпозитных покрытий с улучшенными физическими свойствами (коррозионная стойкость, износостойкость и стабильность), обусловленными совместным присутствием из ZrO_2 и TiO_x [16], однако, несмотря на достигнутый прогресс в этой области, по-прежнему существует проблема биосовместимости.

Таким образом в ходе работы будут изучены структура и свойства керамических материалов на основе ГАП с добавлением допирующих компонентов (нестехиометрического оксида титана TiO_x и диоксида циркония ZrO_2), выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге.

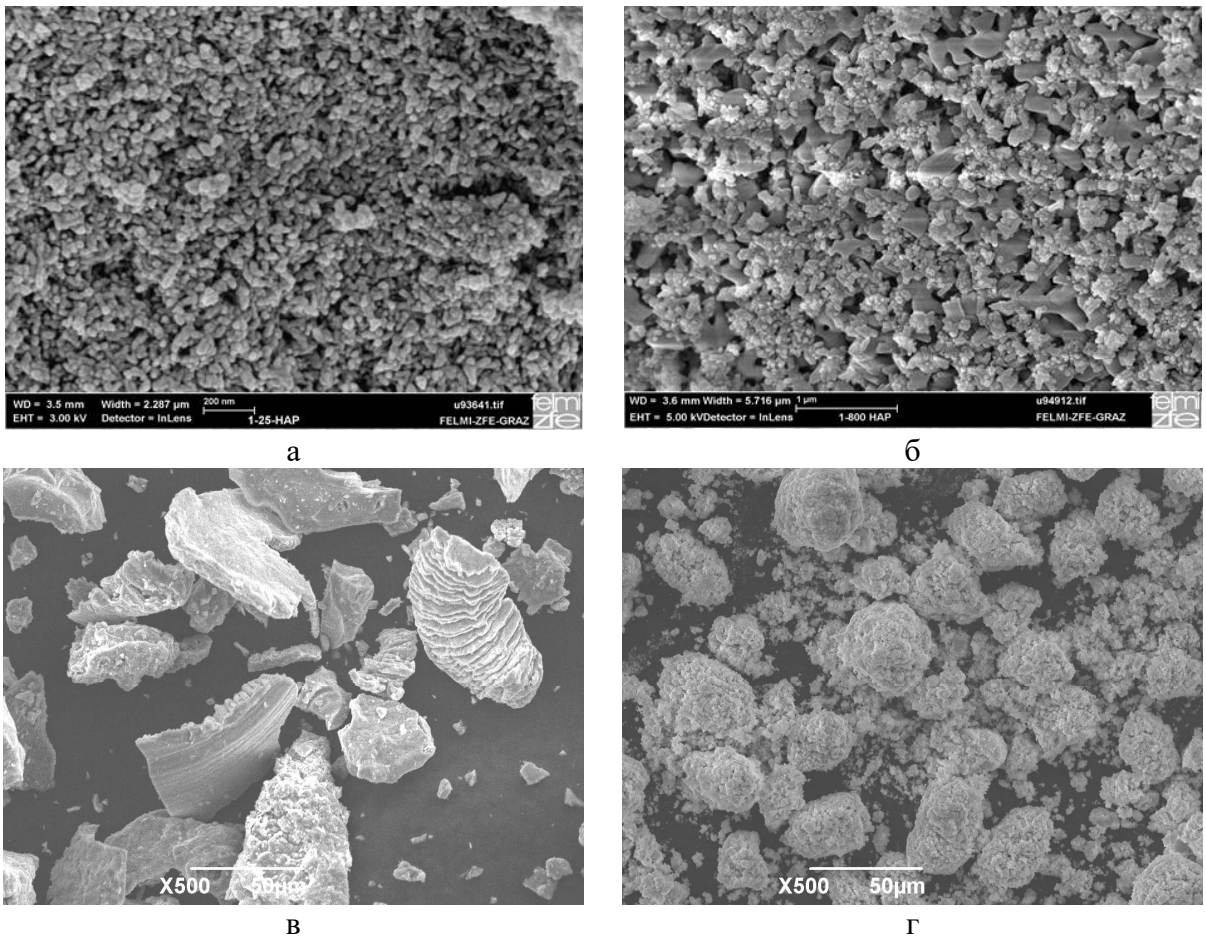
2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными механическими свойствами осуществлен механохимический синтез композиционных материалов в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$. Проведенные ранее исследования двойных композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x$ позволили установить оптимальное количество армирующей добавки в составе образца, которое в случае TiO_x составляет 15 масс.% [19], а в случае ZrO_2 не должно превышать 10 масс.% [20]. В настоящей работе были получены и исследованы тройные композиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$.

Образцы получали следующим способом: наноразмерный ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц 20 нм; см. рис. 1 а, б), полученный осаждением из раствора [21, 22], перемешивали совместно с порошками соответствующих добавок (см. рис. 1 в, г), вводимых в расчетном количестве, без добавления гомогенизатора в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком в течение 120 мин. Нестехиометрический оксида титана TiO_x получали путем обжига титановой стружки в печи при T = 600°C в течение двух часов.

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5-1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 25-1200°C с шагом 200°C, скорость нагрева составляла 10°C/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры

проводилось с печью.



а б

в г

Рис. 1. Морфология исходных компонентов: ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученный осаждением из раствора, при различных температурах: а – 25°С [23]; б – 800°С [23]; в – нестехиометрический оксид титана TiO_x; г – оксид циркония ZrO_2.

Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Stadi-P» (Stoe, Германия), ДРОН-2,0; излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2); дифференциальный термический анализ (ДТА) на термоанализаторе THERMOSKAN-2 (Аналитприбор, Россия) при скорости нагрева 10°С/мин в тонкостенных корундовых тиглях до 800°С в воздушной среде; метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t), с предварительной дегазацией образцов при T = 200°С 1 час на станции дегазации Sample Degas System VacPrep 061, Micromeritics; морфология поверхности образцов – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6390 LA (JEOL, Япония); дисперсионный анализ – универсальный лазерный экспресс-анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950, диапазон измерения: от 0,01 мкм до 3000 мкм, максимальная

погрешность 0,6 %, коэффициенты преломления ГАП 1,644-1,65; оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3М (с нагрузкой 0,98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с). Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм. Предел прочности на сжатие определяли при комнатной температуре на электромеханической универсальной испытательной машине Liangong Group CMT-5L (КНР) с автоматическим управлением и обработкой данных на ПК программой MaterialTest 3.0, класс точности 0,5, максимальная нагрузка 5 кН (~500 кг), площадь таблетки 12,56 мм^2.

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным РФА исходные стехиометрический ГАП и композиционные материалы на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ представляли собой слабо закристаллизованную фазу апатита, о чем свидетельствуют широкие, не интенсивные дифракционные пики, что является характерной особенностью наноразмерного ГАП, полученного осаждением из растворов. Исходные ГАП и полученные на его основе композиты обладают хорошо развитой поверхностью, что обусловлено невысокой площадью контакта частиц и наличием пор (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Характеристики поверхности исследуемых образцов при температуре 25°С.

Исследуемый образец	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м^2/г	Площадь пор (S_p), м^2/г	Объем пор (V_p), см^3/г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98,80	10,37	0,005483
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$	79,98	5,07	0,003651

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа исследуемых образцов.

Исследуемый образец	Размер частиц, мкм	
	Основной	Средний
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,77	1,42
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	2,75	1,92
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	2,81	1,93

Результаты измерений, полученные методом лазерной дифракции, указывают на то, что исследуемые порошковые образцы ГАП и композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ имеют довольно широкий диапазон распределения частиц. Гистограммы распределения частиц по размерам для исходных порошков представляют собой типичные одномодальные кривые и обнаруживают сходный характер распределения для всех образцов (см. рис. 2). Асимметрия кривых объясняется самопроизвольной агрегацией субмикронных частиц,

характерной для полученных осаждением из растворов порошков. Максимальный размер агрегатов исходных порошковых материалов для стехиометрического ГАП не превышал 13 мкм, для композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ 19 мкм. Средние размеры агрегированных частиц исследуемых образцов, определенные методом лазерной дифракции, приведены в Таблице 2.

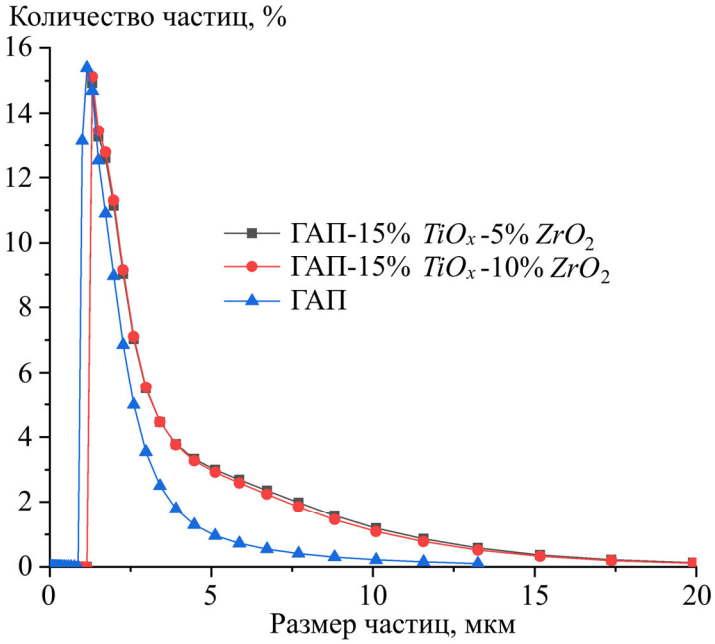


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц исследуемых порошковых образцов по размерам.

Изменения, происходящие в процессе получения композиционных материалов на основе гидроксиапатита с армирующими добавками оксидов титана TiO_x и циркония ZrO_2, были также изучены посредством дифференциально-термического анализа. ДТА исходного ГАП указывает на один значимый эндотермический эффект, обусловленный потерей воды, протекающий в температурном диапазоне 60-240°С, составил 46 Дж/г, при этом потеря массы составляет ~9,4% от исходной. ДТА композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ также обнаруживает, характерный для ГАП, эндотермический эффект, обусловленный потерей воды. Взаимодействие в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ при дальнейшем нагреве до 800°С не сопровождается выраженными термическими эффектами (см. рис. 3 а, б). Убыль массы при нагреве до 800°С для образцов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$ составила 3,42% (42 Дж/г) и 7,48% (55 Дж/г) соответственно.

Известно, что стехиометрический осажденный ГАП является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. При 800ºС начинается разложение с образованием β –

трикальцийфосфата (β – ТКФ). При температуре 1000°С происходит дальнейшее разложение и наряду с β – модификацией образуется незначительное количество фазы α – ТКФ. Дальнейший обжиг приводит к переходу β – ТКФ в высокотемпературную α – модификацию ($T \geq 1120$°С) [7, 23], что согласуется с полученными в работе данными РФА (см. Таблицу 3).

В ходе данной работы было экспериментально установлено, что введение армирующих добавок нестехиометрического оксида титана и диоксида циркония оказывает влияние на поведение образцов исследуемых композитов в процессе обжига. Присутствие TiO_x и ZrO_2 в составе образца препятствуют разложению ГАП на ТФК (см. Таблицу 3), структурно стабилизируя осажденный ГАП до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом [7, 23].

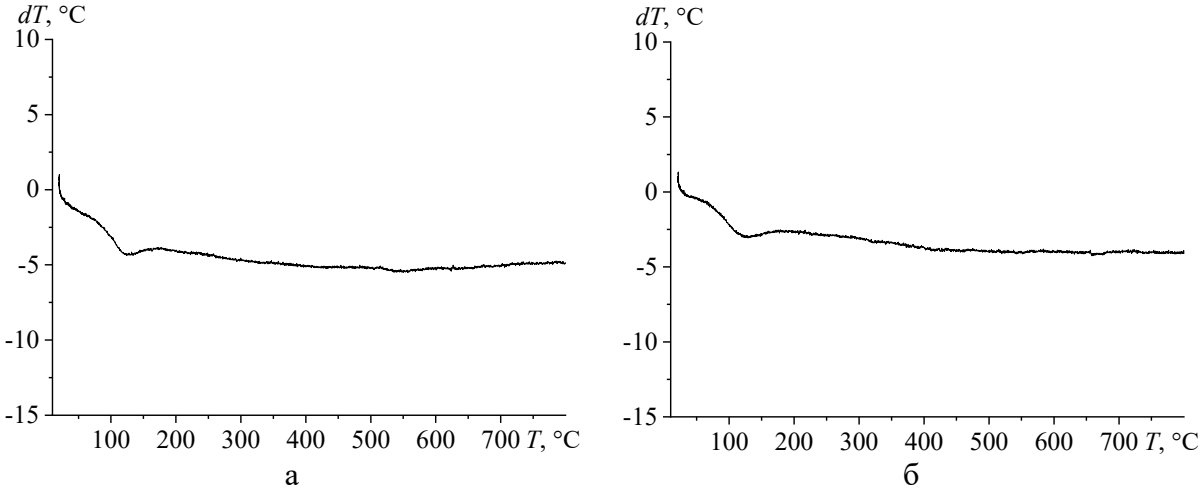


Рис. 3. Результаты ДТА исследуемых образцов: а – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$; б – композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$.

Таблица 3 Результаты РФА гидроксиапатита и композитов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ при различных температурах.

Исследуемый образец	Фазовый состав при различных температурах	
	25°С	1000°С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	ГАП	ГАП, ТКФ
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	ГАП, $Ti_{0,936}O_2$, ZrO_2	ГАП, TiO_2, ZrO_2
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	ГАП, $Ti_{0,936}O_2$, ZrO_2	ГАП, TiO_2, ZrO_2

Также было исследовано температурное поведение полученных композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ в широком интервале температур (25-1200°С). В процессе отжига в композитах $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ наряду с процессами, характерными для стехиометрического ГАП, происходят структурные разупорядочения,

вызванные фазовыми переходами, связанными с присутствием армирующих компонентов, сопровождающиеся изменением линейных параметров образца: изменением массы и геометрических размеров.

Температурное поведение полученных в работе композитов отличается от стехиометрического ГАП (см. Таблицу 4). Для всех исследуемых композитов как и для стехиометрического ГАП, характерно монотонное снижение линейных параметров образца в интервале температур 25-1200°С. Прирост массы образцов композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ вызван доокислением титана в составе его нестехиометрического оксида до TiO_2, образование которого способствует упрочнению керамики (см. рис. 4).

В системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ протекание процессов спекания не так ярко выражено, что позволяет материалу проявить максимальные прочностные свойства при 1000°С по сравнению с другими исследуемыми образцами (см. рис. 4).

Таблица 4. Изменение параметров исследуемых образцов при разных температурах.

Исследуемый образец	Изменение линейных параметров, Δh, %					
	200°С	400°С	600°С	800°С	1000°С	1200°С
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	2,17	1,86	2,11	3,23	7,94	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	0,72	1,81	2,36	3,08	4,53	4,71
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	9,46	10,30	10,81	11,82	13,18	14,36
	Изменение массы, Δm, %					
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	4,30	4,78	6,40	8,04	–	–
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	4,96	5,32	6,32	5,93	1,99	1,75
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	2,76	3,30	4,38	4,56	1,80	1,76

Происходящие в процессе спекания изменения параметров образцов сказываются на прочностных характеристиках исследуемых систем. Результаты измерения микротвердости стехиометрического ГАП и композиционных материалов на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ представлены на рис. 5.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в интервале температур 25-400°С происходит первичное упрочнение композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ вследствие уплотнения материалов, вызванного потерей кристаллической воды, что согласуется с данными ДТА (см. рис. 3). В интервале температур 400-800°С у композиционных материалов $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ в отличие от стехиометрического ГАП происходит снижение микротвердости, вызванное структурными

разупорядочениями и доокислением нестехиометрического оксида титана. Дальнейший высокотемпературный отжиг способствует повышению прочности материала. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что введение армирующих добавок оксидов титана TiO_x и циркония ZrO_2 положительно сказывается не только на термической стабильности ГАП (см. Таблицу 3), но и существенно улучшает его прочностные характеристики (см. рис. 4).

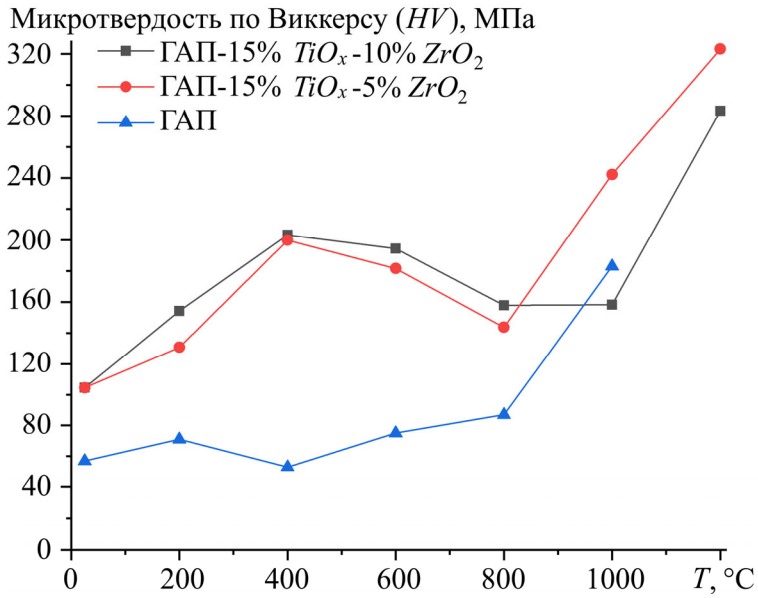


Рис. 4. Измерение микротвердости таблетированных образцов ГАП и композиционных материалов на его основе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$ в зависимости от температуры.

Кроме того, была проведена оценка предела прочности в зависимости от качественного и количественного состава полученных в ходе работы керамических образцов (см. Таблицу 5).

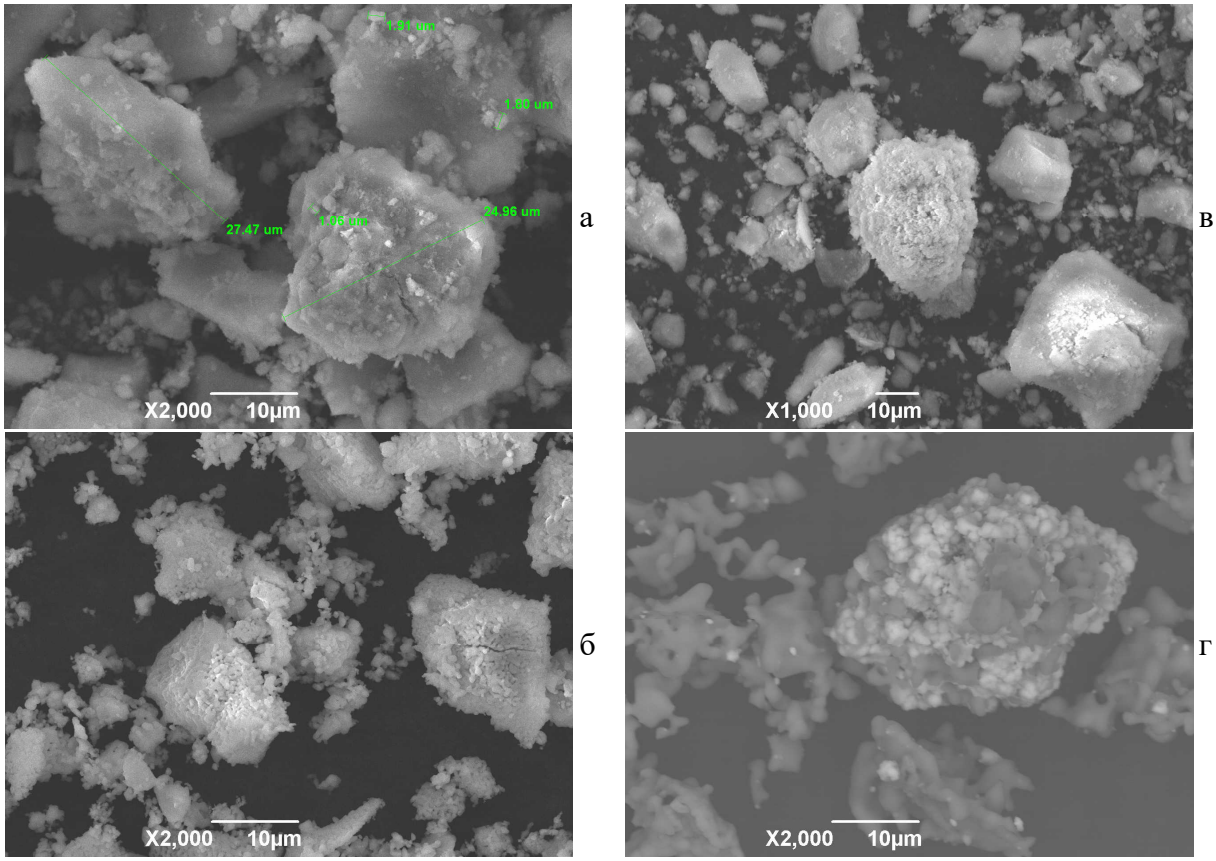
Таблица 5. Результаты оценки пределов прочности на сжатие ГАП и композиционных материалов на его основе.

Исследуемый образец	Исследуемая характеристика	
	Разрушающая нагрузка N, Н	Предел прочности на сжатие, σ_{limit}, МПа
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	3750	299
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 10\%ZrO_2$	3625	289

Показано, что наилучшими прочностными характеристиками обладает композит состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$, имеющий более развитую поверхность в отличие от отожженного стехиометрического ГАП (см. Таблицу 6) и плотную структуру (см. рис. 5).

Таблица 6. Результаты оценки характеристик стехиометрического ГАП и композиционного материала на его основе после температурной обработки при 1000°С.

Исследуемый образец	Характеристика образца		
	Площадь удельной поверхности (S_{red}), м^2/г	Площадь пор (S_p), м^2/г	Объем пор (V_p), см^3/г
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,4359	0,3455	0,0002
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$	6,0423	–	–



а в б г

Рис. 5. Морфология образцов композитов на основе осажденного ГАП: исходный ГАП (а); исходный композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$ (б); композит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$, отожженный при 1000°С (в) и после обжига при 1200°С (г).

Таким образом, экспериментально установлено, что в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - TiO_x - ZrO_2$. оптимальным составом с наилучшими прочностными характеристиками, обладающим равномерной плотной структурой, является образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$, который может быть использован для разработки на его основе композиционных материалов медицинского назначения.

4. Заключение

В ходе работы изучена возможность получения упрочненной

керамики на основе наноструктурированного осажденного ГАП посредством механохимического армирования его оксидами титана и циркония (15 масс.% TiO_x, 5-10 масс.% ZrO_2). Выявлены особенности химического взаимодействия ГАП с армирующими добавками при термической обработке, показано их влияние на изменение свойств и структуры при отжиге. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, морфология, характеристики поверхности, линейная усадка, микротвердость, предел прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что наиболее перспективным для разработки биокомпозитов является образец состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%TiO_x - 5\%ZrO_2$. Композиционный материал данного состава обладает плотной равномерной структурой с высокой степенью кристалличности, развитой поверхностью, что делает его перспективным материалом для дальнейших исследований с целью внедрения в медицинскую практику.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН».

Библиографический список:

1. **Adhikara, G.** Bovine hydroxyapatite for bone tissue engineering: preparation, characterization, challenges, and future perspectives/ G. Adhikara, A.P. Maharani, A. Puspitasari et al. // European Polymer Journal. – 2024. – V. 214. – Art. № 113171. – 12 p. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113171.
2. **Pilliar, R.M.** Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute applications – in vitro characterization / R.M. Pilliar, M.J. Filiaggi, J.D. Wells et al. // Biomaterials. – 2001. – V. 22. – I. 9. – P. 963-972. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00261-1.
3. **Khalid, H.** 4 - Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications / H. Khalid, A.A. Chaudhry // Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites; ed. by A.S. Khan, A.A. Chaudhry. In: Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. – P. 85-115. DOI: 10.1016/B978-0-08-102834-6.00004-5.
4. **Câmara, G.I.F**. Biocomposite based on nanoscale calcium phosphate and collagen from Nile tilapia (Oreochromis niloticus) skin: properties and morphological features / G.I.F. Câmara, M. do L.L.R. Menezes, N.F. Vasconcelos et al. // Materials Letters. – 2020. – V. 279. – Art. № 128441. – 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128441.
5. **Ofudje, E.A.** Synthesis of organic derived hydroxyapatite scaffold from pig bone waste for tissue engineering applications / E.A. Ofudje, A. Rajendran, A.I. Adeogun et al. // Advanced Powder Technology. – 2018. – V. 29. – I. 1. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.apt.2017.09.008.
6. **Ramesh, S.** Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications / S. Ramesh, Z.Z. Loo, C.Y. Tan et al. // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 9. – P. 10525-10530. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.072.
7. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
8. **Zhou, H.** Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering / H. Zhou, J. Lee // Acta Biomaterialia. – 2011. – V. 7. – I. 7. – P. 2769-2781. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.019.
9. **Wang, H.X.** In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process / H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang et al. // Acta Biomaterialia – 2010. – V. 6. – I. 5. – P. 1743-1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
10. **John, K.S.** 2 - Mechanical biocompatibility of dental materials. Biocompatibility of dental biomaterials / K.S. John // Biocompatibility of Dental Biomaterials; ed. by R. Shelton. In: Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. – P. 9-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-100884-3.00002-

3.
11. **Placido, F.** Titanium dioxide coatings for medical devices / F. Placido, A. McLean, A.A. Ogwu, W. Ademosu // In: Surgical Tools and Medical Devices; ed. by M.J. Jackson, W. Ahmed. – Cham: Springer, 2016. – pp. 81-91. DOI: 10.1007/978-3-319-33489-9_3.
12. **Rempel, S.V.** Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiOy/HAp nanocomposite / S.V. Rempel, D.A. Eselevich, E.Yu. Gerasimov, A.A. Valeeva // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 800. – P. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.
13. **Farzin, A.** Comparative evaluation of biocompatibility of dense nanostructured and microstructured Hydroxyapatite/Titania composites / A. Farzin, M. Ahmadian, M.H. Fathi // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – V. 33. – I. 4. – P. 2251-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.053.
14. **Khalajabadi, S.Z**. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO_2 nanocomposite for biomedical applications / S.Z. Khalajabadi, N. Ahmad, S. Izman et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 696. – P. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
15. **He, Y.** Microstructure evolution, electrochemical properties and in-vitro properties of Ti-Nb-Zr based biocomposite by hydroxyapatite bioceramic / Y. He, Y. Zhang, Y. Jiang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 764. – P. 987-1002, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
16. **Prasad, V.J.S.N.** Silver-doped ZrO_2-TiO_2 nanocomposite coatings on 316L stainless steel for enhanced corrosion resistance and bio applications / V.J.S.N. Prasad, F. Mayanglambam, P.N.V.V.L. Pramila Rani, P. Dobbidi // Surface and Coatings Technology. – 2024. – V. 493. - Part 1. – Art. № 131203. – 14 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131203.
17. **Samanipour, F.** Electrophoretic enhanced micro arc oxidation of ZrO_2–HAp–TiO_2 nanostructured porous layers / F. Samanipour, M.R. Bayati, H.R. Zargar et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 38. – P. 9351-9355. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.035.
18. **Naji, Q.K.** Investigations of structure and properties of layered bioceramic HA/TiO_2 and ZrO_2/TiO_2 coatings on Ti-6Al-7Nb alloy by micro-arc oxidation / Q.K. Naji, J.M. Salman, N.M. Dawood // Materials Today Proceedings. – 2022. – V. 61. – Part 3. – P. 786-793. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.038.
19. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
20. **Богданова, Е.А.** Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, В.М. Разгуляева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548.
21. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
22. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
23. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

References:

1. Adhikara G., Maharani A.P., Puspitasari A. et al. Bovine hydroxyapatite for bone tissue engineering: preparation, characterization, challenges, and future perspectives, *European Polymer Journal*, 2024, vol. 214, art. no. 113171, 12 p. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113171.
2. Pilliar R.M., Filiaggi M.J., Wells J.D. et al. Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute applications – in vitro characterization, *Biomaterials*, 2001, vol. 22, issue 9, pp. 963-972. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00261-1.
3. Khalid H., Chaudhry A.A. 4 - Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications, *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*, ed. by A.S. Khan, A.A. Chaudhry, Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Cambridge, Woodhead Publishing, 2020, pp. 85-115. DOI: 10.1016/B978-0-08-102834-6.00004-5.

4. Câmara G.I.F., do L.L.R. Menezes M., Vasconcelos N.F. et al. Biocomposite based on nanoscale calcium phosphate and collagen from Nile tilapia (Oreochromis niloticus) skin: properties and morphological features, *Materials Letters*, 2020, vol. 279, art. no. 128441, 4 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128441.
5. Ofudje E.A., Rajendran A., Adeogun A.I. et al. Synthesis of organic derived hydroxyapatite scaffold from pig bone waste for tissue engineering applications, *Advanced Powder Technology*, 2018, vol. 29, issue 1, pp. 1-8. DOI: 10.1016/j.apt.2017.09.008.
6. Ramesh S., Loo Z.Z., Tan C.Y. et al. Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, issue 9, pp. 10525-10530. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.072.
7. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
8. Zhou H., Lee J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, *Acta Biomaterialia*, 2011, vol. 7, issue 7, pp. 2769-2781. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.03.019.
9. Wang H.X., Guan S.K., Wang X. et al. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, issue 5, pp. 1743-1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
10. John K.S. 2 - Mechanical biocompatibility of dental materials. Biocompatibility of dental biomaterials, *Biocompatibility of Dental Biomaterials*, ed. by R. Shelton, Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Cambridge, Woodhead Publishing, 2017, pp. 9-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-100884-3.00002-3.
11. Placido F., McLean A., Ogwu A.A., Ademosu W. Titanium dioxide coatings for medical devices, *Surgical Tools and Medical Devices*, ed. by M.J. Jackson, W. Ahmed. Cham, Springer, 2016, pp. 81-91. DOI: 10.1007/978-3-319-33489-9_3.
12. Rempel S.V., Eselevich D.A., Gerasimov E.Yu., Valeeva A.A. Impact of titanium monoxide stoichiometry and heat treatment on the properties of TiO_y/HAp nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 800, pp. 412-418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.057.
13. Farzin A., Ahmadian M., Fathi M.H. Comparative evaluation of biocompatibility of dense nanostructured and microstructured Hydroxyapatite/Titania composites, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, issue 4, pp. 2251-2257. DOI: 10.1016/j.msec.2013.01.053.
14. Khalajabadi S.Z., Ahmad N., Izman S. et al. In vitro biodegradation, electrochemical corrosion evaluations and mechanical properties of an Mg/HA/TiO_2 nanocomposite for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 696, pp. 768-781. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.106.
15. He Y., Zhang Y., Jiang Y. et al. Microstructure evolution, electrochemical properties and in-vitro properties of Ti-Nb-Zr based biocomposite by hydroxyapatite bioceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 764, pp. 987-1002. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.132.
16. Prasad V.J.S.N., Mayanglambam F., Pramila Rani P.N.V.V.L., Dobbidi P. Silver-doped ZrO_2-TiO_2 nanocomposite coatings on 316L stainless steel for enhanced corrosion resistance and bio applications, *Surface and Coatings Technology*, 2024, vol. 493, part 1, art. no. 131203, 14 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131203.
17. Samanipour F., Bayati M.R., Zargar H.R. et al. Electrophoretic enhanced micro arc oxidation of ZrO_2–HAp–TiO_2 nanostructured porous layers, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, issue 38, pp. 9351-9355. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.035.
18. Naji Q.K., Salman J.M., Dawood N.M. Investigations of structure and properties of layered bioceramic HA/TiO_2 and ZrO_2/TiO_2 coatings on Ti-6Al-7Nb alloy by micro-arc oxidation, *Materials Today Proceedings*, 2022, vol 61, part 3, pp. 786-793. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.038.
19. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian).
20. Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Razgulyaeva V.M. Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).
21. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
22 Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya suspenzii apatita* [Method of preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
23. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in

precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

Original paper

Investigation of the effect of titanium and zirconium oxides on the strength characteristics of nanoscale hydroxyapatite

K.I. Sabanin[1], V.M. Skachkov[2], I.S. Medyankina[2], E.A. Bogdanova[2,3], N.A. Sabirzyanov[2]

[1]*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

[2]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

[3]*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.981

Abstract: The article discusses the possibility of dispersion strengthening of nanostructured hydroxyapatite synthesized by precipitation from solution introducing reinforcing additives of non-stoichiometric titanium oxide and zirconium dioxide. The reinforced composite material: hydroxyapatite – non-stoichiometric titanium oxide – zirconium dioxide was obtained by mechanochemical synthesis of hydroxyapatite with doping components followed by annealing at 1000°C. The initial components and synthesized samples were certified using modern physicochemical methods of analysis: X-ray phase analysis, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, surface area and porosity analysis, dispersion analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite on the sintering processes and strength characteristics of the studied samples in a wide temperature range of 25-1200°C is shown. It has been experimentally established that the most promising system for developing biocomposites based on it is hydroxyapatite – 15% non-stoichiometric titanium oxide – 5% zirconium dioxide. Composite materials of this composition have a dense, uniform, strong structure with a high degree of crystallinity and a developed surface. They seem to be promising materials for further research with the aim of introducing it into medical practice.

Keywords: hydroxyapatite, titanium oxide, zirconium oxide, sintering, composite biomaterials, microhardness.

Сабанин Кирилл Игоревич – студент 4 курс кафедры экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Медянкина Ирина Сергеевна – научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источник тока, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет»

Сабирзянов Наиль Аделевич – д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Kirill I. Sabanin – 4th year student, Department of Experimental Physics; Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Irina S. Medyankina – Researcher, Laboratory of Promising and Functional Materials for Chemical Current Source, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Laboratory of Electrochemical Devices for Hydrogen Energy, JSC Giredmet

Nail A. Sabirzyanov –Dr. Sc., Chief Researcher, Head of the Laboratory of Heterogeneous Processes Chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 11.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.

УДК 538.956 *Оригинальная статья*

Спектроскопия наночастиц пористого кремния, импрегнированных лекарственной субстанцией малобена

М.Ш. Сатторов[1], Ю.М. Спивак[1], Ю.М. Коцур[2], А. Кузнецов[3], Е.В. Флисюк[2], В.А. Мошников[1]

[1]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5
[2]ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет» Министерства здравоохранения РФ
197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14 литера А
[3]ФГАОУ ВУ «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»
141700, Россия, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9
mansurjon_0700@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.995

Аннотация. Посредством метода электрохимического анодного травления были сформированы пористые слои кремния с последующим получением наночастиц. Исследование характера взаимодействия наночастиц пористого кремния с новой перспективной субстанцией 4,4’-(пропандиамидо)дибензоата натрия (малобена) было выполнено с помощью методов инфракрасной и рамановской спектроскопии. Выявлено, что в процессе инкорпорирования между наночастицей и малобеном происходит взаимодействие, при котором снижается степень влияния частиц пористого кремния при совместном рассеянии света, а также становятся более интенсивными колебательные моды молекулы 4,4’-(пропандиамидо)дибензоата натрия. Обнаружены характерные полосы поглощения, связанные с образованием химических связей по волновым и рамановским числам, предложена интерпретация полученных результатов с точки зрения формирования готовой субстанции.

Ключевые слова: пористый кремний, наноструктурированный слой, наночастицы, малобен, химические связи, инфракрасная Фурье-спектроскопия, рамановская спектрокопия, растровая-электронная микроскопия.

1. Введение

В последние два десятилетия материалы на основе пористого кремния (*PSi*) привлекли значительное внимание исследователей в области доставки лекарств и биомедицинских применений. Это связано с их управляемой геометрией, развитой пористой структурой, возможностью точной настройки размера пор, высокой удельной поверхностью, уникальными оптическими и электронными свойствами, разнообразными методами функционализации поверхности и отличной биосовместимостью [1, 2]. Кроме того, *PSi* обладает большей степенью биоразлагаемости, поскольку связь $Si-Si-H$ более активна и подвержена разрушению, по сравнению с инертной структурой $Si-O-Si$, характерной для мезопористого кремнезема (*MSN*). *PSi* способен выделять биоактивные ионы кремния в меньших дозах, что делает его более подходящим для клинического использования. Кроме того, *PSi* обладает уникальными

© М.Ш. Сатторов, Ю.М. Спивак, Ю.М. Коцур, А. Кузнецов, Е.В. Флисюк, В.А. Мошников, 2024

оптическими свойствами, которые позволяют ему реагировать на цели без необходимости использования дополнительных красителей или люминесцентных молекул, что упрощает создание интегрированных систем для мониторинга и диагностики заболеваний [3]. Системы на основе *PSi* широко используются для доставки лекарств, визуализации и сенсорных применений в тераностике различных заболеваний, таких как рак, диабет, раны, сердечно-сосудистые, заболевания печени, нейродегенеративные заболевания и нарушения [4-6]. В лечении печени *PSi* может выступать в качестве носителя для инкапсуляции лекарств, улучшая их стабильность и биодоступность, а также снижая побочные эффекты [7].

Новая перспективная лекарственная субстанция (ЛС) малобен (4,4'-(пропандиамидо)дибензоат натрия) используется для терапии неалкогольной жировой болезни печени и связанных с ней заболеваний [8, 9]. Субстанция представляет собой белый порошок без запаха, который легкорастворим в воде, но практически нерастворим в этаноле, ацетонитриле, этилацетате и хлороформе. Температура плавления вещества примерно равна 327°C, а *pH* раствора – 9,9.

Одним из наиболее известных и простых методов получения наноструктурированного *PSi* является электрохимическое анодное растворение [1]. В этом процессе происходит многоступенчатая сложная реакция, которая зависит от физико-технологических параметров травления, действующих на монокристаллическую подложку *Si* . Важнейшими параметрами частиц-носителей для выполнения биомедицинских задач являются характеристики поверхности (её химический состав, особенности энергетических характеристик поверхностных состояний, морфология). Свойства поверхности частиц влияют на характер взаимодействия с другими ЛС при создании на их основе сложных многокомпонентных платформ. Качественный анализ с помощью спектроскопических методик может установить целесообразность дальнейшего использования носителя (загруженной ЛС) в последующих количественных «in vitro» и «in vivo» экспериментах. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование характера взаимодействия и химического состава частиц *PSi* , инкорпорированных ЛС малобена, методами инфракрасной (ИК) Фурье и рамановской спектроскопии.

2. Методика исследований

В данной работе *PSi* формировали в монокристаллическом кремнии марки КЭФ-4,5(111) методом электрохимического анодного травления [10-12]. В качестве электролита был использован водный раствор плавиковой

кислоты с добавлением изопропанола. Травление осуществлялось при плотности анодного тока 80 мА/см^2 в течение 20 минут. Условия получения пористого кремния были выбраны таким образом, чтобы происходило формирование слоя с большой удельной поверхностью, гидрофильностью, размером и диаметром пор. Посредством ультразвуковой гомогенизации продолжительностью 60 минут формировалась дисперсия с наночастицами *PSi* .

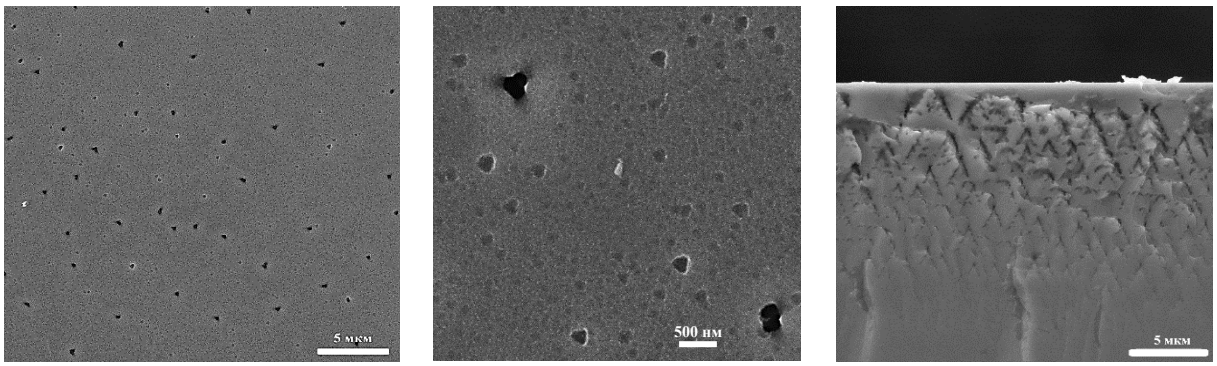
Морфологию поверхности и скол *PSi* анализировали посредством растрового электронного микроскопа (РЭМ; Mira Tescan 3 LMU) для регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 5-20 кВ.

Лекарственная субстанция малобена была инкорпорирована двумя способами. В первой пробе дисперсия с наночастицами объемом 1 мл смешивалась с водным раствором малобена концентрацией 0,15 гр/мл. Для увеличения загрузки малобена, пробу помещали в ротационный смеситель (Ротамикс) и оставляли на 2 часа. Далее проба центрифугировалась для удаления супернатанта, и после производилась сушка. Во вторую пробу вливали 2 мл дисперсии с частицами и осуществляли сушку. После того, как оставались порошки наночастиц, к ним добавляли порошок лиофилизированного малобена и подвергали механическому смешиванию.

Исследование характера взаимодействия и образования химической связи между наночастицами *PSi* и ЛС малобена проводилось с помощью с ИК-спектрометра (ФСМ 1201) и рамановского спектрометра (Horiba LabRAM HR 800).

3. Морфология поверхности и текстура пористого кремния

Данные РЭМ (см. рис. 1 а, б) свидетельствуют о наличии на поверхности приготовленных образцов *PSi* пор с осью симметрии третьего порядка, обусловленных ориентацией (111) исходной пластины.



а б в

Рис. 1. РЭМ изображение слоя *PSi* : а и б – поверхности при различном увеличении, в – скола.

Также кристаллографическая ориентация влияет на распространение каналов пор (см. рис. 1 в), что приводит к формированию текстуры по типу «елка». По классификации IUPAC для этих слоев характерно наличие мезо- и макропор, таким образом образцы имеют толщину пористого слоя ≈ 20-25 мкм, а диаметр макропор на поверхности составляет ≈ 40-250 мкм. При этом, как видно из рис. 1 в, пространство между крупными макропорами заполнено макропорами меньшего размера и мезопорами (30-50, 80-100 и 150-200 нм). В целом поверхность пористого кремния достаточно однородна по всей площади образца. Поскольку поверхность полученных слоев очень развита, то ожидается, что поверхностные функциональные группы будут вносить существенный вклад во взаимодействие с функционализирующим веществом. Поверхностные функциональные группы играют очень важную роль для решения задач связанных с инкорпорированием и высвобождением различных ЛС в тераностике.

4. Результаты исследования инфракрасной Фурье и рамановской спектроскопии образцов

На рис. 3 а, б представлены результаты по измерениям ИК Фурье спектроскопии.

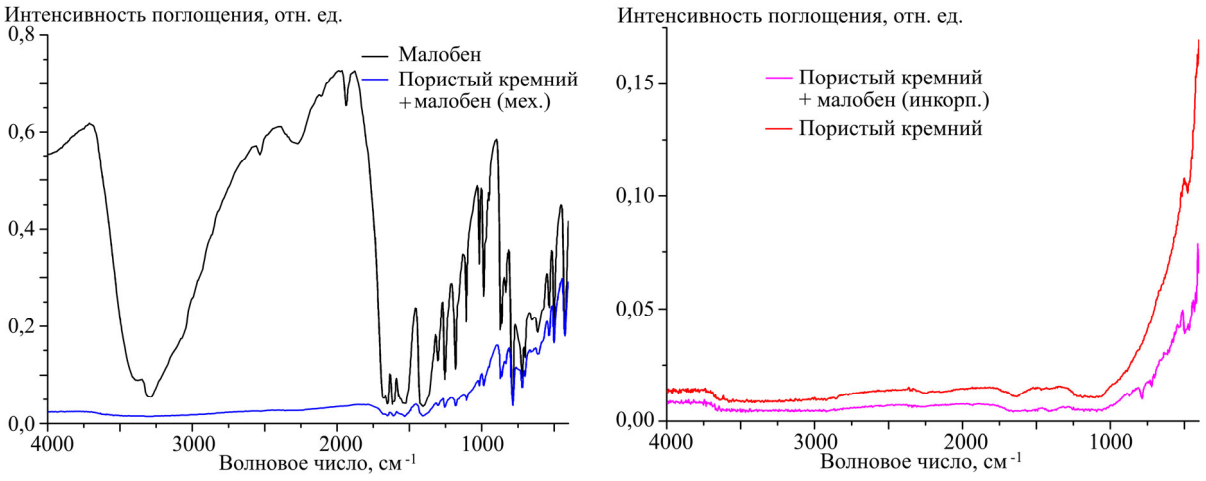


Рис. 2. ИК-спектры образцов *PSi* и малобена: а – малобена и механической смеси малобена с *PSi* , б – малобена инкорпорированного в *PSi* и *PSi* .

Проведя анализ ИК-спектра лиофилизированной субстанции, были выявлены характерные полосы поглощения. Полоса с частотой 3500 $см^{-1}$ имела низкие параметры интенсивности и ширины, что доказало присутствие водородных связей в соединении. Помимо этого, было подтверждено наличие ароматической карбоновой кислоты как на уровне 3500 $см^{-1}$, так и на более высокой частоте с диапазоном (1670-1680) $см^{-1}$.

Рассматривая частоты 1600 и 1620 см$^{-1}$, было выявлено наличие амида предельной малоновой кислоты, поскольку в соединении присутствовали валентные колебания $\nu(N-C=O)$ и $\delta(N-H)$. К тому же, данный амид подходит под категорию вторичного, поскольку наблюдалось смещение полосы $\nu(N-C=O)$ на отрезке частоты 1600 см$^{-1}$.

Также на спектре наблюдались полосы характерные для процесса замещения в бензойной кислоте. Данная реакция была свойственна для полос поглощения со значениями 2900 и 2950 см$^{-1}$. В то время как на полосах при 700, 650 и 500 см$^{-1}$ имела место реакция пара-замещения бензольного кольца бензойной кислоты. Помимо вышеперечисленного, были обнаружены деформационные колебания бензойной кислоты при частотах 1300 и 1250 см$^{-1}$.

К тому же, было выявлено наличие структуры бензельного кольца при помощи характерных для $\nu(C=C)$ ароматического кольца полос поглощения на уровнях 1550, 1420 и 1380 см$^{-1}$; а также при помощи характерных для $\nu(C-H)$ бензольного кольца и обертонов $\delta(C=C-H)$ полос с частотой 800 см$^{-1}$.

Анализируя ИК-спектр *PSi* , были обнаружены полосы деформационного колебания SiH_{x-} групп на частотах с диапазоном (600-700 см$^{-1}$). В дополнение к этому, была зафиксирована полоса поглощения монокристаллов кремния на уровне (610 см$^{-1}$) [13]. Также было выявлено, что механическое смешение *PSi* с лиофилизированным 4,4’-(пропандиамидо) дибензоатом натрия существенно снижает интенсивность полос поглощения второго.

Кроме того, было выдвинуто предположение о нахождении вещества внутри *PSi* , основанное на отсутствии полос поглощения, характерных для инкорпорированного 4,4’-(пропандиамидо)дибензоата натрия.

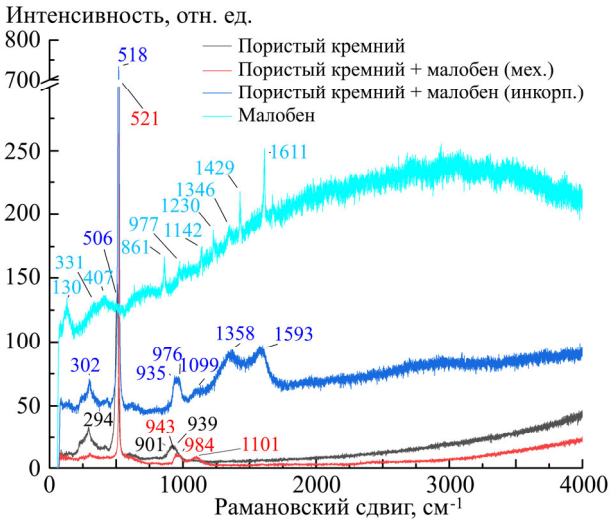


Рис. 4. Рамановские спектры образцов.

Результаты рамановской спектроскопии образцов частиц *PSi* до и после инкорпорирования малобеном двумя способами представлены на рис. 4. Рассмотрев рамановские спектры образцов, содержащих *PSi*, было замечено, что в них присутствуют характерные полосы поглощения в диапазоне 500-550 $см^{-1}$. Другие образцы, содержащие лиофилизированный малобен, имели более широкий перечень полос поглощения, а именно 130, 340, 861, 977, 1142, 1230, 1346, 1429, 1611 $см^{-1}$. Тем не менее, в механических смесях ЛС и наночастиц не наблюдалось перечисленных выше полос поглощения. Только в инкорпорированном ЛС присутствовали некоторые полосы поглощения, которые, тем не менее, имели изменившиеся характеристики интенсивности и частоты поглощения.

5. Заключение

В работе получены частицы *PSi*, функцинализорованые малобеном двумя способами: инкорпорированием в водном растворе и механическим смешением. Посредством инфракрасной и рамановской спектроскопии, были проанализированы наночастицы *PSi* , лиофилизированный 4,4’-(прпоандиамидо)дибензоат натрия, механическая смесь компонентов, а также инкорпорированный в *PSi*, 4,4’-(прпоандиамидо)дибензоат натрия и получены следующие выводы. В случае инкорпорирования возникало взаимодействие наночастиц с субстанцией, которое имело два разных вектора. Во-первых, колебательные моды молекулы 4,4’-(пропандиамидо) дибензоата натрия усиливались. Во-вторых, влияние частиц *PSi* при совместном рассеянии света значительно снижалось. В случае механической смеси, влияние частиц *PSi* полностью сглаживало рассеяние света молекулой ЛС. После проведения комплексного анализа, было выдвинуто предположение о том, что описанное взаимодействие наночастиц с субстанцией может происходить как на поверхности *PSi*, так и внутри него.

Исследования выполнены при поддержке «Программы развития СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № 075-15-2021-1318 от 29 сентября 2021 года (научно-исследовательская работа НП/ПОПР-12 «Разработка мультифункциональных наночастиц медицинского применения на основе пористого кремния и тераностической пары флуорофор-кардиопротектор»).

Библиографический список:

1. **Мошников, В.А.** Пористый кремний и его применение в биомедицине / В.А. Мошников, Ю.М. Спивак, А.С. Леньшин // В монографии: Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / В.А. Мошников, Ю.М. Спивак, А.С. Леньшин; под общ. ред. В.Я. Шевченко, О.И. Киселева, В.Н. Соколова. – СПб: Химиздат, 2015. – Глава 4. – С. 70-116.
2. **Spivak, Yu.M.** Potential antiviral drug for the treatment of SARS-CoV-2 based on quinacrine and porous silicon /

Yu. M. Spivak, D.V. Korolev, M.Sh. Sattorov et al. // Biomedical Journal of Scientific & Technical Research. – 2022. – V. 42. – I. 2. – P. 33513-33517. DOI: 10.26717/BJSTR.2022.42.006735.
3. **Tieu, T**. Advances in porous silicon-based nanomaterials for diagnostic and therapeutic applications. / T. Tieu, M. Alba, R. Elnathan et al. // Advanced Therapeutics. – 2018. – V. 2. – I. 1. – Art. № 1800095. – 25 p. DOI: 10.1002/adtp.201800095.
4. **Martins, J.P**. Engineered multifunctional albumin-decorated porous silicon nanoparticles for FcRn translocation of insulin / J.P. Martins, R. D'Auria, D. Liu et al. // Small. – 2018. – V. 14. – I. 27. – Art. № 1800462. – 11 p. DOI: 10.1002/smll.201800462.
5. **Spivak, Y.M**. Porous nanocarries for targeted drug delivery and theranostics / Y.M. Spivak, D.V. Korolev, V.A. Moshnikov // In book: Smart micro- and nanomaterials for drug delivery and pharmaceutical applications; ed. by A. Behera, A.K. Nayak, R.K. Mohapatra, A.A. Rabaan. – Boca Raton: CRC Press, 2024. – Chapter 18. – P. 343-372. DOI: 10.1201/9781003468424-18.
6. **Журавский, С.Г.** Характер гранулёмообразования в печени крыс как отражение механизма интернализации субмикронных частиц пористого кремния / С.Г. Журавский, Г.Ю. Юкина, Е.Г. Сухорукова и др. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2023. – Т. 176. – № 9. – С. 386-390. DOI: 10.47056/0365-9615-2023-176-9-386-390.
7. **Xu, T.** Hierarchical mesoporous silicon and albumin composite microparticles delivering DOX and FU for liver cancer treatment / T. Xu, L. Fan, L. Wang et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – V. 268. – Part. 1. – Art. № 131732. – 10 p. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131732.
8. **Белых, М.А.** Влияние 4,4'-(пропандиамидо)дибензоата натрия на проявления экспериментального неалкогольного стеатогепатита / М.А. Белых // Биомедицина. – 2021. – Т. 17. – Вып. 3. – С. 95-99. DOI: 10.33647/2074-5982-17-3-95-99.
9. **Флисюк, Е.В.** Разработка методики проведения теста «Растворение» для таблеток 4,4'-(пропандиамидо)дибензоата натрия с пролонгированным высвобождением / Е.В. Флисюк, Ю.М. Коцур, И.А. Наркевич и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2021. – Т. S4. – № 10. – С. 146-154. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-4(1)-146-154.
10. **Спивак, Ю.М.** Пористый кремний как наноматериал для дисперсных транспортных систем направленной лекарственной доставки ко внутреннему уху / Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин и др. // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – Вып. 9. – С. 1394-1403. DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46427.57-18
11. **Сатторов М**. Особенности адсорбции органических молекул в пористом кремнии по данным ИК-спектроскопии / М. Сатторов, К. Беспалова, М.Ф. Панов, Ю.М. Спивак // Сборник докладов VII научно-практической конференции с международным участием для студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука настоящего и будущего», 16-18 мая, 2019, Санкт-Петербург. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. – Т. 3. – С. 128-131.
12. **Sattorov, M.Sh.** The effect of anodization current density on the functionalization of porous silicon nanoparticles with an antibiotic / M.Sh. Sattorov, Yu.M. Spivak, N.O. Gavazyuk, M.F. Panov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1697. – Art. № 012122. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012122.
13. **Pradhan, M.M.**, Multiphonon infrared absorption in silicon / M.M. Pradhan, R.K. Garg, M. Arora // Infrared Physics. – 1987. – V. 27. – I. 1. – P. 25-30. DOI: 10.1016/0020-0891(87)90046-7.

References:

1. Moshnikov V.A., Spivak YU.M., Len'shin A.S. Poristyi kremnii i ego primenenie v biomeditsine [Porous silicon and its application in biomedicine], *Issledovanie, tekhnologiya i ispol'zovanie nanoporistykh nositelei lekarstv v meditsine [Research, technology and use of nanoporous drug carriers in medicine]*, ed. V.Ya. Shevchenko, O.I. Kiseleva, V.N. Sokolova. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2015, pp. 70-116. (In Russian).
2. Spivak Yu.M., Korolev D.V., Sattorov M.Sh. et al. Potential antiviral drug for the treatment of SARS-CoV-2 based on quinacrine and porous silicon, *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 2022, vol. 42, issue 2, pp. 33513-33517. DOI: 10.26717/BJSTR.2022.42.006735.
3. Tiu T., Al'ba M., Ehlnatan R. et al. Advances in porous silicon-based nanomaterials for diagnostic and therapeutic applications, *Advanced Therapeutics*, 2018, vol. 2, no. 1, art. no. 1800095, 25 p. DOI: 10.1002/adtp.201800095.
4. Martins YA.P., D'Oria R., Lyu D. Engineered multifunctional albumin-decorated porous silicon nanoparticles for fcrn translocation of insulin, *Small*, 2018, vol. 14, issue 27, art. no. 1800462, 11 p. DOI: 10.1002/smll.201800462.
5. Spivak Yu.M., Korolev D.V., Moshnikov V.A. Porous nanocarriers for targeted drug delivery and theranostics, *Smart Micro- and Nanomaterials for Drug Delivery*, ed. by A. Bekhera, A.K. Nayak, R.K. Mokhapatra, A.A. Rabaan. Boca Raton, CRC Press, 2024, pp. 343-372. DOI: 10.1201/9781003468424-18.

6. Zhuravskii S.G., Yukina G.YU., Sukhorukova E.G. et al. Kharakter granulyomoobrazovaniya v pecheni krys kak otrazhenie mekhanizma internalizatsii submikronnykh chastits poristogo kremniya [The character of granuloma formation in the liver of rats as a reflection of the mechanism of internalization of submicron silicon particles], *Byulleten' eksperimental'noj biologii i meditsiny [Bulletin of Experimental Biology and Medicine]*, 2023, vol. 176, no. 9, pp. 386-390. (In Russian).
7. Xu T., Fan L., Wang L. et al. Hierarchical mesoporous silicon and albumin composite microparticles delivering DOX and FU for liver cancer treatment, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, vol. 268, part 1, art. no. 131732, 10 p. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131732.
8. Belykh M.A. Vliyanie 4,4’-(propandiamido)dibenzoata natriya na proyavleniya eksperimental'nogo nealkogol'nogo steatogepatita [Impact of 4,4’-(propanediamide)dibenzoate sodium on manifestations of experimental non-alcoholic steatohepatitis], *Biomeditsina [Biomedicine]*, 2021, vol. 17, no. 3, pp. 95-99. DOI: 10.33647/2074-5982-17-3-95-99. (In Russian).
9. Flisyuk E.V., Kotsur Yu.M., Narkevich I.A. et al. Razrabotka metodiki provedeniya testa «Rastvorenie» dlya tabletok 4,4’-(propandiamido)dibenzoata natriya s prolongirovannym vysvobozhdeniem [Development of the «dissolution» test method for tablets of sodium 4,4'-(propanediamido)dibenzoate with sustained release], *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv [Drug development & registration]*, 2021, vol. S4, no. 10, pp. 146-154. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-4(1)-146-154. (In Russian).
10. Spivak Yu.M., Belorus A.O., Panevin A.A. et al. Porous silicon as a nanomaterial for disperse transport systems of targeted drug delivery to the inner ear, *Technical Physics*, 2018, vol. 63, issue 9, pp. 1352-1360. DOI: 10.1134/S1063784218090207.
11. Sattorov M.Sh., Bespalova K., Panov M.F., Spivak Yu.M. Osobennosti adsorbtsii organicheskikh molekul v poristom kremnii po dannym IK-spektroskopii [Features of adsorption of organic molecules in porous silicon according to IR spectroscopy data], *Sbornik materialov VII Nauchno-practicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Nauka nastoyashchego i budushchego» dlya studentov, aspirantov i molodykh uchenykh [Proceedings of VII Scientific and Practical Conference with international participation «Science of the present and the future» for students, postgraduates and young scientists*, Saint-Petersburg, May, 16-18, 2019. Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» Publ., 2019, vol. 3. pp. 128-131. (In Russian).
12. Sattorov M.Sh., Spivak Yu.M., Gavazyuk N.O., Panov M.F. The effect of anodization current density on the functionalization of porous silicon nanoparticles with an antibiotic, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1697, art. no. 012122, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012122.
13. Pradkhan M.M., Garg R.K., Arora M. Multiphoton infrared absorption in silicon, *Infrared Physics*, 1987, vol. 27, issue 1, pp. 25-30. DOI: 10.1016/0020-0891(87)90046-7.

Original paper

Spectroscopy of porous silicon nanoparticles impregnated with a drug maloben substance

M.Sh. Sattorov[1], Yu.M. Spivak[1], Yu.M. Kotsur[2], A. Kuznetsov[3], E.V. Flisyuk[2], V.A. Moshnikov[1]
[1]Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia
[2]Saint Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, Saint Petersburg, Russia
[3]Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.995

Abstract: Using electrochemical anodic etching, porous silicon layers were formed with subsequent production of nanoparticles. The study of the nature of interaction of porous silicon nanoparticles with a new promising 4,4'-(propanediamido) sodium dibenzoate (malobene) substance was performed using infrared and Raman spectroscopy. It was revealed that during the incorporation process, an interaction occurs between the nanoparticle and maloben, during which the degree of influence of porous *Si* particles during joint scattering of light decreases, and the vibrational modes of the sodium 4,4'-(propanediamido) dibenzoate molecule become more intense. Characteristic absorption bands associated with the formation of chemical bonds by wave and Raman numbers were detected, and an interpretation of the obtained results from the point of view of the formation of the finished substance was proposed.

Keywords: porous silicon, nanostructured layer, nanoparticles, maloben, chemical bonds, infrared Fourier spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy.

Сатторов Мансурджон Шухратович – аспирант 4-го года обучения кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Спивак Юлия Михайловна – д.т.н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАЛОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Коцур Юлия Михайловна – к.фарм.н., старший научный сотрудник GMP тренинг-центра, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет»
Кузнецов Алексей – младший научный сотрудник, ФГАОУ ВУ «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»
Флисюк Елена Владимировна – д.фарм.н., профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой технологии лекарственных форм, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет»
Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники, ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Mansurjon Sh. Sattorov – 4th year postgraduate student, Department of Micro- and Nanoelectronics, St. Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Yulia M. Spivak – Dr. Sc., Professor, Department of Micro- and Nanoelectronics, St. Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Yulia M. Kotcur – Ph. D., Senior Researcher, GMP training center, St. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University
Alexey Kuznetsov – Junior Researcher, Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University)
Elena V. Flisyuk – Dr. Sc., Professor, Department of Technology of Dosage Forms, St. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University
Vyacheslav A. Moshnikov – Dr. Sc., Professor, Department of Micro- and Nanoelectronics, St. Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 10.10.2024; принята/accepted 15.10.2024.

УДК 620.22-617.3; 667.5.033.33: 661.635.41+549.67 *Оригинальная статья*

Разработка материала на основе гидроксиапатита и алюмосиликатных цеолитов со связующим агентом для формирования биоактивных покрытий

В.М. Скачков[1], Е.А. Богданова[1,2], С.А. Бибанаева[1], А.Г. Широкова[1]
[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]АО «Гиредмет»
111524. Россия, Москва, ул. Электродная. 2
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1004

Аннотация: Упрочненный композиционный материал с пористой структурой получен путем механохимического синтеза наноструктурированного гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из водного раствора, с армирующими добавками синтетических алюмосиликатных цеолитов, полученных из отходов глиноземного производства. Оценена возможность использования полученного композиционного материала совместно со связующим веществом (пищевой желатин) в качестве биоактивного покрытия на металлических матрицах. Показано влияние фазового состава на физико-химические свойства покрытий (адгезионная прочность, микротвердость, удельная поверхность, микроструктура, предел прочности). Установлено, что использование композиционного материала совместно с желатином в составе биоактивного покрытия позволяет повысить его твердость и адгезионную прочность. На разработанные биоактивные покрытия на основе наноразмерного гидроксиапатита и алюмосиликатными цеолитами со связующим агентом подана заявка на патент.

Ключевые слова: гидроксиапатит, композиционные материалы, алюмосиликатные цеолит, желатин, коллаген, биоматериал, биоактивные покрытия, адгезия.

1. Введение

Дефекты костей, вызванные врожденными аномалиями, костными заболеваниями, травмами, негативно влияют на здоровье людей, ухудшая социальную и экономическую обстановку в обществе. Необходимо отметить, что костные инфекции являются трудноизлечимыми заболеваниями, что приводит к инвалидизации в 20-30% случаев. Ежегодно проводится около 2,2 млн ортопедических операций, вызванных перечисленными причинами [1]. В связи с возрастающей потребностью костных заместителей специалисты стремятся найти наилучшие материалы для их производства. Вероятно, идеальным сырьем для создания имплантата может являться материал, обладающий оптимальными механическими свойствами и наилучшей биологической активностью. И если некоторые металлы отвечают первому требованию, то отсутствие биологической активности не позволяет им активировать рост и пролиферацию клеток, затягивая процесс заживления кости. Проблема достижения обоих качеств может быть решена с помощью биологически активного покрытия. Материалы, пригодные для такого

© В.М. Скачков, Е.А. Богданова, С.А. Бибанаева, А.Г. Широкова, 2024

покрытия, должны обладать физическими, механическими и химическими свойствами, максимально соответствующими таковым натуральной ткани. Поскольку основным компонентом неорганической фазы кости является нанокристаллический гидроксиапатит (н-ГАП) с примесью цитрат-, карбонат- ионов, Na^+, Mg^{2+}, K^+, Cl^-, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Sr^{2+}, а органическая фаза в основном содержит коллаген I типа, а также III и V типов неклагенозные белки, полисахариды, липиды, цитокины и различные типы клеток, в качестве биоактивного материала для покрытия имплантата может рассматриваться композит, имеющий в своем составе фосфат кальция и биополимер (желатин, хитозан, фиброин, альгинат и др.). На роль источника ионов кальция и фосфора для остеогенеза может претендовать гидроксиапатит (ГАП) состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, как термодинамически наиболее стабильная кристаллическая фаза, особенно его нанокристаллическая форма (н-ГАП), характеризующаяся высокой удельной площадью поверхностью, обладающая хорошей резорбцией, противомикробной и антипаразитарной активностью [2]. Увеличение механической прочности кальций-фосфатных покрытий может быть достигнут за счет их легирования и армирования [3-7].

Важнейшие характеристики зависят от параметров синтеза материала покрытия и методов его нанесения. Толщина ГАП-слоя должна составлять 50 мкм для предотвращения его разрушения и преждевременного растворения [8]. Для нанесения ГАП на металлические имплантаты преимущественно используют такие методы как плазменное нанесение, электрофоретическое осаждение, импульсное лазерное осаждение, золь-гель осаждение, спиновое покрытие, ионно-активированное осаждение [8, 9]. Покрытия, полученные методом плазменного напыления, в настоящее время одобрено для использования в ортопедии и доступно на рынке [10]. Стандарты требуют наличия в составе покрытия основной кристаллической фазы для предотвращения быстрого растворения, а также аморфной фазы для стимулирования ранней остеоинтеграции. «Жесткий» метод плазменного напыления, предполагает снижение биологической активности ГАП в связи с увеличением размера его зерна и частичным превращением менее активные формы фосфата кальция [11-13]. Во избежание этих недостатков авторы предлагают для формирования покрытия использовать «щадящие» методы нанесения – пропитку, предполагающую улучшение адгезионных свойств композита, за счет введения в его состав органических веществ, в частности желатина. Желатин – это денатурированный белок, полученный путем гидролиза коллагена. Он дешев, разлагаем, и не обладает иммуногенностью. Образуя мостики между частицами ГАП, он увеличивает механическую прочность покрытия, повышая стойкость к вымыванию, а с другой стороны,

взаимодействуя с физиологическими жидкостями и клетками организма, усиливает остеопроводимость.

Таким образом, целью настоящей работы стала разработка биоактивных покрытий с использованием упрочненного пористого композита на основе нанодисперсного ГАП с добавкой цеолита (15 масс. %) и желатина, и оценка влияния фазового состава на адгезионные и прочностные свойства покрытия, полученного на подложках различной природы и пористости.

Данное исследование представляет интерес, поскольку использование упрочненного композита, содержащего в своем составе комплекс биогенных элементов, входящих в состав цеолитов, позволит биоматериалу соответствовать требованиям, предъявляемым к биоактивным, механическим и прочностным свойствам, необходимым для функционирования скелета [14, 15], а использование в его составе желатина, обеспечивающего пролиферативное действие [16, 17], будет способствовать лучшей биоинтеграции ткани имплантата, ускоряя процесс восстановления/замещения поврежденной костной ткани [18-21].

2. Материалы и методы

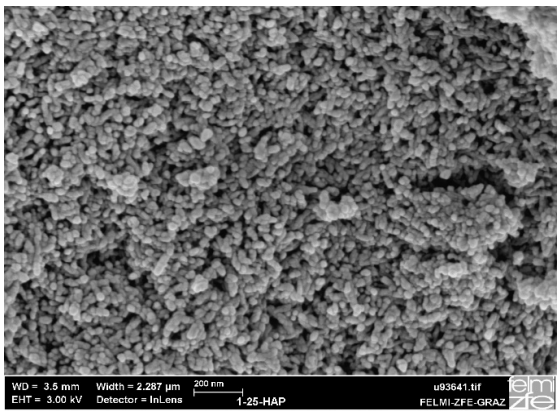
В качестве исходных компонентов материала покрытия использовали наноразмерный ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [22] (см. рис. 1 а), полученный методом осаждения из раствора в соответствии с [23, 24] и упрочненный композиционный материал $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 15 масс.% цеолит (далее композит ГАП-цеолит) на его основе, полученный путем механохимичекого синтеза наноструктурированного гидроксиапатита с синтетическими цеолитами $Na_2Al_2Si_3O_{10}\bullet 2H_2O - Ca_3Al_2(SiO_4)_2$ [25, 26] в соответствии с [27] (см. рис. 1 б).

Сравнительные характеристики порошковых материалов представлены в Таблице 1.

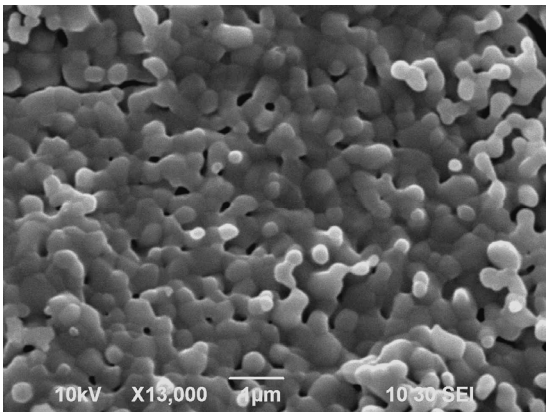
Связующее вещество – желатин пищевой [28]. Металлические основы-подложки: сталь (пористость ≤ 40%; геометрические параметры, см: 1,2×1,0×0,7). Для покрытия подложек готовилась суспензии ГАП-желатин и композит-желатин: пищевой желатин в расчетном количестве заливали расчетным же объемом дистиллированной воды и нагревали на водяной бане до 60-80°С с периодическим перемешиванием до полного растворения желатина. В этот теплый водный раствор 10-15 % желатина при постоянном перемешивании подавался кристаллический ГАП либо кристаллический упрочненный материал на основе ГАП. Суспензия доводилась до нужной консистенции (соотношение Т:Ж = 1:1). Биоактивный слой наносился однократным смачиванием предварительно обезжиренной этиловым спиртом подложки в подготовленной суспензии

(время пропитки 1-2 мин) с последующей сушкой на воздухе в течение 24 ч. Во время сушки нанесенного покрытия происходило связывание кристаллического компонента коллагеном, находящемся в желатине, и на поверхности подложек формировался ровный, гладкий биоактивный слой, соответствующий составу костной ткани. При необходимости последовательность процедур (пропитка/высыхание) повторялась до получения покрытия необходимой толщины.

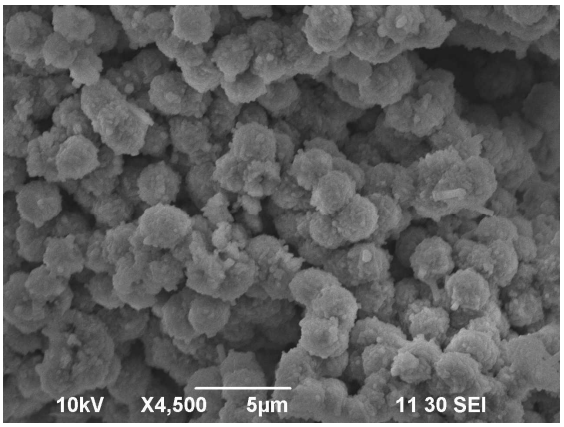
Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM–6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ).



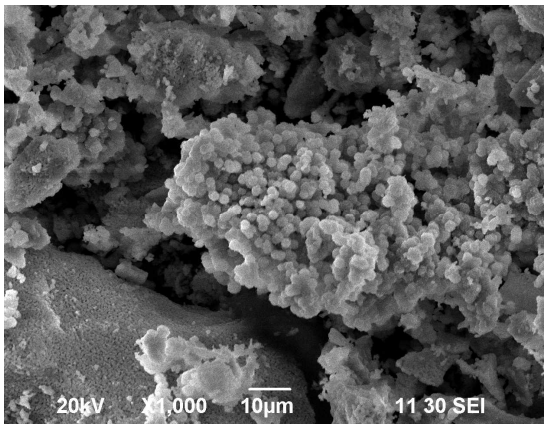
1а



1б



2а



2б

Рис. 1. Микрофотографии исходных компонентов: 1 – ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [22], 2 – композиционного материала ГАП-цеолит [27]; при температуре 25°С (а) и после обжига при 1000°С (б).

Поверхностные характеристики оценивали методом Брунауэра, Эммета, Тейлора (низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического анализатора площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03t, Micromeritics) при $T = 200$°С в течение 1 ч. Прочность сцепления биоактивного покрытия с основой определяли

методом центробежного отрыва на центрифуге СМ-6М, ELMI; центростремительное ускорение 500 м/с^2. Адгезионную прочность покрытий на матрицах различной природы (титан, сталь, керамика) и пористости рассчитывали в соответствии с формулой:

$$P = m \times \omega^2 \times r / S,$$

где m – масса покрытия, ω – угловая скорость вращения в момент разрыва, r – расстояние от центра масс до оси вращения центрифуги, S – площадь контакта покрытия и подложки. Оценка прочностных характеристик проводилась на микротвердомере ПМТ-3М (нагрузка 0,98 Н (100 г), время нагружения – 10 с). Предел прочности на трехточечный изгиб определяли при комнатной температуре на электромеханической универсальной испытательной машине Liangong Group CMT-5L (КНР) с автоматическим управлением и обработкой данных на ПК программой MaterialTest 3.0, класс точности 0,5, максимальная нагрузка 5 кН (~500 кг). Для этого из суспензий отливались образцы и после высушивания подвергались испытанию. Предел прочности на изгиб (σ_b, МПа) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_b = 3P_{dl}L / (2bh^2),$$

где P_{dl} – разрушающая нагрузка, Н; L – расстояние между опорами (24 мм), b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм. Для обработки результатов измерений использовался показатель среднего арифметического из трех измерений.

Таблица 1. Сравнительные характеристики порошка ГАП и порошка упрочненного композита ГАП–цеолит в зависимости от температуры.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу HV, ед. тв.			
	25°C	600°C	800°C	1000°C
ГАП	52	75	87	183
ГАП–цеолит	78	210	–	246
Площадь удельной поверхности S_{red}, м^2/г				
ГАП	98,80	–	12,14	0,44
ГАП–цеолит	76,75	40,41	4,89	0,10
Площадь пор S_p, м^2/г				
ГАП	10,37	–	0,78	0,35
ГАП–цеолит	–	–	–	–
Объем пор V_p, см^3/г				
ГАП	0,0055	–	0,0005	0,0002
ГАП–цеолит	–	–	–	–

3. Результаты и обсуждение

В ходе работы были получены биоактивные покрытия композит–

желатин и ГАП–желатин (образец сравнения). Проведенные исследования позволили определить соотношение исходных компонентов, чтобы использовать суспензию композит–желатин для получения биоактивных покрытий. Так, при содержании гидроксиапатита более 74 масс.% (масс.% в пересчете на конечный продукт), а цеолита – менее 14 масс.% наблюдается снижение твердости композита. При содержании гидроксиапатита менее 73 масс.%, а цеолита – более 18 масс.% также наблюдается снижение твердости. Существенное влияние на свойства покрытия оказывает и содержание желатина: при содержании более 12 масс.% наблюдается ухудшение равномерности покрытия, при содержании менее 9 масс.% наблюдается снижение адгезии и равномерность покрытия также ухудшается.

В ходе эксперимента выявлена необходимость предварительного измельчения композита ГАП–цеолит перед приготовлением водно-желатиновой суспензии до размера частиц менее 100 мкм, поскольку присутствие более крупных включений в суспензии приводило к снижению прочности покрытия из-за увеличения границы раздела фаз.

Результат нанесения покрытий исследуемых образцов на металлические матрицы представлены в Таблице 2 (m_s – исходная масса, m_f – конечная масса, Δm – прибыль массы, $\sum \Delta m$ – суммарная прибыль). Проведенные эксперименты показали, что для получения равномерного покрытия требуемой толщины достаточно трехкратной пропитки. Характеристики поверхности исходных материалов и полученных биоактивных покрытий приведены в Таблице 3.

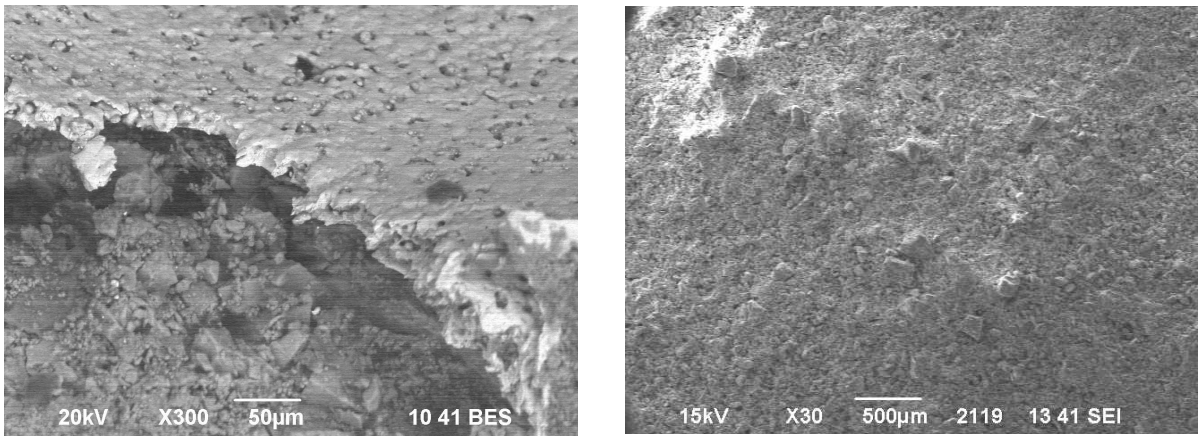
Таблица 2. Результаты обработки металлических образцов водно-желатиновой суспензией $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$-цеолит.

Материал покрытия	№ опыта	m_s., г	m_f., г	Δm, г	Δm, %	$\sum \Delta m$, г	$\sum \Delta m$, %
ГАП–желатин	1	0,53855	0,60440	0,06585	12,28	0,06585	12,28
	2	0,60440	0,96060	0,35620	58,93	0,42205	78,36
	3	0,96060	1,34400	0,38340	39,91	0,80545	149,56
Композит–желатин	1	0,48800	0,78900	0,30100	61,68	0,30100	61,68
	2	0,78900	0,85300	0,07400	9,38	0,36500	74,79
	3	0,85300	1,08800	0,23500	27,55	0,60000	122,95

Таблица 3. Характеристики поверхности исходных материалов и сформированных биоактивных покрытий с желатином.

Исследуемый образец	Характеристика поверхности		
	S_{red}, м^2/г	S_p, м^2/г	V_p, см^3/г
Сталь (пористость 40%)	6,9683	–	–
Покрытие ГАП–желатин	85,3228	6,4569	0,003670
Покрытие композит–желатин	95,6217	–	–

Проведены сравнительные исследования покрытий ГАП–желатин и упрочненный композит–желатин на металлических матрицах, позволяющие оценить влияние фазового состава материала покрытия на его морфологию (см. рис. 2) и прочностные характеристики (адгезионная прочность, микротвердость, удельная поверхность, микроструктура, предел прочности). Результаты исследований (см. Таблицу 4) показали, что использование упрочненного композиционного материала ГАП–цеолит совместно с желатином в составе биоактивного покрытия позволяет улучшить его адгезионные и прочностные характеристики (микротвердость, предел прочности) по сравнению с покрытием ГАП–желатин.



а б

Рис. 2. Микрофотографии поверхности покрытия композит–желатин (а) и ГАП–желатин (б), нанесенных на нержавеющую сталь (пористость 40%).

Таблица 4. Результат оценки прочностных характеристик сформированных на стальной матрице биоактивных покрытий ГАП–желатин и композит–желатин.

Материал покрытия	Характеристики покрытия		
	Адгезия, Н/м^2	Твердость по Виккерсу HV , ед. тв.	Предел прочности на трехточечный изгиб, МПа
ГАП–желатин	1089	19	5,53
Композит–желатин	1125	29-35	8,69

4. Заключение

В ходе работы проведены исследования по оценке возможности использования композиционного материала на основе н-ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, упрочненного синтетическими алюмосиликатными цеолитами $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O - Ca_3Al_2\left(SiO_4\right)_2$, в качестве материала биоактивного покрытия для нанесения на матрицы различной природы и пористости. Покрытия были сформированы из водно-желатиновой суспензии порошка упрочненного композита на основе ГАП (содержание

композита в составе покрытия ~81 масс. %). Введение желатина (содержание в составе покрытия 9-12 масс.%) в качестве связующего агента позволяет существенно сократить сроки формирования покрытия, значительно повышает адгезионную прочность и способствует образованию равномерной развитой поверхности на пористых и гладких подложках. Введение желатина в состав смеси улучшает реологические свойства получаемой на ее основе суспензии и, как следствие, увеличивает пластичность наносимого покрытия, что позволит формировать покрытие на костных имплантатах различной формы и размера.

Установлено, что использование упрочненного пористого композита ГАП–цеолит на основе н-ГАП в качестве компонента покрытия наряду с улучшением адгезионных свойств материала, позволяет существенно (~1,5-2 раза) повысить его механические свойства по сравнению с покрытиями на основе стехиометрического ГАП. Следует отметить, что поскольку цеолит – это гидратированный микропористый алюмосиликат, основными компонентами которого являются оксиды алюминия и кремния, наличие этих оксидов обусловливает дополнительный положительный эффект использования цеолита в составе покрытия. Так, благодаря твердости и биоинертности оксида алюминия он оказывает влияние на уровень микротвердости покрытия, повышая ее значения. Оксид кремния, в свою очередь, способствует устранению дисбаланса биологически активных веществ в организме, коррекции обменных процессов и иммунного статуса, улучшению липидного обмена, таких как уровень холестерина, триглицеридов и общих липидов.

Таким образом, авторами предлагается биологически активный реминерализующей композиционный материал покрытия, обладающего повышенной адгезией на поверхности имплантатов, малой пористостью и высокой твердостью, обеспечивающий высокую биосовместимость с костной тканью и дополнительно содержащий минеральные добавки. На разработанный материал покрытия подана заявка на патент.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Sadeghzade, S.** Recent advances on bioactive baghdadite ceramic for bone tissue engineering applications: 20 years of research and innovation (a review) / S. Sadeghzade, J. Liu, H. Wang et al. // Materials Today Bio. – 2022. – V. 17. – Art. № 100473. – 27 p. DOI: 10.1016/j.mtbio.2022.100473.

2. **Zhao, R.** Osteoporotic bone recovery by a bamboo-structured bioceramic with controlled release of hydroxyapatite nanoparticles / R. Zhao, T. Shang, B. Yuan et al. // Bioactive Materials. – 2022. – V. 17. – P. 379-393. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.007.

3. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с оксидами циркония и кремния / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 655-663. DOI:

10.26456/pcascnn/2021.13.655.
4. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
5. **Гиниятуллин, И.М.** Разработка композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита, упрочненного оксидами алюминия и циркония / И.М. Гиниятуллин, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571.
6. **Переверзев, Д.И.** Получение биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, допированного оксидом циркония и фторидом кальция / Д.И. Переверзев, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697.
7. **Богданова, Е.А.** Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, В.М. Разгуляева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548.
8. **Panda, S.** A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering / S. Panda, C.K. Biswas, S. Paul // Chemistry of Materials. – 2021. – V. 47. – I. 20. – P. 28122-28144. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.100.
9. **Borcherding, K.** The rationale behind implant coatings to promote osteointegration, bone healing or regeneration / K. Borcherding, G. Schmidmaier, G.O. Hofmann, B. Wildemann // Injury. – 2021. – V. 52. – Suppl. 2. – P. S106-111. DOI: 10.1016/j.injury.2020.11.050.
10. **Chen, K.** Fretting stimulation enhances bone growth at the interface between hydroxyapatite coating and bone / K. Chen, Y. Zhao, Y. Zhang et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2022. – V. 217. – Art. № 112669. – 10 p. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2022.112669.
11. **Qiu, X.** Preliminary research on a novel bioactive silicon doped calcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy via electrodeposition / X. Qiu, P. Wan, L. Tan, X. Fan, K.Yang // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – V. 36. – P. 65-76. DOI: 10.1016/j.msec.2013.11.041.
12. **Мамаева, А.А.** Исследование влияния термообработки на покрытие гидроксиапатита / А.А. Мамаева, А.К. Кенжегулов, А.В. Паничкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 287-292. DOI: 10.7868/S0044185618030105.
13. **Dobrovol'skaya, I.P.** Effect of thermal treatment on the structure and properties of hydroxyapatite / I.P. Dobrovol'skaya, N.S. Tsarev, E.M. Ivan'kova et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – I. 3. – P. 368-374. DOI: 10.1134/S1070427218030035.
14. **Jin, H.H.** *In-situ* formation of the hydroxyapatite/chitosan-alginate composite scaffolds / H.H. Jin, C.H. Lee, W.K. Lee et al. // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – I. 10-11. – P. 1630-1633. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.09.043.
15. **Neumann, M.** Composites of calcium phosphate and polymers as bone substitution materials / M. Neumann, M. Epple // European Journal of Trauma. – 2006. – V. 32. – I. 2. – P. 125-131. DOI: 10.1007/s00068-006-6044-y.
16. **Vlierberghe, S.V.** Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: a review / S.V. Vlierberghe, P. Dubruel, E. Schacht // Biomacromolecules. – 2011. – V. 12. – I. 5. – P. 1387-1408. DOI: 10.1021/bm200083n.
17. **Sarker, A.** Fabrication of recombinant human bone morphogenetic protein-2 coated porous biphasic calcium phosphate-sodium carboxymethylcellulose-gelatin scaffold and its In vitro evaluation / A. Sarker, N.T.B. Linh, H. Il Jung, H.S. Seo, B.T. Lee // Macromolecular Research. – 2014. – V. 22. – I. 12. – P. 1297-1305. DOI: 10.1007/s13233-014-2185-8.
18. **Tsuruga, E.** Pore size of porous hydroxyapatite as the cell-substratum controls BMP-induced osteogenesis / E. Tsuruga, H. Takita, H. Itoh, Y. Wakisaka, Y. Kuboki // The Journal of Biochemistry. – 1997. – V. 121. – I. 2. – P. 317-324. DOI: 10.1093/oxfordjournals.jbchem.a021589.
19. **Eggli, P.S.** Porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate cylinders with two different pore size ranges implanted in the cancellous bone of rabbits: a comparative histomorphometric and histologic study of bony ingrowth and implant substitution / P.S. Eggli, W. Moller, R.K. Schenk // Clinical Orthopaedics and Related Research. – 1988. – V. 232. – P. 127-138. DOI: 10.1097/00003086-198807000-00017.
20. **Daculsi, G.** Effect of the macroporosity for osseous substitution of calcium phosphate ceramics / G. Daculsi, N. Passuti // Biomaterials. – 1990. – V. 11. – P. 86-87.
21. **Lu, J.X.** Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo /

J.X. Lu, B. Flautre, K. Anselme, P. Hardouin // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1999. – V. 10. – I. 2. – P. 111-120. DOI: 10.1023/A:1008973120918.
22. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
23. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
24. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
25. **Бибанаева, С.А.** Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747.
26. **Пат. 2787819 Российская Федерация, МПК B01J 29/06, B01J 37/10, B01J 20/18, C01B 39/02.** Способ получения синтетического цеолита / Бибанаева С.А.., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2022113352; заявл. 19.05.22; опубл. 12.01.23, Бюл. № 2. – 9 с.
27.**Бибанаева, С.А.** Синтез и исследование функциональных характеристик композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов / С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.
28. Желатин. Технические условия: ГОСТ 11293-89. – Взамен ГОСТ 11293-78, ГОСТ 4821-77, ГОСТ ЭД 1 4821-87, ТУ 10-02-01-21-86; введ. 01.07.1991. – М.: ИПК Изд-во Стандартов, 1989. – 24 с.

References:

1. Sadeghzade S., Liu J., Wang H. et al. Recent advances on bioactive baghdadite ceramic for bone tissue engineering applications: 20 years of research and innovation (a review), *Materials Today Bio*, 2022, vol. 17, art. no. 100473, 27 p. DOI: 10.1016/j.mtbio.2022.100473.
2. Zhao R., Shang T., Yuan B. et al. Osteoporotic bone recovery by a bamboo-structured bioceramic with controlled release of hydroxyapatite nanoparticles, *Bioactive Materials*, 2022, vol. 17, pp. 379-393. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.007.
3. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655. (In Russian).
4. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian).
5. Giniyatullin I.M., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, uprochnennogo oksidami alyuminiya i tsirkoniya [Development of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite reinforced with aluminum and zirconium oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571. (In Russian).
6. Pereverzev D.I., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, dopirovannogo oksidom cirkoniya i ftoridom kal'ciya [Creating biocomposites based on nano-sized hydroxyapatite doped with zirconium oxide and calcium fluoride], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697. (In Russian).
7. Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Razgulyaeva V.M. Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on

sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).
8. Panda S., Biswas C.K., Paul S. A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering, *Chemistry of Materials,* 2021, vol. 47, issue 20, pp. 28122-28144. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.100.
9. Borcherding K., Schmidmaier G., Hofmann G.O., Wildemann B. The rationale behind implant coatings to promote osteointegration, bone healing or regeneration, *Injury,* 2021, vol. 52, suppl. 2, p. S106-S111. DOI: 10.1016/j.injury.2020.11.050.
10. Chen K., Zhao Y., Zhang Y. et al. Fretting stimulation enhances bone growth at the interface between hydroxyapatite coating and bone, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* 2022, vol. 217, art. no. 112669, 10 p. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2022.112669.
11. Qiu X., Wan P., Tan L., Fan X., Yang K. Preliminary research on a novel bioactive silicon doped calcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy via electrodeposition, *Materials Science and Engineering: C*, 2014, vol. 36, pp. 65-76. DOI: 10.1016/j.msec.2013.11.041.
12. Mamaeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V. A study of the influence of thermal treatment on hydroxyapatite coating, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, issue 3, pp. 448-452. DOI: 10.1134/S2070205118030115.
13. Dobrovol'skaya I.P., Tsarev N.S., Ivan'kova E.M. et al. Effect of thermal treatment on the structure and properties of hydroxyapatite, *Russian Journal of Applied Chemistry,* 2018, vol. 91, issue 3, pp. 368-374. DOI: 10.1134/S1070427218030035.
14. Jin H.H., Lee C.H., Lee W.K. et al. In-situ formation of the hydroxyapatite/chitosan-alginate composite scaffolds, *Materials Letters*, 2008, vol. 62, issue 10-11, pp. 1630-1633. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.09.043.
15. Neumann M., Epple M. Composites of calcium phosphate and polymers as bone substitution materials, *European Journal of Trauma*, 2006, vol. 32, issue 2, pp. 125-131. DOI: 10.1007/s00068-006-6044-y.
16. Vlierberghe S.V., Dubruel P., Schacht E Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: a review, *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, issue 5, pp. 1387-1408. DOI: 10.1021/bm200083n.
17. Sarker A., Linh N.T.B., Jung H. Il, Seo H.S., Lee B.T. Fabrication of recombinant human bone morphogenetic protein-2 coated porous biphasic calcium phosphate-sodium carboxymethylcellulose-gelatin scaffold and its In vitro evaluation, *Macromolecular Research*, 2014, vol. 22, issue12, pp. 1297-1305. DOI: 10.1007/s13233-014-2185-8.
18. Tsuruga E., Takita H., Itoh H., Wakisaka Y., Kuboki Y. Pore size of porous hydroxyapatite as the cell-substratum controls BMP-induced osteogenesis, *The Journal of Biochemistry*, 1997, vol. 121, issue 2, pp. 317-324. DOI: 10.1093/oxfordjournals.jbchem.a021589.
19. Eggli P.S., Moller W., Schenk R.K. Porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate cylinders with two different pore size ranges implanted in the cancellous bone of rabbits: a comparative histomorphometric and histologic study of bony ingrowth and implant substitution, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1988, vol. 232, pp. 127-138. DOI: 10.1097/00003086-198807000-00017.
20. Daculsi G., Passuti N. Effect of the macroporosity for osseous substitution of calcium phosphate ceramics, *Biomaterial*s, 1990, vol. 11, pp. 86-87.
21. Lu J.X., Flautre B., Anselme K., Hardouin P. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999, vol. 10, issue 2, pp. 111-120. DOI: 10.1023/A:1008973120918.
22. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
23. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
24. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya suspenzii apatita* [Method of preparing apatite suspension]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
25. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).
26. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M. Sposob polucheniya sinteticheskogo tseolita [Method of producing synthetic zeolite]. Patent RF, no. 2787819, 2023. (In Russian).
27.Bibanaeva S.A., Bogdanova E.A., Skachkov V.M. Sintez i issledovanie funkcionalnykh kharakteristik kompozicionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita i sinteticheskikh tseolitov [Synthesis

and investigation of functional characteritics of composote materials based on nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913. (In Russian).
28. *Zhelatin. Tekhnicheskie usloviya: GOST 11293-89* [Gelatin. Specifications], State Standard RF, no. 11293-89. Moscow, IPK Standartov Publ., 1989, 24 p. (in Russian).

Original paper

Development of a material based on hydroxyapatite and aluminosilicate zeolites with a binding agent for the formation of bioactive coatings

V.M. Skachkov[1], E.A. Bogdanova[1,2], S.A. Bibanaeva[1], A.G. Shirokova[1]
[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*
[2]*Giredmet, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1004

Abstract: The hardened composite material with a porous structure was obtained by mechanochemical synthesis of nanostructured hydroxyapatite synthesized by precipitation from an aqueous solution with reinforcing additives of zirconium dioxide and silicic acid. Food gelatin is used as a binder. The influence of the phase composition on physico-chemical properties of coatings (adhesive strength, microhardness, specific surface area, microstructure) is estimated. It has been established that the use of composite material together with gelatin as a part of a bioactive coating makes it possible to increase its hardness and adhesive strength. A patent application has been filed for the developed bioactive coatings based on nanoscale hydroxyapatite and biogenic elements with a binding agent. The composition of the dry mixture based on hydroxyapatite has been developed, which ensures a long shelf life without negative consequences and creates simple transportation conditions. Dilution of the dry mixture with distilled water gives a suspension that is convenient to use for coating implants of any configuration.

Keywords: hydroxyapatite, composite materials, aluminosilicate zeolites, gelatin, collagen, biomaterial, bioactive coatings, adhesion.

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет».
Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Широкова Алла Геннадьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC Giredmet
Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Alla G. Shirokova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 01.08.2024; после рецензирования/revised: 26.08.2024; принята/accepted 30.08.2024.

УДК 666.3-128 *Оригинальная статья*

Синтез керамического порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного рутением

В.Е. Супрунчук, А.А. Кравцов, Л.В. Тарала, Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, Д.П. Бедраков

ФГАО ВО «Северо-Кавказский Федеральный Университет»
355017, Россия, Ставропольский край, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
vsuprunchuk@ncfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1016

Аннотация: В работе были получены образцы керамических порошков иттрий-алюминиевого граната легированных ионами рутения. Вводимое количество рутения составило 5 и 10 масс.% соответственно. В качестве температуры для отжига были использованы 1150 и 1600°С. В ходе работы было рассмотрено изменение морфологии керамических порошков иттрий-алюминиевого граната легированных ионами рутения с помощью сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав был изучен с помощью энергодисперсионной спектроскопии. Фазовый состав исследовали методом рентгенофазного анализа. Удельная площадь поверхности керамического порошка оценена методом Брунауэра-Эммета-Теллера. Для полученных образцов выявлено повышение площади удельной поверхности керамического порошка со снижением количественного содержания рутения в системе. Для всех образцов было установлено наличие примесных фаз. Выявлено, что повышение температуры прокаливания до 1600°С приводило к уменьшению количественного содержания примесных фаз, однако не приводило к их полному устранению. Образец с самым близким к монофазному составу был получен при содержании в составе материала не более 5 масс.% рутения. Результаты, полученные с помощью дифференциального термического анализа, показали, что содержание рутения в применяемых количествах не оказывает влияние на кинетику фазовых переходов, а также кинетику потери массы порошков–прекурсоров.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, легирование, керамический порошок, синхронный термический анализ, рутений.

1. Введение

Иттрий-алюминиевые гранаты (*YAG*) представляют собой большой интерес в промышленности благодаря ряду особенностей. Во-первых, характеристики *YAG* дают возможность использования его в качестве матрицы для твердотельного лазера [1]. Во-вторых, применение граната возможно расширить благодаря возможности внедрения в его структуру различных легирующих элементов, которые выступают как дополнительные агенты, позволяющие модифицировать свойства материала с целью получения заданных свойств. Так, например, при внедрении в структуру *YAG* ионов скандия изменяются физико-химические свойства [2], смещаются и уширяются спектры излучения люминесценции люминесцентной керамики [3]. Интерес к возможности введения ионов рутения в структуру граната обусловлен вероятностью возникновения уникальных фоторефрактивных и фотохромных свойств,

© В.Е. Супрунчук, А.А. Кравцов, Л.В. Тарала, Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, Д.П. Бедраков, 2024

оптического поглощения [4] готового керамического материала. В частности, ожидается, что введение ионов рутения в кристаллическую решетку граната приведет к появлению дополнительных полос поглощения. Однако на сегодняшний день нами не найдена информация о применении рутения как легирующего агента в синтезе оптического керамического материала на основе YAG. Существуют различные способы синтеза керамических порошков гранатов, среди которых более часто применяют твердофазные, газофазные и жидкофазные методы [5, 6], где последние относят к так называемым методам «мокрого синтеза». Нами был выбран жидкофазный метод, так как данный подход способствует более равномерному смешиванию катионов со снижением температуры образования фазы YAG. Среди методов «мокрого синтеза» можно выделить химическое осаждение, которое обладает преимуществами гомогенности химического состава порошков и позволяет получать порошки с меньшими размерами частиц [7].

В связи с тем, что анализ литературных данных показал, отсутствие исследований синтеза керамического порошка и керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами рутением ($YAG:Ru$), возникают широкие перспективы данного направления исследования.

2. Материалы и методы

Для изготовления керамических порошков использовали следующие реагенты: водный раствор аммиака (25%, ОС.Ч., СигмаТек, Россия), нитрат иттрия (99%, ChemicalPoint) нитрат алюминия нонагидрат (99%, AcrosOrganics), уротропин (Химреактивснаб), хлорид рутения гидрат (99,98%, Sigma-Aldrich), сульфат аммония (99%, Ставреахим), изопропиловый спирт (99,7%, Химпром).

Для изготовления керамики $YAG:Ru$ было использовано гетерофазное осаждение горячих концентрированных растворов солей в осадитель. Для этого был использован метод распыления смеси насыщенных растворов нитратов иттрия и алюминия, и хлорида рутения в раствор осадителя. Было изготовлено два типа образцов с концентрацией рутения 5 масс.% (GRu-5) и 10 масс.% (GRu-10). В качестве осадителя был использован раствор уротропина, содержащего 5,64 г сульфата аммония [8]. Температура осадителя не превышала 60-65°С, pH маточного раствора доводили до значений 9-10 путем добавления водного раствора аммиака. Отделение полученного осадка от маточного раствора осуществлялась путем центрифугирования при 3000 об/мин. Отмывку осадка проводили деионизированной водой и изопропиловым спиртом. Осадок высушивали, затем прокаливали в высокотемпературной печи в корундовых тиглях в воздушной среде при температуре 1150°С (1 стадия) и 1600°С (2 стадия) с

выдержкой в течении 2 часов. Керамический порошок, полученный после 1 и 2 стадии прокаливания исследовали следующими методами. Исследование фазового состава керамических порошков выполнялось при помощи рентгеновского дифрактометра (TD-3700 X-ray diffractometer, Tongda, Китай), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом ($\lambda_{CuK\alpha 1}$ = 1,5406 Å), в диапазоне углов 2θ от 10 до 90°, шагом 0,01° и скоростью сканирования 0,7°/мин. Идентификация фаз осуществлялась с помощью программного обеспечения Highscore Plus с базой данных ICDD PDF-2 [9]. С помощью метода синхронного термогравиметрического анализа были определены потери массы порошков и температуры фазовых превращений. Изображения поверхности получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (FESEM, Mira 3 LMH, Tescan, Чехия) с приставкой для анализа элементного состава (FESEM, EDX, Mira 3 LMH, Tescan, Чехия). Удельную площадь поверхности порошков S_{BET} определяли методом газовой адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе 3Flex (Micromeritics, США).

3. Результаты и обсуждение

Для получения керамических порошков в работе был применен метод гетерофазного осаждения, где были исключены стадии введения спекающих добавок, а также стадия измельчения с помощью планетарной мельницы. Исключение данных стадий позволило снизить вероятность включения примесей в результате деградации размольных шаров. На рис. 1 представлены дифрактограммы керамических порошков образцов GRu-5 и GRu-10, прокаленных на воздухе при температурах 1150°C и 1600°C соответственно. В ходе расшифровки результатов рентгенофазного анализа было установлено наличие примесных фаз для обоих образцов. Увеличение температуры прокаливания до 1600°C приводит к снижению процентного содержания примесных фаз, однако полного их отсутствия при данных составах достичь не удалось. Самым близким к монофазному составу явился образец, содержащий 5 масс.% рутения в своем составе. Таким образом, для получения монофазного материала требуется применение меньших концентраций рутения в составе. Известно, что ионы рутения в структуре граната занимают октаэдрические позиции [10]. Причиной трудности растворения больших количеств рутения в структуре граната может быть обусловлена возникающим напряжением в структуре граната связанным с несоответствием радиуса заменяемого иона Al^{3+} с Ru^{3+} [4]. Так, катион Ru^{3+} имеет ионный радиус больший чем Al^{3+}, что затрудняет его растворение в матрице граната. Кроме того, в течение нагрева граната могут формироваться фазы иттрий-алюминиевого перовскита $YAP(YAlO_3)$ и моноклинной формы иттрий-алюминиевого

граната $YAM(Y_4Al_2O_9)$ [5], которые, вероятно, взаимодействуют с рутением с образованием отдельной фазы $Y_2Ru_2O_7$.

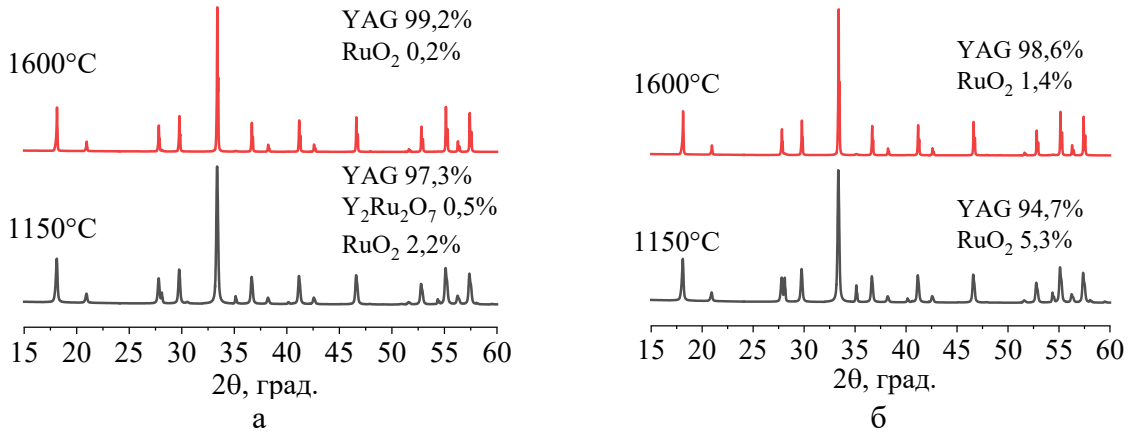


Рис. 1. Дифрактограммы керамических порошков образцов GRu-5 (а) и GRu-10 (б), прокаленных при температурах 1150 и 1600°C.

Морфологию керамических порошков образцов GRu-5 и GRu-10 изучали методом сканирующей электронной микроскопии. При рассмотрении СЭМ-изображений образцов GRu-5 и GRu-10 было выявлено наличие крупных агломератов, имеющих сглаженные грани, с неправильной формой, приближенной к сферической. Керамические порошки обоих составов полученные при температуре прокаливания 1150°C имели схожую структуру, состоящую из кристаллитов (см. рис. 2). При этом кристаллиты существуют не отдельно, а связаны между собой перешейками с образованием гантелеобразной формы. Размер кристаллитов варьировался в области 25-85 нм.

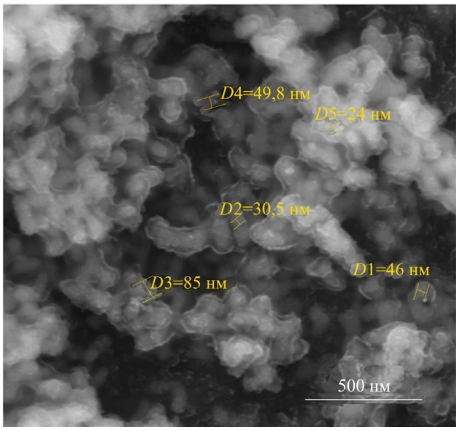


Рис. 2. СЭМ-изображение керамического порошка $YAG:Ru$.

Однако для обоих образцов также были найдены артефакты кубической структуры, предположительно составляющие вторую фазу. Эти структуры имели более четкие визуальные границы в порошках, полученных при температуре прокаливания 1600°C. Элементный анализ показал наличие в таких объектах повышенного содержание рутения (см. рис. 3, 4 и данные Таблицы 1).

Таблица 1. Элементный состав образцов.

Образец GRu-5				Образец GRu-10			
Элемент	ат.%	Элемент	ат.%	Элемент	ат.%	Элемент	ат.%
O	66,43	*Y*	12,58	*O*	72,94	*Y*	8,96
Al	19,98	*Ru*	1,01	*Al*	15,15	*Ru*	2,95

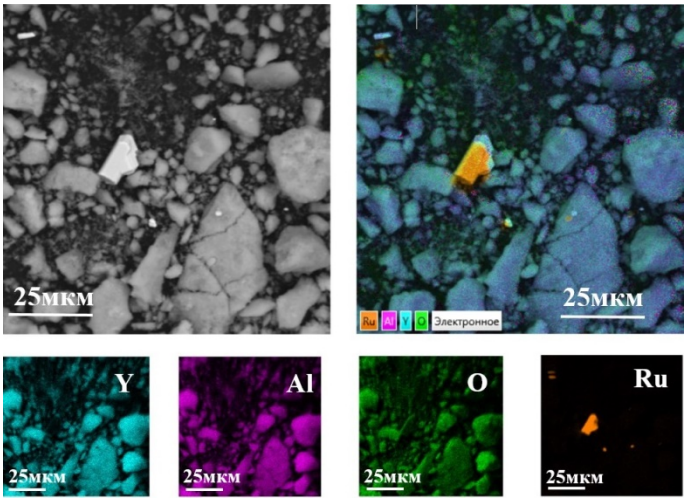


Рис. 3. СЭМ-изображение и элементная карта керамического порошка GRu-5.

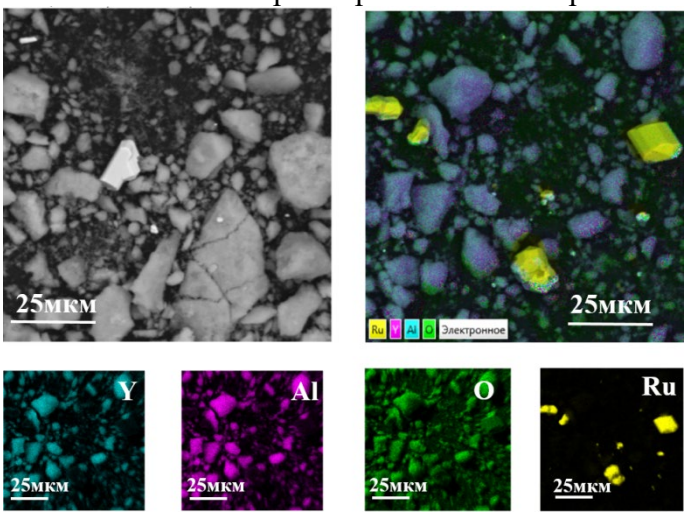


Рис. 4. СЭМ-изображение и элементная карта керамического порошка GRu-10.

Дисперсность порошков тесно связана с их площадью удельной поверхности S_{BET}. Высокодисперсные порошки, как правило, имеют высокую поверхностную энергию и разветвленную поверхность, что приводит к формированию агломератов, которые в последствии могут снижать качество керамического материала. Поэтому еще одним показателем при оценке качества керамического порошка может являться площадь удельной поверхности. По данным БЭТ значения S_{BET} для образцов GRu-5 – 14,99 м^2/г и GRu-10 – 13,50 м^2/г соответственно. Таким образом, наблюдается повышение площади удельной поверхности керамического порошка $YAG:Ru$ со снижением количественного содержания рутения в системе. Определение данного критерия позволит в

дальнейшем установить степень агломерации порошков. Степень агломерации также является одним из критериев оценки качества порошков. При этом сообщается, что для получения керамики высокого оптического качества предпочтительно использование наименее агломерированных порошков [11].

Для определения зависимости кинетики фазообразования $YAG:Ru$ от содержания рутения был выполнен дифференциальный термический анализ (DTA – differential thermal analysis) и термогравиметрический анализ (TG – thermogravimetric analysis) порошков-прекурсоров (кривые DTA-TG представлены на рис. 5).

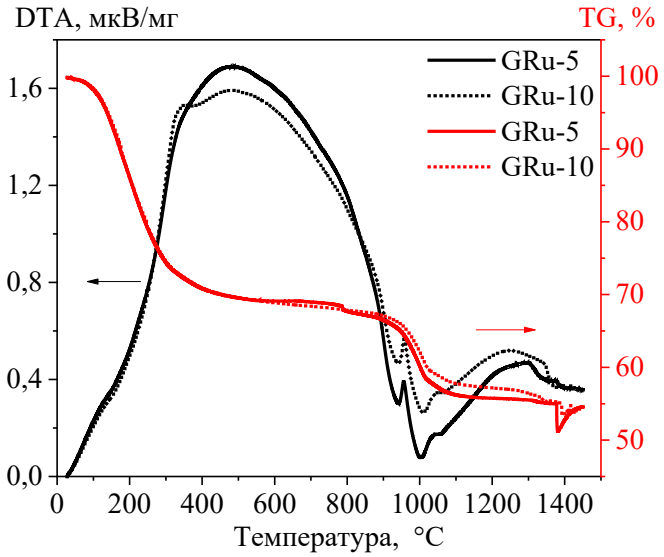


Рис. 5. DTA-TG кривые порошков-прекурсоров $YAG:Ru$.

Кривые DTA-TG демонстрируют экзотермические эффекты, связанные с удалением амино- и нитрогрупп, испарением адсорбционной воды и выделением молекулярно-связанной воды в интервале температур 25-450°C [12]. В интервале 450-850°C экзотермические эффекты связаны с разложением гидроксидов и образованием оксидов металлов. При температуре 478°C наблюдается острый экзотермический пик, обусловленный фазовым переходом граната. В диапазоне температур 970-1100°C наблюдается выраженный эндотермический пик, связанный с термическим разложением и десорбцией сульфатных групп [12]. Принципиального влияния рутения на кинетику фазовых переходов порошков-прекурсоров не было обнаружено. Также образцы демонстрировали идентичную кинетику потери массы при прокаливании. Наиболее значительная потеря массы (≈30%) наблюдалась в диапазоне температур 110-400°C, обусловленная удалением аминогрупп, испарением адсорбционной воды и выделением молекулярной воды. Также значительная потеря массы (≈10%) из-за термического разложения и десорбции сульфатных групп наблюдалась в диапазоне температур 970-

1100°C. Этот процесс сопровождается эндотермическим пиком на кривой ДТА. После достижения температуры 1200°C потеря массы в образцах больше не наблюдалась.

4. Заключение

В ходе работы были получены методом гетерофазного осаждения образцы керамических порошков $YAG:Ru$ с максимальным содержанием ионов рутения 10 масс.%. При рассмотрении кривых DTA-TG принципиального влияния рутения на кинетику фазовых переходов, а также кинетику потери массы порошков–прекурсоров обнаружено не было. По данным рентгенограммы было установлено наличие примесных фаз, где доминирующим видом примеси выступал оксид рутения (IV). Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволили идентифицировать отдельно существующие фазы, содержащие избыток рутения. Таким образом, для получения монофазного керамического порошка необходимо снижение количества вводимого рутения. Вероятно, также, что для введения рутения в структуру *YAG* необходимо изменять стехиометрический состав материала, варьируя содержания гранатообразующих элементов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-73-00023, https://rscf.ru/project/24-73-00023/).

Библиографический список:

1. **Briat, B.** Attribution of the absorption bands of ruthenium-doped yttrium gallium garnet crystals to Ru^{3+}, Ru^{4+}, and Ru^{5+} 4d-ions by MCD / B. Briat, F. Ramaz, H. B. Rjeily, J. A. Hodges // Optical Materials. – 2005. – Vol. 27. – I. 4. – P. 691-697. DOI: 10.1016/j.optmat.2004.03.028.
2. **Tarala, V.A.** Synthesis of YSAG:Er ceramics and the study of the scandium impact in the dodecahedral and octahedral garnet sites on the Er^{3+} energy structure / V.A. Tarala, M.S. Nikova, S.V. Kuznetsov et al. // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 241. – Art. № 118539. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118539.
3. **Liu, Y.** Crystal structure evolution and luminescence property of Ce^{3+}-doped Y_2O_3-Al_2O_3-Sc_2O_3 ternary ceramics / Y. Liu, S. Hu, Y. Zhang et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – I. 3. – P. 840-846. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.022.
4. **Wu, S.-Y.** Theoretical studies of the local structures and the EPR parameters for Ru^{3+} in the garnets / S.-Y. Wu, Q. Fu, J.-Z. Lin, H.-M. Zhang // Optical Materials. – 2007. – V. 29. – I. 8. – P. 1014-1018. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.03.036.
5. **Ru, Y.** Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying / Y. Ru, Q. Jie, L. Min, L. Guoqiang // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. – I. 15. – P. 2903-2914. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.005.
6. **Chen, Z.-H**. Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method / Z.-H. Chen, Y. Yang, Z.-G. Hu et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 433. – I. 1-2. – P. 328-331. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.06.084.
7. **Yu, S.** Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics using powders synthesized by citrate sol-gel method / S. Yu, W. Jing, M. Tang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 772. – P. 751-759. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.184.
8. **Kravtsov, AA**. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine / A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, V.A. Tarala, et al. // Ceramics Inttrnational. – 2019. – V. 45. – I. 1. – P. 1273-1282. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.010.
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2. (Release, 2013). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2. – 22.07.2024.

10. **Takeuchi, A**. Thermally induced Faraday rotation in Ru^{4+}-substituted magnetic garnet / A. Takeuchi, R. Sakai, K. Ando, K. Shinagawa // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V. 226-230. – Part 2. – P. 1990-1991. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00108-1.
11. **Gadow, R**. Synthesis of Submicron, Nanostructured Spherical Powders of $Y_3Al_5O_{12}$-phases by the method by ultrasonic spray pyrolysis and investigation of their structure and properties / R. Gadow, V.I. Antipov, A.G. Kolmakov et al. // Ceramics. – 2022. – V. 5. – I. 2. – P. 201-209. DOI: 10.3390/ceramics5020017.
12. **Kravtsov, AA**. Nucleation and growth of YAG: Yb crystallites: a step towards the dispersity control / A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, V.A. Tarala, et al // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – I. 18. – Part A. – P. 28585-28593. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.016.

References:

1. Briat B., Ramaz F, Rjeily H.B. et al. Attribution of the absorption bands of ruthenium-doped yttrium gallium garnet crystals to Ru^{3+}, Ru^{4+}, and Ru^{5+} 4d-ions by MCD, *Optical Materials*, 2005, vol. 27, issue 4, pp. 691-697. DOI: 10.1016/j.optmat.2004.03.028.
2. Tarala V.A., Nikova M.S., Kuznetsov S.V. et al. Synthesis of YSAG:Er ceramics and the study of the scandium impact in the dodecahedral and octahedral garnet sites on the Er^{3+} energy structure, *Journal of Luminescence*, 2022, vol. 241, art. no. 118539, 9 p. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118539.
3. Liu Y., Hu S., Zhang Y., et al. Crystal structure evolution and luminescence property of Ce^{3+}-doped Y_2O_3-Al_2O_3-Sc_2O_3 ternary ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, vol. 40, issue 3, pp. 840–846. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.022.
4. Wu S.-Y., Fu Q, Lin J-Z et al. Theoretical studies of the local structures and the EPR parameters for Ru^{3+} in the garnets, *Optical Materials*, 2007, vol. 29, issue 8, pp. 1014-1018. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.03.036.
5. Ru Y., Jie Q, Min L. et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying, *Journal of the European Ceramic Society,* 2008, vol. 28, issue 15, pp. 2903-2914. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.005.
6. Chen Z.-H., Yang Y, Hu Z-G. et al. Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 433, issue 1-2. pp. 328-331. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.06.084.
7. Yu S., Jing W, Tang M et al. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics using powders synthesized by citrate sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 772, pp. 751-759. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.184.
8. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala V.A. et al. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 1, pp. 1273-1282. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.010.
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2. (Release, 2013). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 22.07.2024).
10. Takeuchi A., Sakai R, Ando K et al. Thermally induced Faraday rotation in Ru^{4+}-substituted magnetic garnet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol. 226-230, part 2, pp. 1990-1991. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00108-1.
11. Gadow R., Antipov V.I., Kolmakov A.G., et al. Synthesis of submicron, nanostructured spherical powders of $Y_3Al_5O_{12}$-phases by the method by ultrasonic spray pyrolysis and investigation of their structure and properties, *Ceramics*, 2022, vol. 5, issue 2, pp. 201-209. DOI: 10.3390/ceramics5020017.
12. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala V.A. et al. Nucleation and growth of YAG: Yb crystallites: a step towards the dispersity control, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, issue 18, part A, pp. 28585-28593. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.016.

Original paper

Synthesis of yttrium aluminum garnet ceramic powder doped with ruthenium

V.E. Suprunchuk, A.A. Kravtsov, L.V. Tarala, E.V. Medyanik, F.F. Malyavin, V.A. Lapin, D.P. Bedrakov

North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1016

Abstract: In the course of the work, samples of ceramic powders of yttrium-aluminum garnet doped with ruthenium ions were obtained. The introduced amount of ruthenium was 5 and 10 wt.%, respectively. The annealing temperatures were 1150 and 1600°C. In the course of the work, changes in the morphology of ceramic powders of yttrium-aluminum garnet doped with ruthenium ions were considered using scanning electron microscopy. The elemental composition was studied using energy-

dispersive spectroscopy. The phase composition was investigated by X-ray phase analysis. The specific surface area of the ceramic powder was estimated using the Brunauer-Emmett-Teller method. For the obtained samples, an increase in the specific surface area of the ceramic powder with a decrease in the quantitative content of ruthenium in the system was revealed. The presence of impurity phases was established for all samples. It was found that increasing the calcination temperature to 1600°C led to a decrease in the quantitative content of impurity phases, but did not lead to their complete elimination. The sample with the closest to a single-phase composition was obtained with a ruthenium content of no more than 5 wt.% in the material. The results obtained using differential thermal analysis showed that the ruthenium content in the amounts used does not affect the kinetics of phase transitions, as well as the kinetics of mass loss of the precursor powders.
Keywords: yttrium aluminum garnet, alloying, ceramic powder, differential thermal analysis, ruthenium.

Супрунчук Виктория Евгеньевна – к.х.н., доцент, старший научный сотрудник, сектор синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Кравцов Александр Александрович – к.т.н., заведующий сектором синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Тарала Людмила Викторовна – научный сотрудник сектора синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Медяник Евгений Викторович – научный сотрудник сектора спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Малявин Федор Федорович – заведующий сектором спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Лапин Вячеслав Анатольевич – к.т.н., старший научный сотрудник сектора физико-химических методов исследования и анализа научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, научно-лабораторный комплекс чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Бедраков Дмитрий Павлович – инженер сектора эксплуатации и обслуживания чистых зон, научно-лабораторный комплекс чистых зон, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Victoria E. Suprunchuk – Ph. D., Senior Researcher, Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Alexander A. Kravtsov – Ph. D., Head of the Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Ludmila V. Tarala – Researcher, Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Evgeniy V. Medyanik – Researcher, Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Fedor F. Malyavin – Head of Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Viacheslav A. Lapin – Ph. D., Senior Researcher, Sector of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University
Bedrakov Dmitry Pavlovich – Engineer of Operations and Maintenance Sector of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, North-Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 04.10.2024; принята/accepted 08.10.2024.

УДК 544.022.58 *Оригинальная статья*

Формирование гибридных носителей на основе альбумина и полиоксометаллата для адресной доставки лекарств

М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, Б.Т.М.А. Шарадгах, В.Р. Гаврилюк, К.А. Пиунов, А.А. Остроушко

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

alexander.ostroushko@urfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1025

Аннотация: Использование белков для создания средств адресной доставки лекарств в организме является перспективным подходом в медицине и имеет широкий спектр достоинств. Создание гибридных носителей для лекарств на основе белков и полиоксометаллатов имеет ряд дополнительных преимуществ. Полиоксометаллаты способны связываться как с белками, так и с молекулами некоторых лекарственных препаратов с получением водорастворимых продуктов без необходимости использования токсичных реагентов и органических растворителей. Регулирование условий получения позволяет управлять размером образующихся в растворе частиц. Постепенная деструкция полиоксометаллата {$Mo_{72}Fe_{30}$} при *pH* крови обеспечивает *pH*-зависимый механизм высвобождения препарата из структуры носителя. В рамках проведенных исследований нам удалось получить ассоциаты бычьего сывороточного альбумина с координационными комплексами {$Mo_{72}Fe_{30}$}-доксорубицин и {$Mo_{72}Fe_{30}$}-тетрациклин в водном растворе. Было показано снижение скорости высвобождения лекарственных препаратов в фосфатном буферном растворе с *pH* 7,4 (*pH* крови) из полученного материала по сравнению с системами, не содержащими альбумин. Полученные в рамках настоящего исследования данные проливают свет на закономерности формирования многокомпонентных супрамолекулярных систем, включающих полиоксометаллаты, белки и лекарственный препарат. Результаты свидетельствуют о возможности создания гибридных носителей для адресной доставки лекарств на основе полиоксометаллатов и альбумина с использованием нековалентного связывания.

Ключевые слова: {$Mo_{72}Fe_{30}$}, доксорубицин, тетрациклин, альбумин, адресная доставка лекарств, супрамолекулярные системы.

1. Введение и объекты исследования

На сегодняшний день одним из перспективных направлений развития медицины является создание систем адресной доставки лекарственных и диагностических препаратов внутри организма. Как правило такие системы представляют из себя особым образом сконструированные многокомпонентные наноразмерные носители (контейнеры). Распространёнными типами носителей являются: различные виды липосом, функционализированные металлические наночастицы, наночастицы оксидов металлов, пористые неорганические наночастицы, полимерные наночастицы и т. д. [1-3].

Биополимеры, в первую очередь белки, также представляют интерес в качестве компонента наноразмерных носителей. Они могут

© М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, Б.Т.М.А. Шарадгах, В.Р. Гаврилюк, К.А. Пиунов, А.А. Остроушко, 2024

использоваться как в качестве основного материала наночастицы, так и в качестве функционализирующего (например, распознающие молекулы) или защитного покрытия для наночастиц из других материалов [4]. В частности, целенаправленное создание белкового покрытия на наночастице до её введения в организм может снизить нежелательные последствия самопроизвольного формирования белковой короны в биологической среде [5- 7].

Альбумин рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных белковых материалов для указанной цели [8]. Среди его преимуществ дешевизна, биосовместимость [9], возможность дополнительной функционализации. Благодаря легкости его химической модификации наночастице относительно просто может быть придана дополнительная функциональность. Так, в исследовании [10] была показана возможность переноса лекарственного препарата через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ) с помощью функционализированных альбуминовых наночастиц. Созданы многокомпонентные магнитные наночастицы на основе альбумина, загруженные доксорубицином, использующие фолиевую кислоту в качестве распознающего компонента. [11] Одним из важных методов создания систем на основе альбумина является NAB (Nanoparticle Albumin Bound) технология [12].

Перспективы медицинского и биологического применения неорганических веществ класса полиоксометаллатов (ПОМ) рассматриваются во множестве исследовательских работ. В частности, в работах нашей научной группы, посвящённых гигантскому ПОМ $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ [13-15]. Среди прочего, перспективным видится использование гигантских ПОМ, в особенности $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ (размер молекулы 2,5 нм), в качестве структурного ядра наночастицы-носителя, способного непосредственно связывать «полезную нагрузку», без необходимости использовать какие-либо линкеры, и впоследствии контролируемо высвобождать её благодаря постепенному разрушению ПОМ под действием факторов физиологической среды (*pH* и т. д.). В литературе достаточно широко освещена тема функционализации ПОМ различных типов посредством ковалентного связывания функционализирующего компонента с их поверхностью [16]. Однако, это нередко требует использования органических растворителей и других токсичных реагентов. Кроме того, получаемые продукты могут обладать низкой растворимостью в воде.

Другим возможным методом функционализации полиоксоанионов ПОМ может быть простое электростатическое связывание с катионными препаратами. Минусом этого подхода может быть сравнительно низкая энергия связи и, как следствие, слишком быстрое разрушение такого комплекса при введении в среду организма. Ранее нами была показана

возможность образования комплексов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-тетрациклин [14] и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-доксорубицин [15] при смешении компонентов в водных растворах. Механизм образования комплексов включает координационное и кулоновское взаимодействия, а также образование водородных связей между компонентами.

Известно, что для ряда полиоксометаллатов характерно образование межмолекулярных связей различной природы с белками [17, 18]. Нами ранее было изучено взаимодействие ПОМ $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ с сывороточным альбумином. Среди прочего показано, что ассоциация с альбумином повышает время жизни $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ в водном растворе при *pH* 7,4 [19].

Наличие альбумина в составе многокомпонентного наноносителя на основе ПОМ может помочь добиться нескольких целей. Во-первых, получения частиц с более благоприятным для адресной доставки в ткани-мишени диапазоном размеров. Во-вторых, стабилизации ПОМ и, как следствие, более медленного высвобождения «полезной нагрузки». В-третьих, получения дополнительной возможности функционализации наночастицы посредством связывания различных молекул с белком.

Следует учитывать, что «полезную нагрузку», то есть переносимый препарат, в такой многокомпонентной системе нельзя рассматривать как пассивное содержимое «контейнера». В такой схеме препарат является частью структуры носителя и параметры формируемой наночастицы (размер, форма, заряд, природа поверхности и т. д.) зависят в том числе от свойств конкретного загружаемого препарата. Понимание характера этих зависимостей позволит получать материалы с заданными параметрами.

2. Методы исследования

Полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ был синтезирован по опубликованной в литературе методике [20]. Получение ПОМ подтверждали сравнением ИК и КР спектров с эталонными данными приведенными в литературе [20, 21]. Тетрациклина гидрохлорид (ТС) $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$ (Sigma-Aldrich, ≥ 95%) и доксорубицина гидрохлорид (DOX) $C_{27}H_{29}NO_{11} \cdot HCl$ (DSM Sandoz Pharmaceuticals d.d., ≥ 95%) использовали для получения растворов комплексов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ [14, 15] путем смешения водных растворов компонентов с последующим выдерживанием в течение часа. Для ассоциации комплексов с альбумином смешивали полученные растворы комплексов с раствором альбумина бычьего сывороточного лиофилизированного (Биолот, чистота ≥95%) в ацетатном буфере с *pH* 5,5.

Подтверждение образования ассоциата комплекса $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ или $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ с альбумином проводили в 2 этапа. На первом этапе

демонстрировали отсутствие вытеснения лекарственного препарата с поверхности ПОМ альбумином методом люминесцентной спектроскопии с использованием спектрофлюориметра Флюорат-02-Панорама (Люмэкс, Россия). К водным растворам комплексов добавляли раствор альбумина в ацетатном буфере и изучали изменение люминесценции в растворе в течение 45 минут (для растворов, содержащих DOX длина волны возбуждения 490 нм, для растворов, содержащих ТС – 390 нм). На втором этапе ассоциацию альбумина с комплексами подтверждали методом спектрофотометрии с использованием спектрофотометра Solar UV-VIS PB 2201 (Солар, Беларусь).

Для моделирования высвобождения DOX из ассоциата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-альбумин при введении в кровь, к раствору ассоциата добавляли фосфатный буферный раствор с *pH* 7,4. Методом люминесцентной спектроскопии изучали изменение спектров люминесценции в растворе во времени при длине волны возбуждения 490 нм.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Создание супрамолекулярной системы $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-лекарственный препарат-альбумин с целью формирования гибридных частиц для адресной доставки лекарств в организме происходило в два этапа. На первом этапе, описанном нами ранее, осуществлялось связывание лекарственных препаратов с ПОМ. Выбранные нами препараты доксорубицин (противоопухолевый препарат антрациклинового ряда) и тетрациклин (антибиотик широкого спектра действия) образуют с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ комплексы состава $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$, в которых присутствуют как координационные, так и электростатические связи между компонентами [14, 15]. Такие комплексы в растворах образуют наночастицы, постепенное высвобождение лекарственного препарата из которых запускается при изменении pH среды, в частности при pH крови [15], что позволит осуществлять регулируемое высвобождение лекарства в организме. Природа лекарственного препарата, концентрация комплекса и состав раствора влияют как на средний размер образующихся частиц, так и на ширину распределения частиц по размерам, что в свою очередь значительным образом влияет на их биологические свойства.

Ассоциация альбумина с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ в водном растворе [19] делает возможным получение супрамолекулярной системы ПОМ-лекарственное средство-альбумин путем смешения водных растворов комплексов и альбумина. Отсутствие вытеснения лекарственных препаратов с поверхности $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ альбумином исследовали методом люминесцентной

спектроскопии. К раствору комплексов добавляли альбумин и снимали спектры люминесценции при длине волны возбуждения лекарственного препарата в течение порядка 45 минут.

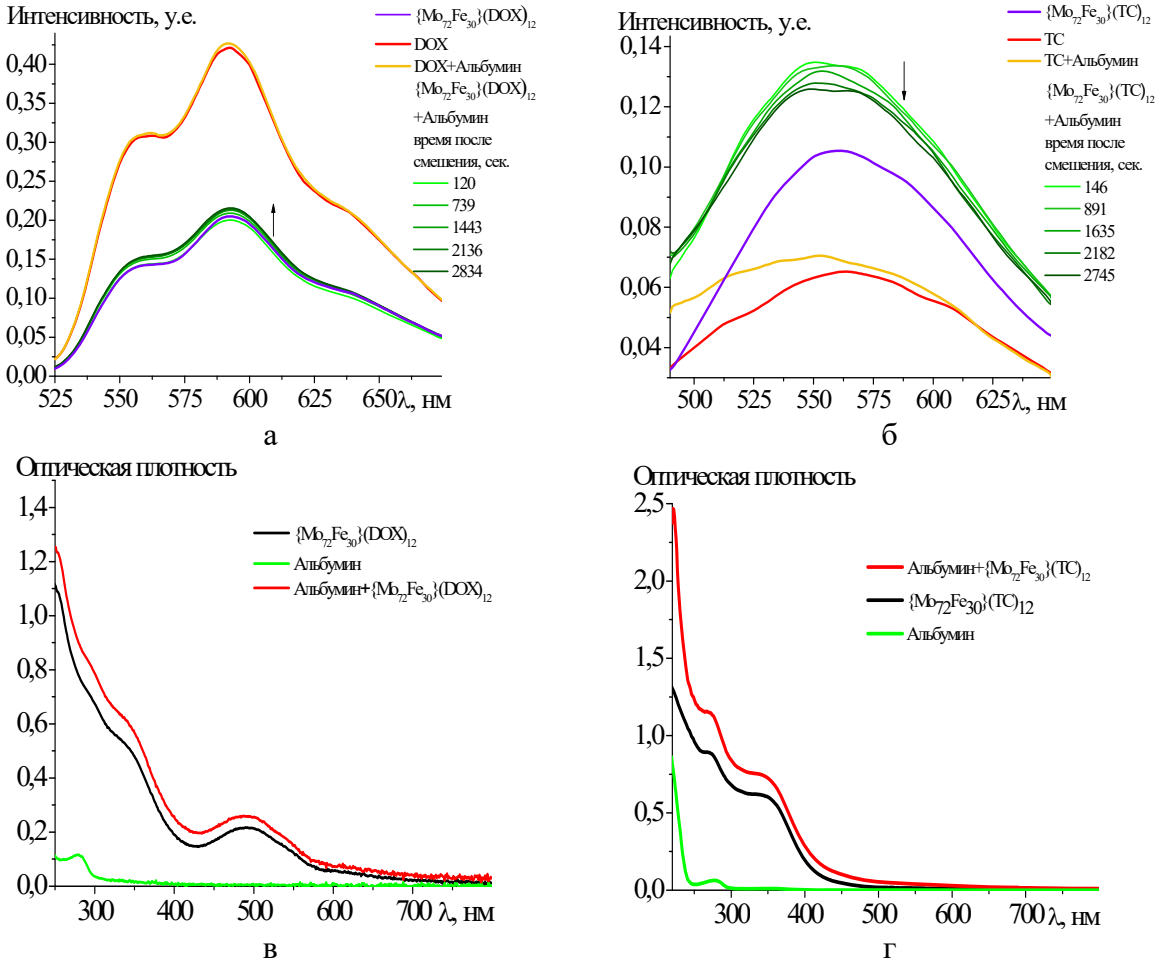


Рис. 1. Спектры люминесценции: а) раствора $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ при добавлении альбумина (концентрации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и альбумина $8,3\cdot10^{-7}$ М, концентрации растворов сравнения соответствуют содержанию компонентов в исследуемом растворе, длина волны возбуждения 490 нм); б) раствора $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ при добавлении альбумина (концентрации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ и альбумина $2,5\cdot10^{-6}$ М, концентрации растворов сравнения соответствуют содержанию компонентов в исследуемом растворе, длина волны возбуждения 390 нм). Спектры оптического поглощения: в) растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и альбумина (концентрации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и альбумина $1,7\cdot10^{-6}$ М, спектр $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ +альбумин представлен с вычтенной оптической плотностью чистого альбумина соответствующей концентрации); г) растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ и альбумина (концентрации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ и альбумина $1,4\cdot10^{-6}$ М, спектр $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ +альбумин представлен с вычтенной оптической плотностью чистого альбумина соответствующей концентрации).

Для системы, содержащей DOX, на спектрах видно, что интенсивность люминесценции при добавлении альбумина практически не

меняется (см. рис. 1 а). Комплексообразование между $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и DOX вызывает тушение люминесценции препарата, что продемонстрировано на спектрах, и в случае вытеснения DOX с поверхности ПОМ альбумином следовало бы ожидать роста интенсивности люминесценции.

При образовании комплекса $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$, связывание с ПОМ вызывает рост интенсивности люминесценции ТС. При добавлении альбумина к такому комплексу также наблюдается увеличение интенсивности люминесценции (см. рис. 1 б). При вытеснении ТС с поверхности ПОМ наблюдалось бы снижение интенсивности люминесценции. Рост интенсивности люминесценции в растворе комплекса $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ при добавлении альбумина по-видимому связан с ассоциацией альбумина с поверхностью комплекса и изменением микроокружения ТС в полученном ассоциате.

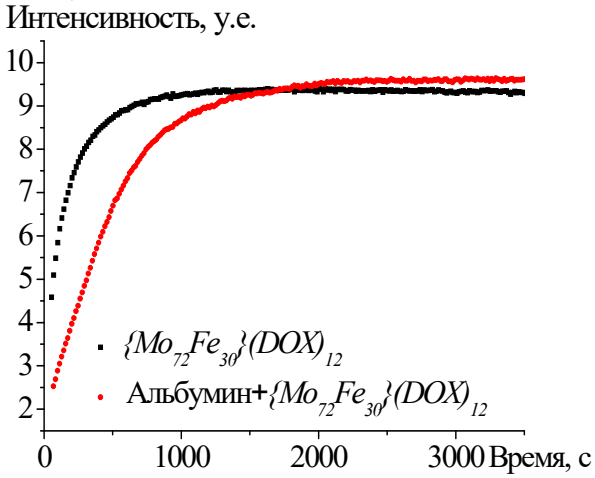


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции в растворах $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-альбумин при добавлении фосфатного буферного раствора с pH=7,4 (концентрации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и альбумина в итоговом растворе $8,3\cdot10^{-7}$ М, длина волны возбуждения 490 нм, длина волны испускания 593 нм) от времени.

Для подтверждения ассоциации альбумина с комплексами был выбран метод спектрофотометрии. Спектры оптического поглощения растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$ в присутствии альбумина (за вычетом оптической плотности чистого альбумина) сравнивали со спектрами комплексов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$. Был обнаружен рост оптической плотности в присутствии альбумина, что подтверждает ассоциацию альбумина с комплексами (рис. 1 в и г). Таким образом, были получены ассоциаты $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-альбумин и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$-альбумин в водном растворе.

При введении ассоциатов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-альбумин в организм, высвобождение лекарственного препарата будет, вероятно, происходить по мере деструкции ПОМ. Первичное моделирование этого процесса было

проведено путем наблюдения высвобождения DOX в фосфатном буфере с pH 7,4 (соответствующем pH крови) методом люминесцентной спектроскопии. Меньший угол наклона зависимости интенсивности люминесценции от времени на начальном этапе в системе $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ -альбумин по сравнению с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ показал (см. рис. 2), что высвобождение DOX из ассоциата содержащего альбумин происходит медленнее, что подтверждает стабилизацию структуры ПОМ альбумином и возможность влияния таким образом на скорость высвобождения лекарственного препарата. Добавление белкового компонента в систему $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-лекарственный препарат создает дополнительные возможности по управлению свойствами получаемого материала, такими как стабильность и кинетика деструкции в различных средах. Учитывая размер и способность молекул альбумина к самоассоциации, добавление белка также будет влиять на размер образующихся в растворе частиц.

4. Заключение

Нанометровый размер молекул $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, отсутствие у него выраженной токсичности и способность образовывать связи различной природы с органическими молекулами дает возможность создавать на его основе многокомпонентные супрамолекулярные системы с заданными свойствами, в частности для адресной доставки лекарств в организме, без использования токсичных органических растворителей и реагентов в процессе синтеза. Нами были получены водорастворимые ассоциаты $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-альбумин и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(TC)_{12}$-альбумин, в которых ПОМ, как функциональная единица, позволяет осуществлять pH-запускаемый процесс высвобождения лекарственного препарата, а альбумин дополнительно регулировать скорость данного процесса и повышать общую биосовместимость системы.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 123031300049-8).

Библиографический список:

1. **Yetisgin, A.A.** Therapeutic nanoparticles and their targeted delivery applications / A.A. Yetisgin, S. Cetinel, M. Zuvin et al. // Molecules. – 2020. – V. 25. – I. 9. – Art. № 2193. – 31 p. DOI: 10.3390/molecules25092193.
2. Drug delivery systems: methods in molecular biology / ed. K. K. Jain. – New York: Humana New York, 2020. – XI, 316 p. DOI: 10.1007/978-1-4939-9798-5.
3. **Korolev, D.** The Combination of solid-state chemistry and medicinal chemistry as the basis for the synthesis of theranostics platforms / D. Korolev, V. Postnov, I. Aleksandrov, I. Murin // Biomolecules. – 2021. – V. 11. – I. 10. – Art. № 1544. 22 p. DOI: 10.3390/biom11101544.
4. **Baki, A.** Albumin-coated single-core iron oxide nanoparticles for enhanced molecular magnetic imaging (MRI/MPI) / A. Baki, A. Remmo, N. Löwa et al. // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – V. 22. – I. 12. – Art. № 6235. – 19 p. DOI: 10.3390/ijms22126235.
5. **Kummitha, C.M.** Albumin pre-coating enhances intracellular siRNA delivery of multifunctional

amphiphile/siRNA nanoparticles / C.M. Kummitha, A.S. Malamas, Z.-R. Lu // International Journal of Nanomedicine. – 2012. – V. 7. – P. 5205-5214. DOI: 10.2147/IJN.S34288.
6. **Mirshafiee, V.** Impact of protein pre-coating on the protein corona composition and nanoparticle cellular uptake / V. Mirshafiee, R. Kim, S. Park et al. // Biomaterials. – 2016. – V. 75. – P. 295-304. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.10.019.
7. **Peng, Q.** Preformed albumin corona, a protective coating for nanoparticles based drug delivery system / Q. Peng, S. Zhang, Q. Yang et al. // Biomaterials. – 2013. – V. 34. – I. 33. – P. 8521-8530. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.07.102.
8. **Hornok, V.** Serum albumin nanoparticles: problems and prospects / V. Hornok // Polymers. – 2021. – V. 13. – I. 21. – Art. № 3759. – 11 p. DOI: 10.3390/polym13213759.
9. **Bychkova, A.V.** Study of protein coatings cross-linked via the free-radical mechanism on magnetic nanoparticles by the method of spectral and fluorescent probes / A.V. Bychkova, P.G. Pronkin, O.N. Sorokina et al. // Colloid Journal. – 2014. – V. 76. – I. 4. – P. 387-394. DOI: 10.1134/S1061933X14040036.
10. **Michaelis, K.** Covalent linkage of apolipoprotein e to albumin nanoparticles strongly enhances drug transport into the brain / K. Michaelis, M.M. Hoffmann, S. Dreis et al. // Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. – 2006. – V. 317. – I. 3. – P. 1246-1253. DOI: 10.1124/jpet.105.097139.
11. **Yang, R.** Preparation of folic acid-conjugated, doxorubicin-loaded, magnetic bovine serum albumin nanospheres and their antitumor effects in vitro and in vivo / R. Yang, Y. An, F. Miao et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2014. – V. 9. – P. 4231-4243. DOI: 10.2147/IJN.S67210.
12. **Spada, A.** The uniqueness of albumin as a carrier in nanodrug delivery / A. Spada, J. Emami, J.A. Tuszynski, A. Lavasanifar // Molecular Pharmaceutics. – 2021. – V. 18. – I. 5. – P. 1862-1894. DOI: 10.1021/acs.molpharmaceut.1c00046.
13. **Ostroushko, A.A.** The physicochemical properties and influence on living organisms of nanocluster polyoxomolybdates as prospective bioinspired substances (based on materials from the plenary lecture) / A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, K.V. Grzhegorzhevskii et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 301. – P. 110910-1-110910-12. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110910.
14. **Grzhegorzhevskii, K.** Association of Keplerate-type polyoxometalate {Mo72Fe30} with tetracycline: nature of binding sites and antimicrobial action / K. Grzhegorzhevskii, M. Tonkushina, P. Gushchin et al. // Inorganics. – 2022. – V. 11. – I. 1. – Art. № 9. – 12 p. DOI: 10.3390/inorganics11010009.
15. **Tonkushina, M.O.** The Electrostatic-Mediated Formation of a Coordination Complex: the Trapping and Release of an Antitumor Drug with an Anthracycline Core from $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-Based Ensembles / M.O. Tonkushina, K.V. Grzhegorzhevskii, A.A. Ermoshin et al. // ChemistrySelect. – 2022. – V. 7. – I. 45. – Art. № e202203684. – 8 p. DOI: 10.1002/slct.202203684.
16. **Soria-Carrera, H.** Polyoxometalate–peptide hybrid materials: from structure–property relationships to applications / H. Soria-Carrera, E. Atrián-Blasco, R. Martín-Rapún, S.G. Mitchell // Chemical Science. – 2023. – V. 14. – I. 1. – P. 10-28. DOI: 10.1039/D2SC05105B.
17. **Bijelic, A.** The use of polyoxometalates in protein crystallography – An attempt to widen a well-known bottleneck / A. Bijelic, A. Rompel // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – V. 299. – P. 22-38. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.03.018.
18. **Gil, A.** Computational modelling of the interactions between polyoxometalates and biological systems / A. Gil, J.J. Carbó // Frontiers in Chemistry. – 2022. – V. 10. – Art. № 876630. – 7 p. DOI: 10.3389/fchem.2022.876630.
19. **Тонкушина, М.О.** Деструкция полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ как транспортного агента в средах, моделирующих кровь, его стабилизация альбумином / М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, О.В. Русских и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885.
20. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
21. **Grzhegorzhevskii, K.V.** Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: A vibrational spectroscopy study / K.V. Grzhegorzhevskii, P.S. Zelenovskiy, O.V. Koryakova, A.A. Ostroushko // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – V. 489. – P. 287-300. DOI: 10.1016/j.ica.2019.01.016.

References:

1. Yetisgin A.A., Cetinel S., Zuvin M. et al. Therapeutic nanoparticles and their targeted delivery applications, *Molecules*, 2020, vol. 25, issue 9, art. no. 2193, 31 p. DOI: 10.3390/molecules25092193.

2. *Drug delivery systems:methods in molecular biology,* ed. by K. K. Jain. New York, Humana New York, 2020, XI, 316 p. DOI: 10.1007/978-1-4939-9798-5.
3. Korolev D., Postnov V., Aleksandrov I., Murin I. The combination of solid-state chemistry and medicinal chemistry as the basis for the synthesis of theranostics platforms, *Biomolecules*, 2021, vol. 11, issue 10, art. no. 1544, 22 p. DOI: 10.3390/biom11101544.
4. Baki A., Remmo A., Löwa N. et al. Albumin-coated single-core iron oxide nanoparticles for enhanced molecular magnetic imaging (MRI/MPI), *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, vol. 22, issue 12, art. no. 6235, 19 p. DOI: 10.3390/ijms22126235.
5. Kummitha C.M., Malamas A.S., Lu Z.-R. Albumin pre-coating enhances intracellular siRNA delivery of multifunctional amphiphile/siRNA nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine*, 2012, vol. 7, pp. 5205-5214. DOI: 10.2147/IJN.S34288.
6. Mirshafiee V., Kim R., Park S. et al. Impact of protein pre-coating on the protein corona composition and nanoparticle cellular uptake, *Biomaterials*, 2016, vol. 75, pp. 295-304. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.10.019.
7. Peng Q., Zhang S., Yang Q. et al. Preformed albumin corona, a protective coating for nanoparticles based drug delivery system, *Biomaterials*, 2013, vol. 34, issue 33, pp. 8521-8530. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.07.102.
8. Hornok V. Serum Albumin nanoparticles: problems and prospects, *Polymers*, 2021, vol. 13, issue 21, pp. 3759-3769. DOI: 10.3390/polym13213759.
9. Bychkova A.V., Pronkin P.G., Sorokina O.N. et al. Study of protein coatings cross-linked via the free-radical mechanism on magnetic nanoparticles by the method of spectral and fluorescent probes, *Colloid Journal*, 2014, vol. 76, issue 4, pp. 387-394. DOI: 10.1134/S1061933X14040036.
10. Michaelis K., Hoffmann M.M., Dreis S. et al. Covalent linkage of apolipoprotein e to albumin nanoparticles strongly enhances drug transport into the Brain, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 2006, vol. 317, issue 3, pp. 1246-1253. DOI: 10.1124/jpet.105.097139.
11. Yang R., An Y., Miao F. et al. Preparation of folic acid-conjugated, doxorubicin-loaded, magnetic bovine serum albumin nanospheres and their antitumor effects in vitro and in vivo, *International Journal of Nanomedicine*, 2014, vol. 9, pp. 4231-4243. DOI: 10.2147/IJN.S67210.
12. Spada A., Emami J., Tuszynski J.A., Lavasanifar A. The Uniqueness of Albumin as a Carrier in Nanodrug Delivery, *Molecular Pharmaceutics*, 2021, vol. 18, issue 5, pp. 1862-1894. DOI: 10.1021/acs.molpharmaceut.1c00046.
13. Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Grzhegorzhevskii K.V. et al. The physicochemical properties and influence on living organisms of nanocluster polyoxomolybdates as prospective bioinspired substances (based on materials from the plenary lecture), *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 301, pp. 110910-1-110910-12. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110910.
14. Grzhegorzhevskii K., Tonkushina M., Gushchin P. et al. Association of Keplerate-Type Polyoxometalate {Mo72Fe30} with Tetracycline: Nature of Binding Sites and Antimicrobial Action, *Inorganics*, 2022, vol. 11, issue 1, art. no 9, 12 p. DOI: 10.3390/inorganics11010009.
15. Tonkushina M.O., Grzhegorzhevskii K.V., Ermoshin A.A. et al. The Electrostatic-mediated formation of a coordination complex: the trapping and release of an antitumor drug with an anthracycline core from {$Mo_{72}Fe_{30}$}-based ensembles, *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, issue 45, art. no. e202203684, 8 p. DOI: 10.1002/slct.202203684.
16. Soria-Carrera H., Atrián-Blasco E., Martín-Rapún R., Mitchell S.G. Polyoxometalate–peptide hybrid materials: from structure–property relationships to applications, *Chemical Science*, 2023, vol. 14, issue 1, pp. 10-28. DOI: 10.1039/D2SC05105B.
17. Bijelic A., Rompel A. The use of polyoxometalates in protein crystallography – An attempt to widen a well-known bottleneck, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, vol. 299, pp. 22-38. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.03.018.
18. Gil A., Carbó J.J. Computational modelling of the interactions between polyoxometalates and biological systems, *Frontiers in Chemistry*, 2022, vol. 10, art. no. 876630, 7 p. DOI: 10.3389/fchem.2022.876630.
19. Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Russkikh O.V. et al. Destruktsiya polioksometallata {$Mo_{72}Fe_{30}$} kak transportnogo agenta v sredakh, modeliruyushchikh krov', ego stabilizatsiya al'buminom [Destruction of polyoxometalate {$Mo_{72}Fe_{30}$} as a transport agent in blood simulating media, its stabilization by albumin], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885. (In Russian).
20. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, issue 21, pp. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.

21. Grzhegorzhevskii K.V., Zelenovskiy P.S., Koryakova O.V., Ostroushko A.A. Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: A vibrational spectroscopy study, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, vol. 489, pp. 287-300. DOI: 10.1016/j.ica.2019.01.016.

Original paper

Formation of hybrid carriers based on albumin and polyoxometalate for targeted drug delivery

M.O. Tonkushina, I.D. Gagarin, B.T.M.A. Sharadgah, V.R. Gavrilyuk, K.A. Piunov, A.A. Ostroushko

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1025

Abstract: The use of proteins to create the targeted drug delivery systems is a promising approach in medicine and has many advantages. The formation of hybrid drug carriers based on proteins and polyoxometalates has a number of additional benefits. Polyoxometalates are able to bind both proteins and molecules of certain drugs to obtain water-soluble products without the use of toxic reagents and organic solvents. The regulation of the experimental conditions allows to control the size of the particles formed in solution. The gradual destruction of polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ at blood *pH* provides a *pH*-dependent mechanism for drug release from the carrier structure. In our research, we obtained bovine serum albumin associated with coordination complexes $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-doxorubicin and $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-tetracycline in aqueous solution. A decrease in the rate of the drug release in a phosphate buffer solution at *pH* 7.4 (blood *pH*) from the obtained materials compared to systems not containing albumin was observed. The data obtained in this study shed light on the formation patterns of multicomponent supramolecular systems, consisting of polyoxometalates, proteins, and drugs. The results indicate the possibility of creating hybrid carriers for targeted drug delivery based on polyoxometalates and albumin using non-covalent binding.

Keywords: $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, doxorubicin, tetracycline, albumin, targeted drug delivery, supramolecular systems.

Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., старший научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Гагарин Илья Дмитриевич – к.х.н., младший научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Шарадгах Бара Тахсин Мохаммад Анис – аспирант 2 года обучения кафедры медицинской биохимии и биофизики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Гаврилюк Виталий Романович – студент 4 курса департамент фундаментальной и прикладной физики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Пиунов Константин Андреевич – студент 4 курса департамент фундаментальной и прикладной физики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Senior Researcher, Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University.

Ilya D. Gagarin – Ph. D., Junior Researcher, Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University.

Barah T.M.A. Sharadgah – 2nd postgraduate student, Department of Medical Biochemistry and Biophysics, Ural Federal University

Vitaliy R. Gavrilyuk – 4th year student, Department of Fundamental and Applied Physics, Ural Federal University

Konstantin A. Piunov – 4th year student of the Department of Fundamental and Applied Physics, Ural Federal University

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Head of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics Ural Federal University

Поступила в редакцию/received: 29.08.2024; после рецензирования/revised: 27.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 544.478.01 *Оригинальная статья*

Твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) со структурой K_2NiF_4

Т.И. Чупахина, А.М. Упорова, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, Ю.А. Деева, И.В. Бакланова, М.Ю. Янченко

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
nastyauporova99@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1035

Аннотация: По прекурсорной технологии получены твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) со структурой Раддлесдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, n = 1, структурный тип K_2NiF_4). В качестве прекурсоров использованы синтезированные по оригинальной методике формиатные комплексы соответствующих металлов. Продуктами термолиза полученных комплексов с органическим лигандом являются изоструктурные однофазные образцы, которые кристаллизуются в виде агломератов со средним размером 1 мкм. Методом энерго-дисперсионной спектроскопии установлено равномерное распределение в агломератах катионов Sr^{2+}, Ti^{4+}и Mn^{4+}. Согласно электронному парамагнитному резонансу и оптической спектроскопии марганец в титан-кислородных полиэдрах $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ находится преимущественно в степени окисления 4^+. Увеличение концентрации марганца в составе твердых растворах эффективно сужает ширину запрещенной зоны титаната стронция с 3,5 эВ до 2,5 эВ для $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$. Анализ каталитических свойств $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ осуществляли в реакции окисления гидрохинона при облучении его водных растворов в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах. В описанных условиях все фотокатализаторы показали высокую скорость фотоокисления. Установлено, что фотокаталитическая активность $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в 3-х последовательных циклах фотоокисления при ультрафиолетовом стимулировании превосходит коммерческий катализатор Degussa P25 в 4 раза.

Ключевые слова: слоистые широкозонные полупроводники, перовскит, титанат стронция, формиатный синтез, фотокатализ, вольтамперометрия, электронная микроскопия;

1. Введение

Титанаты стронция относятся к классу широкозонных полупроводников и находят практическое приложение в различных областях электронной техники, таких как электрооптические устройства, многослойные конденсаторы, термисторы и фотокатализаторы [1-4]. Титанат стронция Sr_2TiO_4 является ярким представителем слоистых перовскитов со структурой Раддлесдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, n = 1, структурный тип K_2NiF_4). Он обладает высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь. Известно, что титанаты стронция являются также структурными аналогами TiO_2 в анатазной фазе и имеют сопоставимые значения ширины запрещенной зоны (более 3 эВ) [5]. Поэтому соединения на основе Sr_2TiO_4

© Т.И. Чупахина, А.М. Упорова, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, Ю.А. Деева, И.В. Бакланова, М.Ю. Янченко, 2024

могут рассматриваться как альтернатива коммерческим катализаторам окисления на основе TiO_2 (например, Degussa P25). Главным недостатком кристаллического Sr_2TiO_4, как и TiO_2, является его фотоактивность только в УФ световом диапазоне. Основными способами расширения спектрального рабочего диапазона титанатов стронция является легирование его d-металлами в позиции B и увеличением площади рабочей поверхности [6, 7]. Процедура допирования переходными элементами, например, Mn приводит к расширению светопоглощения титанатов стронция за счет эффективного уменьшения ширины запрещенной зоны [8]. Из анализа современной литературы нами не обнаружено сведений о синтезе и свойствах марганецсодержащих слоистых перовскитов на основе Sr_2TiO_4.

Таким образом, представляется актуальным синтезировать и исследовать твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \le x \le 0{,}1$). Для синтеза твердых растворов обычно используется технология пиролиза солевых композитов (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, СВС). СВС способ существенно понижает температуру синтеза и позволяет получить материалы в высокодисперсном состоянии [4]. Недостатком СВС метода является неконтролируемая температура начала воспламенения солевого композита, что является препятствием при получении Sr_2TiO_4, допированного малыми количествами Mn. Комплексное решение задачи получения $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \le x \le 0{,}1$) с контролируемой температурой синтеза и размером агрегатов представляется в использовании прекурсорного метода синтеза.

В данной работе сложный оксид $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (структурный тип K_2NiF_4) получен термолизом синтезированных по оригинальной методике комплексных солей стронция и марганца с формиатным лигандом.

2. Экспериментальна часть

Исходными реагентами для синтеза сложных формиатов выбраны нитраты соответствующих металлов $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), муравьиная кислота H_2CO_2 (х.ч.) и тетрабутоксититан $(i-OC(CH_3)_2)_4$ ($\rho =$ 0,963 г/см^3). Предварительно были синтезированы формиаты стронция/марганца прямым взаимодействием муравьиной кислоты с кристаллическим нитратом стронция по реакциям:

$$Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 4HCOOH \rightarrow Sr(HCOO)_2 + 2NO_2 + 2CO_2 + 4H_2O \quad (1)$$

$$Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 4HCOOH \rightarrow Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + 2NO_2 + 2CO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

Синтез $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ проводили в сольвотермальных условиях с использованием, синтезированных ранее $Sr(HCOO)_2$ и $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

Стехиометрические смеси формиатов стронция и марганца растворяли в десятикратном избытке 85% концентрированной муравьиной кислоты без нагревания. К полученной смеси при постоянном перемешивании добавляли стехиометрические количества тетрабутоксититана. Образующуюся суспензию упаривали до сухого остатка при 25-40°С. Полученные прекурсоры отжигали при 950°С в течение 8 часов для удаления органической составляющей. При этом наблюдали изменение цвета прекурсоров с белого до оттенков коричневого. Следующим этапом синтеза был отжиг при 1050°С в течение 24 часов для завершения процесса фазообразования.

Структурные характеристики полученных соединений изучали рентгеновской порошковой дифракцией (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu, Япония) с использованием $CuK\alpha$-излучения в диапазоне 2θ от 5° до 80° с шагом 0,03°. Морфологические особенности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega Compact с прибором EDS X-max Oxford Instruments. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 80 Infrared (Bruker, Германия) с использованием MVP-Pro ATR Accessory с алмазным кристаллом (Harrick, США) в интервале 4000-400 см. Съемка выполнена в диапазоне 220-1400 нм на спектрометре UV-3600 фирмы Shimadzu с использованием $BaSO_4$ в качестве стандарта.

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе ПУ-1. Скорость изменения потенциалов составляла 0,030 В/с. Применяли трехэлектродную схему измерений. В качестве индикаторного использовали стеклоуглеродный цилиндрический электрод с рабочей поверхностью 0,44 см^2, вспомогательный электрод и электрод сравнения - насыщенные хлоридсеребряные электроды марки ЭВЛ – 1М3. Регистрацию тока окисления гидрохинона проводили в дифференциальном режиме, аналитическим сигналом служил пик окисления гидрохинона при потенциале около 0,0 В.

Исходный раствор гидрохинона с концентрацией 0,01 М/л готовили растворением точной навески гидрохинона в воде еженедельно. Концентрация рабочего раствора гидрохинона составляла $4{,}0\cdot10^{-4}$ моль/дм^3. Рабочий раствор гидрохинона готовили непосредственно перед экспериментом: в мерные колбы вместимостью 25,0 см^3 помещали 1,0 см^3 исходного раствора гидрохинона с концентрацией $1\cdot10^{-2}$ моль/дм^3, 1,5 см^3 0,5 М раствора сульфата натрия и доводили до метки дистиллированной водой. Перед работой регистрировали градуировочный график в диапазоне концентраций гидрохинона 0,0 – $4{,}0\cdot10^{-4}$ моль/дм^3. Градуировочный график строили, измеряя высоту анодного пика окисления гидрохинона при 0 В.

В рабочий раствор гидрохинона помещали 50 мг катализатора, после чего раствор подвергали облучению лампой УФ-излучения (длина волны 253 нм) или лампой синего света (длина волны 440 нм). Концентрацию гидрохинона, изменяющуюся в ходе эксперимента, измеряли через 1-2 ч по величине пика гидрохинона при 0,0 В.

3. Обсуждение результатов

Рентгеновские дифракционные картины полученных твердых растворов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ во всей области гомогенности имеют профиль, характерный для оксидов A_2BO_4 (типа K_2NiF_4) со структурой Раддлесдена-Поппера ($n = 1$) (см. рис. 1).

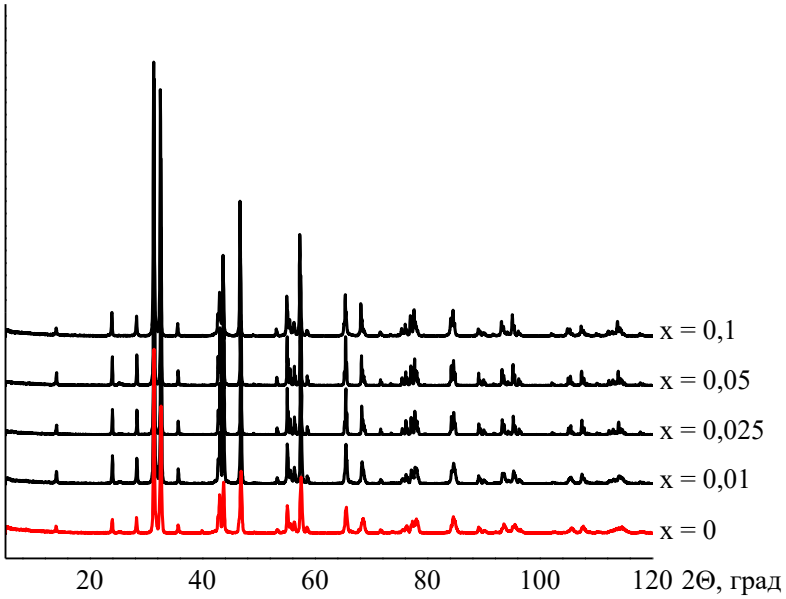


Рис. 1. Дифрактограммы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0$; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1).

Продукты термолиза формиатных комплексов представляют собой неструктурированные агломераты со средним размером 1 мкм. Результаты EDX-исследования подтверждают химический состав соединения. Равномерное распределение элементов в агломератах подтверждено EDX-картированием (см. рис. 2).

Получены UV-Vis-спектры образцов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ с различной концентрацией марганца (см. рис. 3). На спектрах допированного титаната стронция полоса вблизи 380 нм относится к переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$, а полоса при 527 нм связана с $d-d$ переходом иона Mn^{4+} в октаэдрическом окружении из основного состояния ${}^4_jA_{2g}$ в возбужденное ${}^4_jT_{2g}$. Из спектров следует, что с увеличением содержания марганца наблюдается красный сдвиг края полосы поглощения, т.е. ширина запрещенной зоны уменьшается. Край полосы поглощения определен методом Тауца:

$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, A – константа, не зависящая от частоты ν, E_g – ширина запрещенной зоны. Величина E_g определена экстраполяцией прямых участков полученных кривых по пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра. Для оценки величины E_g оптические спектры построены в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (см. рис. 4 б). Ширина запрещенной зоны для $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ имеет следующие значения: при x = 0-3,5 эВ, x = 0,01-2,8 эВ, x = 0,025-2,75 эВ, x = 0,05-2,7 эВ и x = 0,1-2,5 эВ. Существенное сужение запрещенной зоны титаната стронция при допировании марганцем является предпосылкой для использования полученных материалов в качестве катализаторов окисления [9, 10].

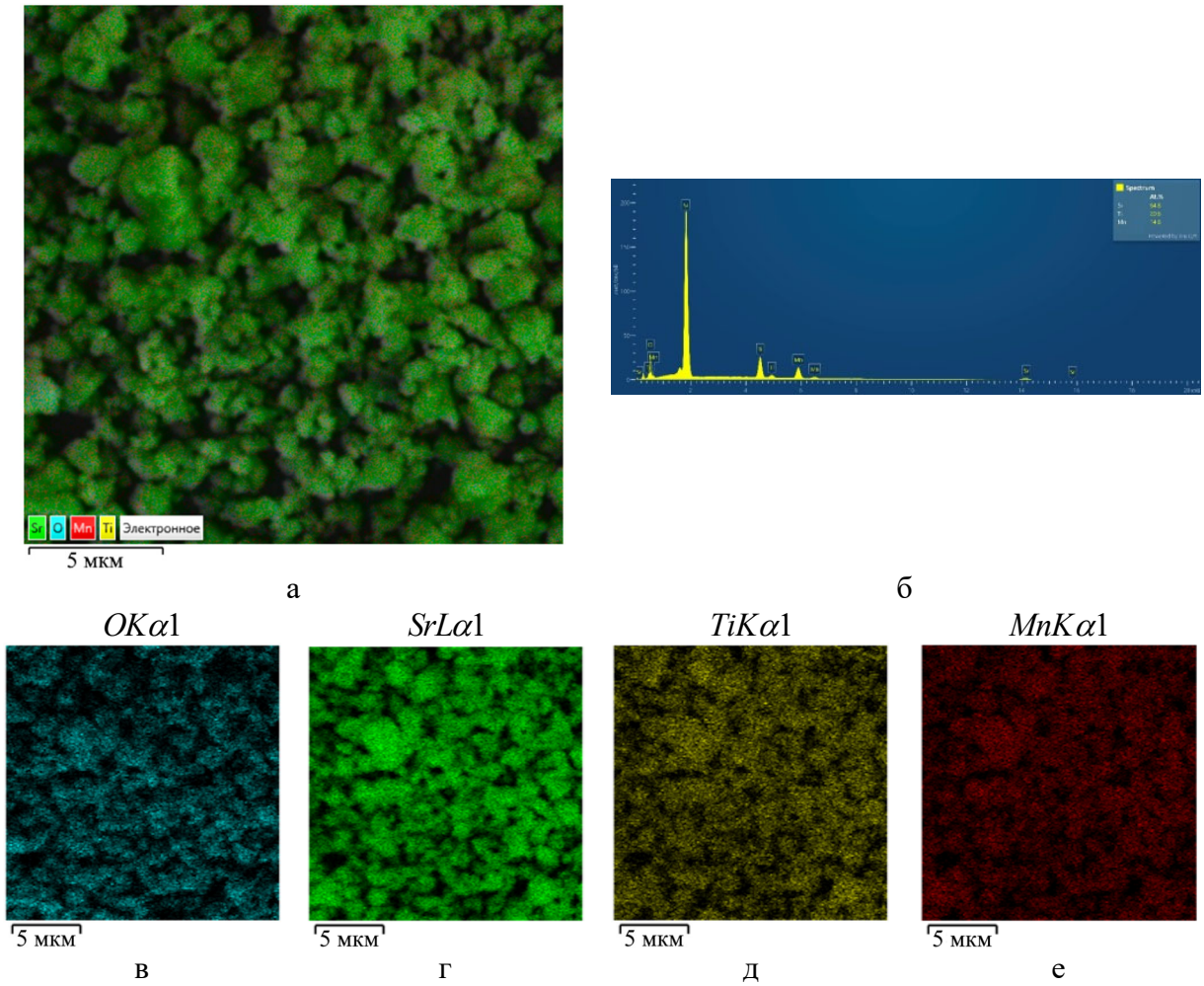


Рис. 2. Результаты EDX-исследования $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$: а – суммарная карта, б – спектр и распределение элементов (в – O, г – Sr, д – Ti, е – Mn).

Анализ фотокаталитической активности всех полученных образцов

$Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ осуществляли в реакции окисления гидрохинона (ГХ) при облучении его водных растворов в двух световых диапазонах. Длина волны $\lambda_{max} = 253$ нм соответствует ультрафиолетовому, $\lambda_{max} = 460$ нм – видимому свету. Было установлено, что образцы демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в обоих световых диапазонах (см. рис. 4).

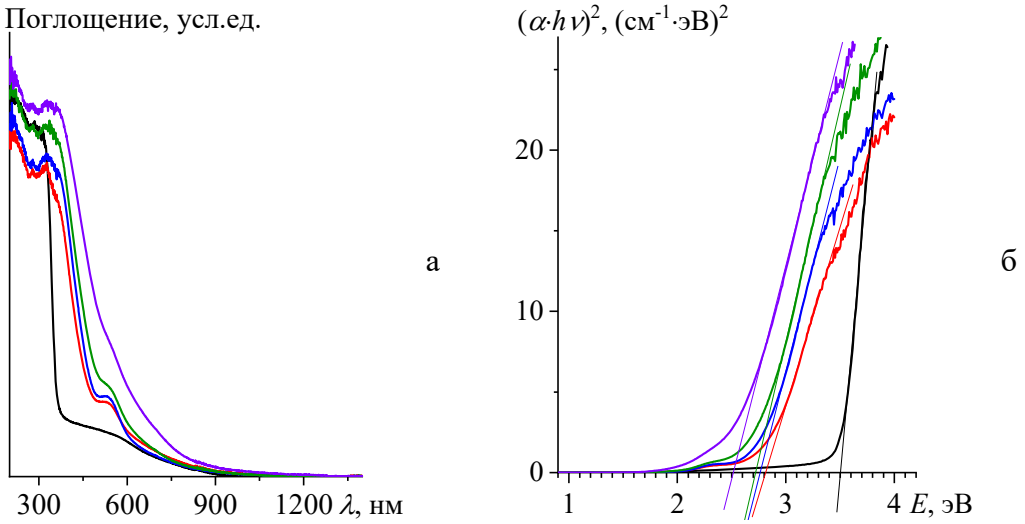


Рис. 3. UV-Vis спектры поглощения $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0 (черный); 0,01 (красный); 0,025 (синий); 0,05 (зеленый); 0,1 (фиолетовый)) (а) и оценка ширины запрещенной зоны E_g методом Тауца (б).

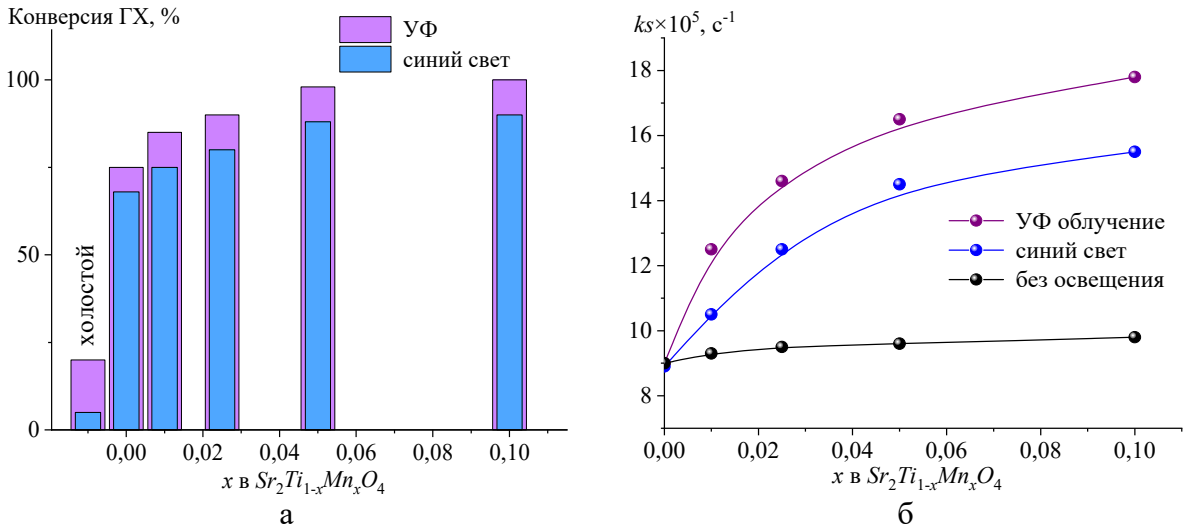


Рис. 4. UV-Vis спектры поглощения $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0$; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) (а) и оценка ширины запрещенной зоны E_g методом Tauc plot (б).

Стабильность работы катализаторов была проверена в трех последовательных циклах окисления в течение 6 часов (см. Таблицу 1). В таблице приведены значения констант скорости реакции окисления ГХ на

катализаторе $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$ под действием УФ- и видимого света. Основные кинетические параметры исследуемого образца сравнивались с коммерческим катализатором Degussa P25. Полученные данные показывают, что при УФ-стимуляции фотоэффективность катализатора $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$ превышает Degussa P25 в среднем в 4 раза.

Согласно экспериментально полученным результатам каталитические материалы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ показывают стабильные окислительные свойства в растворах гидрохинона в обоих световых диапазонах (см. рис. 4 б). Увеличение скорости фотоокисления и стабилизация фотокаталитических свойств образцов с увеличением времени работы фотокатализатора очевидно связана с активированием его рабочей поверхности в процессе первого цикла окисления. Поэтому для повышения эффективности катализатора перед использованием целесообразно предварительно вымачивать его в течение 3 часов в рабочем растворе ГХ.

Таблица 1. Значение констант скорости реакции фотоокисления ГХ (k_s) и периода полураспада ГХ (τ) в присутствии фотокатализаторов Degussa P25 и $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$.

Катализатор	λ_{max} = 253 нм				λ_{max} = 440-460 нм		
	$k_s \times 10^5$, с$^{-1}$ (n = 7, P = 0,95)*	$S \times 10^5$ **	ε, % ***	τ, ч	$k_s \times 10^5$, с$^{-1}$	$S \times 10^5$	τ, ч
ГХ холостой	1,34 ± 0,12	0,11	8,9	14,4	0,15	0,03	132
1 цикл	8,49 ± 2,41	5,20	6,7	2,9	7,18 ± 2,34	1,32	2,7
2 цикл	18,54 ± 1,52	1,15	5,1	1,0	15,9 ± 0,21	3,52	1,4
3 цикл	17,6 ± 1,40	5,21	6,8	1,3	15,9 ± 0,21	2,16	1,2
Degussa P25	4,37 ± 0,65	0,57	15,0	4,9	-	-	-

* – число выборок n при доверительном коэффициенте P, ** – стандартное отклонение, *** – относительная ошибка среднего значения k_s.

Согласно проведенным исследованиям фотоокислительная способность легированного титаната стронция $Sr_2Ti_{1-x}M_xO_4$ (M – Mn, Cu) в расширенном спектральном диапазоне намного превышает известные аналоги [4, 9-11]. Так твердые растворы $Ti_{1-x}Mn_xO_{2-x}$ (0,003≤x≤0,016) со сферической морфологией агрегатов 100% разлагают ГХ за 11 часов (τ = 5,5) при УФ стимуляции и за 12 часов (τ = 6) с 90% выходом в синем свете. Использование твердых растворов замещения на основе Sr_2TiO_4 позволяет намного сократить время окисления ароматических соединений (см. Таблицу 1), что делает их перспективными объектами для фотокатализа в видимом световом диапазоне.

Механизм фотоокисления органических веществ на титанатах стронция обсуждался в ряде работ [9-12]. При световом воздействии на

частицы ZnO фотоиндуцированные электроны мигрируют в зону проводимости, а дырки остаются в валентной зоне. Примесные катионы (Mn) активно участвуют в разделении образовавшихся экситонных пар $\bar{e}/h^+$. Марганец в поверхностном слое, помимо этого, напрямую взаимодействует с кислородом, адсорбированным на поверхности $Sr_2Ti(Mn)O_4$ [10]. Другими вероятными местами захвата электронов/дырок являются заряженные кислородные вакансии (VO^+, VO^{2+}) в структуре титанатов стронция [13]. Как результат в зоне реакции образуются реактивные формы кислорода, такие как гидроксильные и супероксидные радикалы $\bullet HO$ и $\bullet O_2^-$. Эти чрезвычайно активные окислители участвуют в окислении ГХ.

Высокая фотоактивность исследованных твердых растворов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в отношении гидрохинона косвенно свидетельствует об образовании на его рабочей поверхности в первую очередь супероксидного радикала $\bullet O_2^-$. На практике для определения типа радикалов используется метод радикальных ловушек. Одним из наиболее эффективных поглотителей супероксидных радикалов является производное гидрохинона – бензохинон [14].

4. Заключение

Таким образом, термолизом на воздухе формиатных прекурсоров при 1050°C получены твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \le x \le 0{,}1$), кристаллизующиеся в структурном типе K_2NiF_4 (пространственная группа $I4/mmm$). Согласно данным оптической спектроскопии катионы марганца в соединении находится в степени окисления 4^+. Исследование каталитических свойств $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в растворах гидрохинона показало их фотоэффективность в УФ- и видимом световых диапазонах в течение 3 последовательных циклов фотоокисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-20123).

Библиографический список:

1. **Liu, B.** $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n=1, 2) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss / B. Liu, L. Li, X.Q. Liu, X.M. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – I. 2. – P. 496-500. DOI: 10.1111/jace.14591.

2. **Lu, L.W.** Efficient photocatalytic hydrogen production over solid solutions $Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \le x \le 0.5$) / L.W. Lu, M.L. Lv, D. Wang et al // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 200 – P. 412-419, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.07.035.

3. **Lu, L.W.** Photocatalytic hydrogen production over solid solutions between $BiFeO_3$ and $SrTiO_3$ / L.W. Lu, M.L. Lv, G. Liu, X.X. Xu // Applied Surface Science – 2017. – V. 391. – Part B. – P. 535-541 DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.160.

4. **Chupakhina, T.I.** Perovskite-like $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.5$) oxides with the K_2NiF_4-type

structure active in visible light range: new members of the photocatalyst family / T.I. Chupakhina, R.M. Eremina, O.I. Gyrdasova et al. // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2024. – V. 61. – I. 4. – P. 623-635 DOI: 10.1007/s43207-024-00382-0.
5. **Chen, X.** Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation / X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao // Chemical Reviews. – 2010. – V. 110. – I. 11. – P. 6503-6570. DOI: 10.1021/cr1001645.
6. **Pany, S.** Titanium-based mixed metal oxide nanocomposites for visible light-induced photocatalysis / S. Pany, A. Nashim, K. Parida // In book: Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis; ed. by M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn. Springer Series on Polymer and Composite Materials. – Cham: Springer, 2017. – P. 295-331 DOI: 10.1007/978-3-319-62446-4_10.
7. **Yu, J.** Fluorination over Cr doped layered perovskite Sr_2TiO_4 for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination / J. Yu, X. Xu // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – V. 51 – P. 30-38. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.03.025.
8. **Iriani, Y.** Co-precipitation synthesis and photocatalytic activity of Mn doped $SrTiO_3$ for the degradation of methylene blue wastewater / Y. Iriani, R. Afriani, D.K. Sandi, F. Nurosyid // Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy. – 2022. – V. 9. – I. 4. – P. 1039-1045. DOI: 10.5109/6625717.
9. **Baklanova, I.V.** Synthesis and optical and photocatalytic properties of manganese-doped titanium oxide with a three-dimensional architecture of particles / I.V. Baklanova, V.N. Krasil'nikov, O.I. Gyrdasova, L.Y. Buldakova // Mendeleev Communications – 2016. – V. 26. – I. 4. – P. 335-337. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.07.023.
10. **Гырдасова, О.И.** Сорбционная и фотокаталитическая активность $Zn_{1-x}Cu_xO$ (x = 0,05 и 0,15) к As(III) в щелочной среде / О.И. Гырдасова, Л.А. Пасечник, В.Н. Красильников, В.Т. Суриков, М.В. Кузнецов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 792-804. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.792.
11. **Patial, S.** Tunable photocatalytic activity of $SrTiO_3$ for water splitting: strategies and future scenario / S. Patial, V. Hasija, P. Raizada et al. // Journal of environmental chemical engineering. – 2020. – V. 8. – I. 3. – Art. № 012013. – 21 p. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103791.
12. **Thanh, T.D.** Influence of Mn doping on the crystal structure, and optical and magnetic properties of $SrTiO_3$ compounds / T.D. Thanh, T.L. Phan, L.M. Oanh et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – V. 50. – I. 6. – Art. no. 2502704. – 4 p. DOI: 10.1109/TMAG.2014.2304562.
13. **Tan, H.** Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of pervoskite $SrTiO_3$ / H. Tan, Z. Zhao, W.-b. Zhu et al. // ACS Applied Materials and Interfaces – 2014. – V. 6. – I. 21. – P. 19184-19190. DOI: 10.1021/am5051907.
14. **Fónagy, O.** 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. / O. Fónagy, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth // Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry – 2021 – V. 407 – Art. № 113057. – 31 p. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113057.

References:

1. Liu B., Li L., Liu X.Q., Chen X.M.. $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n=1, 2) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, issue 2, pp. 496-500. DOI: 10.1111/jace.14591.
2. Lu L.W., Lv M.L., Wang D. et al. Efficient photocatalytic hydrogen production over solid solutions $Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 \le x \le 0.5$), *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 200, pp. 412-419, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.07.035.
3. Lu L.W., Lv M.L., Liu G., Xu X.X. Photocatalytic hydrogen production over solid solutions between $BiFeO_3$ and $SrTiO_3$, *Applied Surface Science,* 2017, vol. 391, pp. 535-541 DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.160.
4. Chupakhina T.I., Eremina R.M., Gyrdasova O.I. et al Perovskite-like $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ (x = 0.2, 0.3, 0.5) oxides with the K_2NiF_4-type structure active in visible light range: new members of the photocatalyst family, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2024, vol. 61, issue 4, pp. 623-635 DOI: 10.1007/s43207-024-00382-0.
5. Chen X., Shen S., Guo L., Mao S.S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, issue 11, pp. 6503-6570. DOI: 10.1021/cr1001645.
6. Pany S., Nashim A., Parida K. Titanium-based mixed metal oxide nanocomposites for visible light-induced photocatalysis, *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photo*catalysis, ed. by M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn, Springer Series on Polymer and Composite Materials. Cham, Springer, 2017, pp. 295-331 DOI: 10.1007/978-3-319-62446-4_10.
7. Yu J., Xu X. Fluorination over Cr doped layered perovskite Sr_2TiO_4 for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination, *Journal of Energy Chemistry*, 2020, vol. 51, pp. 30-38 DOI:

10.1016/j.jechem.2020.03.025.
8. Iriani Y., Afriani R., Sandi D.K., Nurosyid F. Co-precipitation synthesis and photocatalytic activity of Mn doped $SrTiO_3$ for the degradation of methylene blue wastewater, *Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy*, 2022, vol. 9, issue 4, pp. 1039-1045. DOI: 10.5109/6625717.
9. Baklanova I.V., Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I. Buldakova, L.Y. Synthesis and optical and photocatalytic properties of manganese-doped titanium oxide with a three-dimensional architecture of particles. *Mendeleev Communications*, 2016, vol. 26, issue 4, pp. 335-337. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.07.023.
10. Gyrdasova O.I., Pasechnik L.A., Krasil'nikov V.N. et al. Sorbtsionnaya i fotokataliticheskaya aktivnost' $Zn_{1-x}Cu_xO$ (x = 0,05 i 0,15) k As(III) v shchelochnoj srede [Sorption and photocatalytic activity of $Zn_{1-x}Cu_xO$ (x = 0,05 and 0,15) to As(III) in an alkaline medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 792-804. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.792. (In Russian).
11. Patial S., Hasija V., Raizada P. et al. Tunable photocatalytic activity of $SrTiO_3$ for water splitting: strategies and future scenario. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, vol. 8, issue 3, art. no. 012013, 21 p. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103791.
12. Thanh T.D., Phan T.L., Oanh L.M. et al. Influence of Mn doping on the crystal structure, and optical and magnetic properties of $SrTiO_3$ compounds, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, vol. 50, issue 6, art. no. 2502704, 4 p. DOI: 10.1109/TMAG.2014.2304562.
13. Tan H., Zhao Z., Zhu W.-b. et al. Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of pervoskite $SrTiO_3$, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, vol. 6, issue 21, pp. 19184-19190. DOI: 10.1021/am5051907.
14. Fónagy O., Szabó-Bárdos E., Horváth O. 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2021, vol. 407, art. no. 113057, 31 p. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.113057.

Original paper

Solid $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) solutions with K_2NiF_4 structure

T.I. Chupakhina, A.M. Uporova, O.I. Gyrdasova, L.Y. Buldakova, Y.A. Deeva, I.V. Baklanova, M.Y. Yanchenko

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1035

Abstract: Solid of $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0; 0.01; 0.025; 0.05; 0.1) solutions with Raddlesden-Popper structure ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, n = 1, structural type K_2NiF_4) were obtained by a precursor technology. Formate complexes of the corresponding metals synthesized by an original method were used as precursors. The products of thermolysis of the obtained complexes with an organic ligand are isostructural single-phase samples, which crystallize as agglomerates with an average size of 1 μm. Using energy dispersive X-ray analysis, we established a uniform distribution in the agglomerates of Sr^{2+}, Ti^{4+} and Mn^{4+}. According to electron spin resonance and optical spectroscopy, manganese in titanium-oxygen polyhedra of $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ is predominantly in oxidation degree 4^+. Increasing the concentration of manganese in the solid solution composition effectively narrows the forbidden band width of strontium titanate from 3.5 eV to 2.5 eV for $Sr_2Ti_{0,9}Mn_{0,1}O_4$. The catalytic properties $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ were analyzed in the oxidation reaction of hydroquinone under irradiation of its aqueous solutions in the ultraviolet and visible spectral ranges. Under the described conditions, all photocatalysts showed a high rate of photooxidation. It was found that the photocatalytic activity of $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ in 3 consecutive cycles of photooxidation under infrared stimulation exceeds the commercial catalyst Degussa P25 by 4 times.

Keywords: layered wide-gap semiconductors. perovskite, strontium titanate, formate synthesis, photocatalysis, voltammetry. electron microscopy. electron microscopy.

Чупахина Татьяна Ивановна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Упорова Анастасия Михайловна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Гырдасова Ольга Ивановна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Булдакова Лариса Юрьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических

методов анализа ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Деева Юлия Андреевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Бакланова Инна Викторовна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Янченко Михаил Юрьевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Tatiana I. Chupakhina – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Anastasia M. Uporova – Ph. D. student, Junior Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Olga I. Gyrdashova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Larisa Yu. Buldakova – Ph. D., Senior Researcher Laboratory of Physicochemical Analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Yulia A. Deeva – Ph. D., Research Associate, Laboratory of Inorganic Synthesis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Inna V. Baklanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of quantum chemistry and spectroscopy, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Mikhail Yu. Yanchenko – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physicochemical Analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS.

Поступила в редакцию/received: 02.08.2024; после рецензирования/revised: 28.08.2024; принята/accepted 06.09.2024.

УДК 620.22−661.635.41−549.67; 539.4; 544.723 *Оригинальная статья*

Исследование физико-химических свойств композитов, полученных механохимическим синтезом наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов

А.Г. Широкова[1], С.А. Бибанаева[1], Е.А. Богданова[1,2], В.М. Скачков[1], О.В. Корякова[3]

[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]АО «Гиредмет»
111524. Россия, Москва, ул. Электродная. 2
[3]ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20
bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1046

Аннотация. В настоящей статье исследованы особенности синтеза и физико-химические свойства композиционного материала на основе осажденного гидроксиапатита и синтетических алюмосиликатных цеолитов. С использованием современных методов анализа аттестованы как полученный композиционный материал, так и индивидуальные компоненты, входящие в его состав. Синтез материала осуществляли путем смешения при одновременном измельчении в вибрационной мельнице синтетического цеолита и гидроксиапатит с последующим отжигом полученной смеси. Методом ИК-спектроскопии уточнены характеристики исходных алюмосиликатных цеолитов и гидроксиапатита, оценено их взаимодействие при механохимическом синтезе и последующей термической обработке полученных на их основе композитов. Рентгенофазовый анализ исходных синтетических цеолитов указывает на потерю адсорбированной и кристаллизационной воды и разложение до сложных алюмосиликатных оксидов кальция и натрия при температурной обработке при 1000°С. Так же было установлено, что, хотя осажденный гидроксиапатит является структурно нестабильным, а его фазовый состав зависит от температуры, поведение полученного на его основе композиционного материала значительно отличается при высокотемпературной обработке. Доказано, что термический отжиг полученного посредством механосинтеза композита при термообработке при 1000°С не приводит к химическому модифицированию структуры гидроксиапатита и образованию нового соединения за счет введения цеолита. Дифференциально-термический анализ показал увеличение стабильности композиционного материала относительно отдельных его составляющих. Морфология исходных материалов и подвергнутых термической обработке изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, показано изменение морфологии при спекании. Наряду с исследованием термической стабильности материалов, была проведена оценка линейной усадки образцов и их микротвердости. Проведенные комплексные исследования позволили рекомендовать композиты на основе осажденного гидроксиапатита, содержащие в своем составе 15 масс.% алюмосиликатных цеолитов в качестве перспективных для дальнейшего изучения материалов, обладающих наилучшими функциональными характеристиками, в том числе прочностными.

Ключевые слова: синтетический цеолит, гидроксиапатит, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, композиционный материал.

© А.Г. Широкова, С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, О.В. Корякова, 2024

1. Введение

В настоящее время основной задачей медицинского материаловедения является создание максимально качественных материалов для производства имплантатов, костных цементов, чернил для 3D-печати и т.д. [1-4], необходимых для лечения травм и костных заболеваний. Объем мирового рынка костных трансплантатов и заменителей в 2021 году оценивался в 2,91 млрд. долл. США, и по данным Grand View Research, Jnc, США с 2022 по 2030 годы будет продолжать расти при годовом темпе роста в 6,2%. Ежегодно в мире выполняется более 2 млн операций по пересадке костей, что является второй наиболее часто выполняемой процедурой после переливания крови.

Кость представляет собой пористый гетерогенный материал, состоящий из 5 масс.% воды, 70 масс.% минеральных фаз, основным компонентом которых является гидроксиапатит (ГАП) и 25 масс.% органических фаз, состоящих примерно на 90% из коллагена I типа. Основываясь на вышеприведенном составе, чаще всего разработчики ортопедических материалов останавливают свой выбор в качестве минеральной составляющей на таких фосфатах как ГАП и β-трикальцийфосфат (β-ТКФ). Оба фосфата биосовместимы, биоактивны, проявляют остеоиндукцию и остеокондукцию, но первый наиболее стабилен в кристаллической фазе.

В качестве одного из компонентов композита авторами был выбран наноразмерный ГАП (н-ГАП) [5], отличающийся от микрокристаллического аналога лучшей биологической активностью за счет высокой удельной площади поверхности и повышенной растворимости. Эти качества н-ГАП приводят к увеличению концентрации ионов в ткани, тем самым стимулируя образование новой костной ткани. По литературным данным известно, что н-ГАП проявляет противомикробную и антипаразитную активность, поскольку размер его частиц позволяет нарушать их метаболизм [6].

Однако, как нано-, так и микроразмерный ГАП не обладает достаточной механической прочностью, необходимой для костезамещающих материалов. С целью повышения механической прочности часто используют легирующие элементы, такие как ионы металлов (Li, Ba, Zr, Nb и т.д.), графен и его производные, наноматериалы (частицы, волокна, трубки), органические соединения (целлюлоза, каррагинан, эластин, альгинат), а также биостекла [7-11]. Ранее нами было исследовано влияние упрочняющих добавок металлов и оксидов металлов на физико-химические характеристики ГАП [12-16]. В направлении дальнейшего изучения возможности упрочнения ГАП, полученного осаждением из растворов, авторами были проведены работы

по получению композитов на основе ГАП и алюмосиликатных цеолитов [17]. Использование синтетических и природных цеолитов представляет большой интерес, поскольку они являются эффективным сырьем для биотехнологического производства и находят широкое применение в медицине. В частности, в человеческом организме они осуществляют обеспечение клеток кислородом, тем самым стимулируя остеогенез и пролиферацию костных клеток, ингибируя резорбцию кости [18].

Согласно литературным данным, получение материалов на основе гидроксиапатита и цеолитов и изучение их свойств является перспективным направлением исследований для дальнейшего внедрения полученных биоматериалов в медицинскую практику [19-21]. Для получения композитов на основе гидроксиапатита и цеолитов в основном используются трудоемкие методы синтеза, которые включают совместное осаждение, микроволновую или автоклавную обработку и т.д.

Известно, что имплантируемый материал на основе цеолита выделяет растворимый диоксид кремния и ионы кальция, которые стимулируют клетки остеобластов человека. Используемые в настоящей работе алюмосиликатные цеолиты были получены нами из растворов глиноземного производства [22], который по своим характеристикам (размер частиц, однородность состава и др.) значительно отличается от природного цеолита.

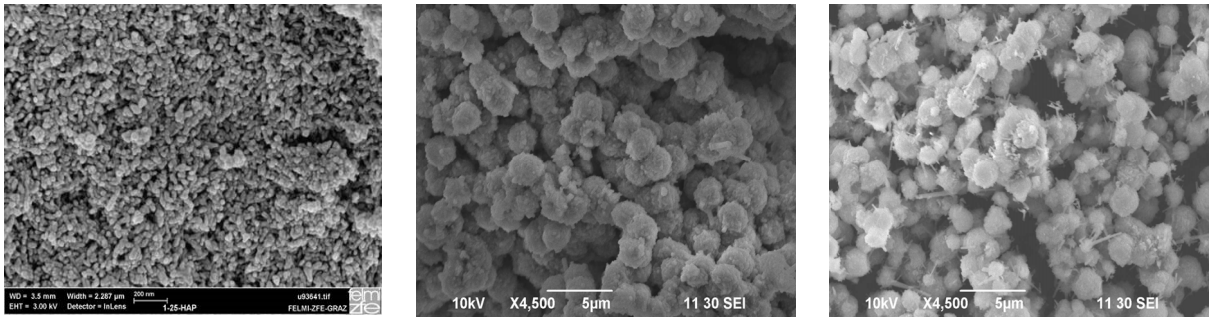
Целью данной работы является изучение взаимодействия н-НАР и синтетических цеолитов в процессе получения композита физико-химическими методами, и проведена оценка их свойств для дальнейшего правильного подбора технологических условий синтеза материала с заданными биологическими и физическими характеристиками.

2. Материалы и методы

Для синтеза композита был использован н-ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности S_{red} – 98,8 м^2/г; плотность ρ – 2,93 г/см^3; средний диаметр частиц $d_{calc} \sim 20$ нм; см. рис. 1 а), полученный осаждением из раствора [5]. Синтетические цеолиты состава I (см. рис. 1 б) представляют собой белый порошок гидроалюмосиликатов натрия и кальция с размером частиц не более 2 мкм – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}1SiO_2 \cdot H_2O$, $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$. Состав II (см. рис. 1 в) также представляет собой белый порошок гидроалюмосиликатов натрия и кальция с размером частиц не более 1 мкм – $Na_6(AlSiO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_3Al_2SiO_4(OH)_8$ [17].

Получение образцов композитов проводили механохимическим

методом при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов (содержание цеолитов в составе образца 10-20 масс.%) в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) в течение 24 часов с последующим прессованием таблеток при комнатной температуре в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200-1000°С с шагом 200°С, скорость нагрева составляла 10°С/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Для аттестации исходных компонентов и полученных композитов использовали следующие методы анализа: дифференциально-термический анализ (ДТА) на Thermoscan-2 (ООО «Аналитприбор»), массы исследуемых образцов в среднем 0,45 г, в качестве эталона брали оксид алюминия, прокаленный при 1000°С в течение 24 часов [24]; рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03, время 2 с), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [25]; сканирующая электронная микроскопия на микроскопе JSM–6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ); ИК-спектроскопия на спектрометре Spectrum Two фирмы Percin Elmer с автоматической приставкой DRA (DifusionReflekten Acsesory) в Центре коллективного пользования на базе ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»; прочностные характеристики оценивали с помощью микротвердомера ПМТ-3М (нагрузка 0,98 Н (100 г), время нагружения 10 с).



а б в

Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемых образцов: а – гидроксиапатит, полученный осаждением из раствора [23]; б – цеолит состава I, в – цеолит состава II.

3. Результаты и обсуждение

Для уточнения характеристик исходных алюмосиликатных цеолитов и ГАП, оценке их взаимодействия при механохимической обработке и

последующем синтезе полученных на их основе композитов были сняты ИК-спектры (см. рис. 2).

Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в спектрах цеолитов составов I и II валентные колебания $Si-O$ связей проявляются в виде широкой интенсивной полосы с максимумом 960-970 см$^{-1}$ $Al-O$, на краю которой наблюдается более слабая полоса 1113 см$^{-1}$ и уступ при 1033 см$^{-1}$. Низкая частота основной полосы, вероятно, свидетельствует, что в исследуемых цеолитах имеются связи $Si-O-Al$, а более высокие частоты, по-видимому, относятся к связям $Si-O-Si$. Валентные колебания связей $Al-O$ проявляются при 683, 622 см$^{-1}$, хотя обычно для этих связей характерны более высокие значения (700-900 см$^{-1}$). Понижение частоты, возможно, также связано с наличием $Si-O-Al$ группировок. В спектре цеолита II имеется слабая полоса 763 см$^{-1}$, которая может быть отнесена к валентным колебания связей $Al-O-Al$. Полосы вблизи 500 см$^{-1}$ и ниже являются следствием деформационных колебаний связей в тетраэдрах. Валентные колебания структурной и сорбированной воды проявляются в виде континиумного поглощения в области 2500-3700 см$^{-1}$, на фоне которого проявляются полосы структурных гидроксильных групп, образованных протоном и атомами кислорода каркаса цеолита в результате гидролиза катионозамещенных форм (3667 и 3579 см$^{-1}$ – у цеолита состава I; 3670, 3597, 3690 см$^{-1}$ – у цеолита состава II). Деформационные колебания воды проявляются в виде узкой слабой полосы при 1633 и 1631 см$^{-1}$ у цеолитов составов I и II соответственно. Полосы поглощения в области 1300-1500 см$^{-1}$ свидетельствуют о присутствии в образцах карбонатных групп, образующихся за счет сорбции атмосферного углекислого газа и паров воды в процессе синтеза цеолитов.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что при отжиге ГАП при 1000°С полоса валентных колебаний δPO_4 гидроксиапатита уширяется и смещается в высокочастотную область на 20 см$^{-1}$ (1026 до 1046 см$^{-1}$), а в области деформационных колебаний δPO_4 вместо дублета появляется триплет (603, 571, 555 см$^{-1}$). Исчезают полосы сорбированных на поверхности карбонатных групп и воды, присутствие которых характерно для ГАП, полученного осаждением из растворов [26-29]. Гидроксильные группы проявляются в виде слабой полосы 3571 см$^{-1}$.

Механохимическая обработка исходных компонентов с целью получения композита (содержание цеолита 10-20 масс. %) при комнатной температуре приводит к уширению полосы δPO_4, вероятно, за счет наложения полосы цеолита. В низкочастотной области проявляется слабая раздвоенная полоса связи $Al-O$ (684, 690 см$^{-1}$). Заметно изменяется поглощение карбонатных групп: происходит сужение полос 1419-1486 см$^{-1}$

до 1426-1461 см$^{-1}$, появляется полоса 1565 см$^{-1}$. После отжига композитов при 1000°С последние исчезают, так же как полосы поглощения воды и гидроксильной группы ГАП. Максимум поглощения δPO_4 смещается до 1040 см$^{-1}$. Полосы связи $Al-O$ проявляются четко, но при более высоких частотах 720 см$^{-1}$ (цеолит состава I) и 690 см$^{-1}$ (цеолит состава II).

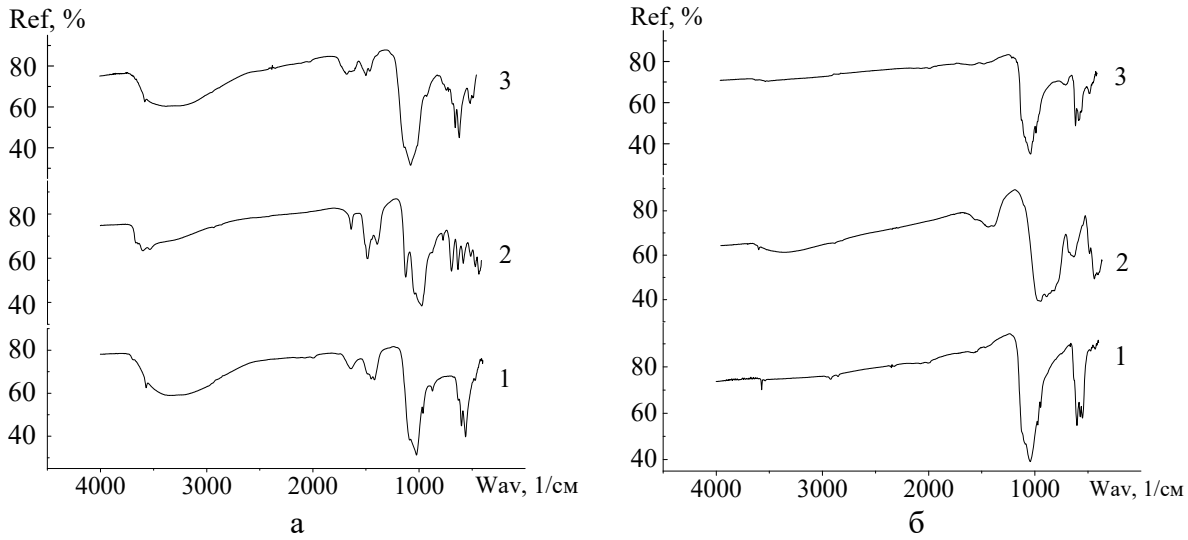


Рис. 2. ИК-спектры исследуемых образцов (снизу вверх) 1 – ГАП; 2 – цеолит С; 3 – композиция ГАП-цеолит С. Здесь а – 25°С, б – 1000°С. Обозначения: Wav – волновое число, Ref – коэффициент отражения.

Изменения, происходящие в процессе получения композиционных материалов на основе гидроксиапатита и алюмосиликатных цеолитов, были также изучены посредством дифференциально-термического анализа. Результаты ДТА синтетического цеолита (см. рис. 3а) при нагреве до 600°С показал два значимых эндотермических эффекта. В температурном диапазоне 60-210°С происходит потеря сорбционной воды, при этом тепловой эффект составил 12 Дж/г, а потеря массы ~15,9% от изначальной. Второй эндоэффект, связанный с необратимой перестройкой структур синтетического цеолита, протекал при температурах 350-480°С с поглощением тепла 61,4 Дж/г.

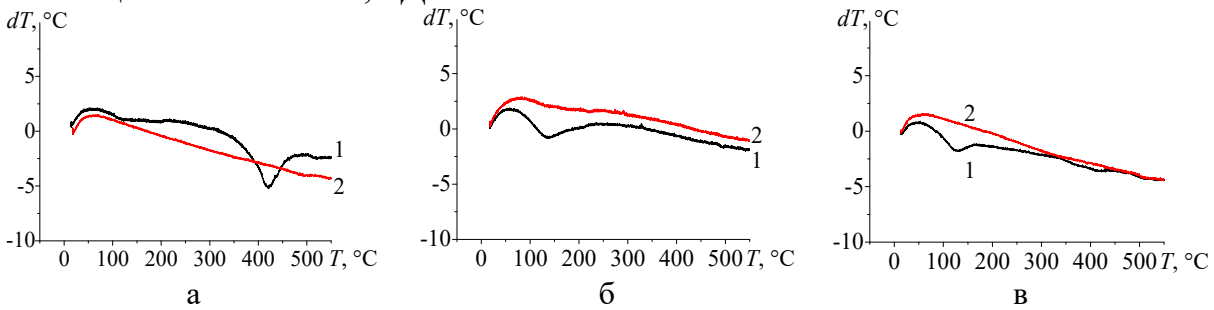
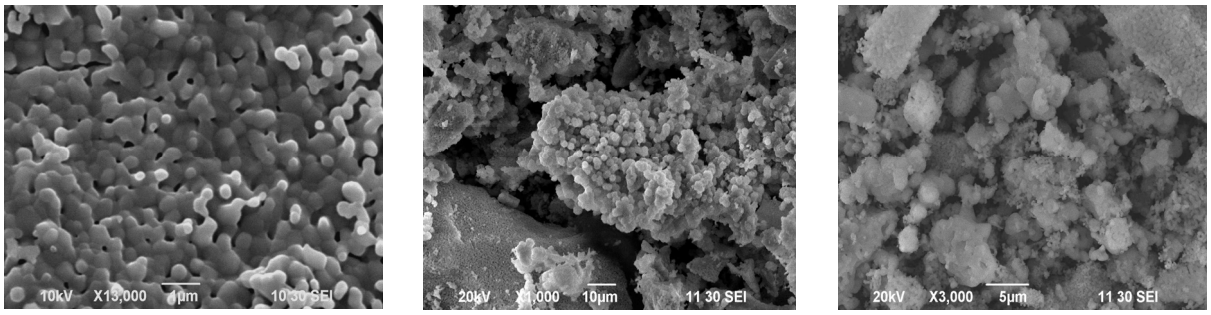


Рис. 3. Результаты ДТА исследуемых образцов: а – цеолит; б – ГАП; в – смесь ГАП–15 масс.% цеолит (линия 1 – первичный нагрев, линия 2 – повторный нагрев; скорость нагрева 5°/мин).

ДТА высушенного на воздухе н-ГАП при нагреве до 600°С (см. рис. 3 б) указывает на один значимый эндотермический эффект, обусловленный потерей воды, протекающий в температурном диапазоне 60-240°С, составил 46 Дж/г, при этом потеря массы составляет ~9,4% от исходной. ДТА смеси высушенного на воздухе н-ГАП с введенным цеолита (15 масс. %) при нагреве до 600°С (см. рис. 3 в) обнаруживает два эндотермических эффекта: в температурном диапазоне 50-160°С, составил 16,6 Дж/г обусловленный потерей воды, а второй эндоэффект протекал в температурном диапазоне 340-440°С, составил 5,6 Дж/г связанный с необратимой перестройкой структур синтетического цеолита, при этом потеря массы ~7,7% от исходной.

Следует отметить, что согласно результатам оценки линейной усадки и убыли массы исследуемых образцов [17], присутствие добавок синтетических цеолитов (10-20 масс.%) в составе композита не оказывает существенного влияния на протекание процессов спекания и уплотнения материала композитов на основе ГАП. Линейная усадка как исходных образцов, так и полученных композиционных материалов вне зависимости от количества вводимой добавки составляет ~7-9% [17].

Убыль массы синтетических цеолитов составов I и II в процессе отжига до 1000°С, обусловленная в большей степени потерей воды, составляет ~17%, в то время как потеря массы осажденного ГАП ~9,5%. При совместном присутствии в составе композитов температурное поведение материалов меняется, происходит термическая стабилизация композитов, убыль массы образцов составляет менее 9% [17].



а б в

Рис. 4. Морфология исследуемых образцов, отожженных при 1000°С: а – гидроксиапатит, полученный осаждением из раствора [23]; б – композит ГАП−15 масс.% цеолит (состав I), в – композит ГАП−15 масс.% цеолит (состав II).

На СЭМ-изображениях отожженных при 1000°С композитов (см. рис. 4 б, в) идентифицируются агломерированные частицы ГАП, морфологическими особенностями которого являются ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры, наличие канальных пор (см. рис. 4а), свидетельствующих

о прохождении процессов жидкофазного спекания, и характерные для цеолитов сферические частицы размером 1-2 мкм.

Анализ данных РФА свидетельствует о том, что термический отжиг, полученного посредством механосинтеза композита при 1000°С не приводит к химическому модифицированию структуры ГАП и образованию нового соединения за счет введения допирующего компонента. РФА исходных синтетических цеолитов составов I и II указывает на потерю адсорбированной и кристаллизационной воды и разложение до сложных алюмосиликатных оксидов кальция и натрия при температурной обработке до 1000°С.

Осажденный ГАП [5] является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. Проведенные ранее исследования показали, что при 800°С начинается частичное разложение с образованием β – ТКФ. При температуре 1000°С происходит дальнейшее разложение и наряду с β-модификацией образуется незначительное количество фазы α – ТКФ. Последующая термическая обработка образца приведет к переходу β – ТКФ в высокотемпературную α – модификацию (при температуре выше 1120°С) [16, 23, 30].

Температурное поведение композиционного материала на основе ГАП и алюмосиликатных цеолитов отличается от поведения исходных компонентов. При обжиге композиционного материала ГАП−цеолит разложение компонентов, вызванное потерей адсорбированной воды и OH^--групп, происходит не полностью. Цеолиты в составе композита не разлагаются до оксидов, частично сохраняя структурную воду и гидроксогруппы, что подтверждается результатами ДТА (см. рис. 3) и ИК-спектроскопии (см. рис. 2). При обжиге композиционного материала так же не происходит характерного для индивидуального осажденного ГАП полного разложения на ТКФ (содержание фазы ТКФ составляет ~10-20% в зависимости от состава композита), что положительно скажется на биоактивности материала. Таким образом, совместное присутствие ГАП и цеолитов в составе образца позволяет термически стабилизировать материал при высокотемпературной обработке, что, вероятно, связано с происходящим в системе взаимодействием, изучение природы которого представляет интерес для дальнейшего исследования.

Кроме того, совместное присутствие ГАП и алюмосиликатных цеолитов положительно сказывается не только на термической стабильности материала, но и на его функциональных свойствах. Проведенные исследования по оценке прочностных характеристик материала [17] показали, что исходные компоненты (ГАП и цеолиты) обладают низкой твердостью, их совместное присутствие в составе композита позволяет существенно увеличить твердость материала (см.

Таблицу 1). В этой связи перспективными для дальнейшего исследования материалами, обладающими наилучшими прочностными характеристиками, являются композиты, содержащие в своем составе 15 масс.% цеолитов.

Таблица 1. Микротвердость композитов на основе ГАП после отжига при 1000°С [17].

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (*HV*), МПа
ГАП	183
Цеолит состава I	66
Цеолит состава II	99
Композит ГАП−10 масс.% цеолит (состав I)	204
Композит ГАП−10 масс.% цеолит (состав II)	214
Композит ГАП−15 масс.% цеолит (состав I)	246
Композит ГАП−15 масс.% цеолит (состав II)	269
Композит ГАП−20 масс.% цеолит (состав I)	120
Композит ГАП−20 масс.% цеолит (состав II)	214

4. Заключение

В ходе работы были определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, термическая устойчивость, линейная усадка, морфология и микротвердость. Исследование синтезированных образцов композитов данными физико-химическими методами свидетельствуют о конкретной динамике полученных результатов, которые в дальнейшем помогут определить технологические условия получения материалов с заданными свойствами. В последующей работе планируется установление более четкой корреляционной зависимости за счет вариации технологических параметров (соотношение реагентов, температура и т.д.), выявление природы взаимодействия между компонентами системы, положительно сказывающейся, согласно полученным результатам, на функциональных характеристиках материала.

Композиты данного состава являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью разработки на его основе как низкотемпературной, так и высокотемпературной (в зависимости от режима спекания) биокерамики.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН и ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Mantsopoulos, K.** Hydroxyapatite bone cement in the reconstruction of defects of the long process of the incus: Personal experience and literature review / K. Mantsopoulos, V. Thimsen, F. Wohlleben et al. // American Journal of Otolaryngology–Head and Neck Medicine and Surgery. – 2021. – V. 42. – I. 4. – Art. № 103002. – 4 p. DOI: 10.1016/j.amjoto.2021.103002.

2. **Kim, H-I.** A 3D calcium-deficient hydroxyapatite-based scaffold with gold nanoparticles effective against Micrococcus luteus as an artificial bone substitute / H-I. Kim, N. Raja, J. Kim et al. // Materials & Design.

– 2022. – V. 219. – Art. № 110793. – 10 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110793.
3. **Basirun, W.J.** Development of the third generation of bioceramics: Doping hydroxyapatite with s-, p-, d-, and f-blocks cations and their potential applications in bone regeneration and void filling / B. Nasiri-Tabrizi, W.J. Basirun, C.H. Yeong, W.M. Thein // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 5. – P. 7142-7179. DOI: 101610/j.ceramint.2022.12.117.
4. **Abere, D.V.** Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite (nHA) for bone regeneration: A mini review. / D.V. Abere, S.A. Ojo, G.M. Oyatogun et al. // Biomedical Engineering Advances. – 2022. – V. 4. – Art. № 100056, – 12 p. DOI: 10.1016/j.bea.2022.100056.
5. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
6. **Zhao, R.** Osteoporotic bone recovery by a bamboo-structured bioceramic with controlled release of hydroxyapatite nanoparticles / R. Zhao, T. Shang, B. Yuan et al. // Bioactive Materials. – 2022. – V. 17. – P. 379-393. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.007.
7. **Chandran, S.** Osseointegration of osteoporotic bone implants: Role of stem cells, silica and strontium - A concise review / S. Chandran, A. John // Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma. – 2019. – V. 10. – Suppl. 1. – P. 32-36. DOI: 10.1016/j.jcot.2018.08.003.
8. **Pena, P.** Effect of graphene on setting and mechanical behaviour of tricalcium phosphate bioactive cements / C. Baudín, T. Benet, P. Pena // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2019. – V. 89. – P. 33-47. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.09.002.
9. **Şimşek, B.** Investigation of self-healing ability of hydroxyapatite blended cement paste modified with graphene oxide and silver nanoparticles / B. Şimşek // Construction and Building Materials. – 2022. – V. 320. – I. 5. – Art. № 126250. – 11 p. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126250.
10. **Karimi, A.Z.** Glass ionomer cements with enhanced mechanical and remineralizing properties containing 45S5 bioglass-ceramic particles / A.Z. Karimi, E. Rezabeigi, R.A.L. Drew // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2019. – V. 97. – P. 396-405. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.05.033.
11. **Mabroum, Y.** Physicochemical, setting, rheological, and mechanical properties of a novel bio-composite. based on apatite cement, bioactive glass, and alginate hydrogel / Y. Mabroum, H. Noukrati, H. Ben youcef et al. // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – I. 17. – P. 23973-23983. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.106.
12. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с оксидами циркония и кремния / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655.
13. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
14. **Гиниятуллин, И.М.** Разработка композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита, упрочненного оксидами алюминия и циркония / И.М. Гиниятуллин, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571.
15. **Переверзев, Д.И.** Получение биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, допированного оксидом циркония и фторидом кальция/ Д.И. Переверзев, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697.
16. **Богданова, Е.А.** Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, В.М. Разгуляева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548.
17. **Бибанаева, С.А.** Синтез и исследование функциональных характеристик композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов / С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения нанокластеров и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.
18. **Bacakova, L.** Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review / L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka // Biomaterials Science. – 2018. – V. 6. – I. 5. – P. 974-989. – DOI: 10.1039/c8bm00028j.
19. **Iqbal, N.** Microwave synthesis, characterization, bioactivity and in vitro biocompatibility of zeolite-

hydroxyapatite (Zeo-HA) composite for bone tissue engineering applications / N. Iqbal, M.R.A. Kadir, N.H.B. Mahmood et al. // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – I. 10. – P. 16091-16097. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.038.
20. **Youssef, H.F.** Preparation and characterization of novel bio-composites based on functionalized zeolite and nano-hydroxyapatite for a potential application in bone treatment / H.F. Youssef, A.M. El-Kady, M.M. Ahmed, H.H. Abo-almaged // Journal of Porous Materials. – 2021. – V. 28. – I. 6. – P. 1979-1998. DOI: 10.1007/s10934-021-01142-9.
21. **Mohandesnezhad, S.** In vitro evaluation of Zeolite-nHA blended PCL/PLA nanofibers for dental tissue engineering / S. Mohandesnezhad, Y. Pilehvar-Soltanahmadi, E. Alizadeh et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 252. – Art. № 123152. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123152.
22. **Бибанаева, С.А.** Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747.
23. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
24. **Speyer, R.F.** Thermal analysis of materials / R.F. Speyer. – New York: Marcel Dekker Inc., 1994. – 285 p.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.06.2024).
26. **Prabakaran, K.** Development of calcium phosphate-based apatite from hen's eggshell / K. Prabakaran, A. Balamurugan, S. Rajeswari // Bulletin of Materials Science. – 2005. – V. 28 – I. 2. – P. 115-119. DOI: 10.1007/BF02704229.
27. **Annunziata, O.A.** Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nano-composites: preparation, characterization and applications / O.A. Annunziata, M.L. Martínez, A.R. Beltramone // Materials. – 2009. –V. 2. – I. 4. – P. 1508-1519. DOI: 10.3390/ma2041508.
28. **Gibson, I.R.** Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite / I.R. Gibson, W. Bonfield // Journal of Biomedical Materials Research. – 2001. –V. 59. – I. 4. – P. 697-707. DOI: 10.1002/jbm.10044.
29. **Balonis, M.** Phase relations in the calcium carbonate/ammonium phosphate system under aqueous conditions and 25°C / M. Balonis, X. Ma, I. Kakoulli // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – V. 103. – I. 6. – P. 3837-3850. DOI: 10.1111/jace.17047.
30. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.

References:

1. Mantsopoulos K., Thimsen V., Wohlleben F. et al. Hydroxyapatite bone cement in the reconstruction of defects of the long process of the incus: Personal experience and literature review, *American Journal of Otolaryngology–Head and Neck Medicine and Surgery,* 2021, vol. 42, issue 4, art. no. 103002, 4 p. DOI: 10.1016/j.amjoto.2021.103002.
2. Kim H-I., Raja N., Kim J. et al. A 3D calcium-deficient hydroxyapatite-based scaffold with gold nanoparticles effective against Micrococcus luteus as an artificial bone substitute, *Materials & Design*, 2022, vol. 219, art. no. 110793, 10 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110793.
3. Nasiri-Tabrizi B., Basirun W.J., Yeong C.H., Thein W.M. Development of the third generation of bioceramics: Doping hydroxyapatite with *s*-, *p*-, *d*-, and *f*-blocks cations and their potential applications in bone regeneration and void filling, *Ceramics International,* 2023, vol. 49, issue 5, pp. 7142-7179. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.117.
4. Abere D.V., Ojo S.A., Oyatogun G.M. et al. Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite (nHA) for bone regeneration: A mini review, *Biomedical Engineering Advances,* 2022, vol. 4, art. no. 100056*,* 12 p. DOI: 10.1016/j.bea.2022.100056.
5. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
6. Zhao R., Shang T., Yuan B., et al. Osteoporotic bone recovery by a bamboo-structured bioceramic with controlled release of hydroxyapatite nanoparticles, *Bioactive Materials*, 2022, vol, 17, pp. 379-393. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.007.
7. Chandran S., John, A. Osseointegration of osteoporotic bone implants: Role of stem cells, Silica and Strontium - A concise review, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma,* 2019, vol. 10, suppl. 1, pp. 32-36. DOI: 10.1016/j.jcot.2018.08.003.

8. Baud, C., Ben, T., Pena P. Effect of graphene on setting and mechanical behaviour of tricalcium phosphate bioactive cements, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019. vol. 89, pp. 33-47. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.09.002.
9. Şimşek B. Investigation of self-healing ability of hydroxyapatite blended cement paste modified with graphene oxide and silver nanoparticles, *Construction and Building Materials,* 2022, vol. 320, issue 5*,* art. no.126250*,* 11 p. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126250.
10. Karimi A.Z., Rezabeigi E., Drew,R.A.L. Glass ionomer cements with enhanced mechanical and remineralizing properties containing 45S5 bioglass-ceramic particles, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* 2019, vol. 97, pp. 396-405. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.05.033.
11. Mabroum Y., Noukrati H., Ben youcef H. et al. Physicochemical, setting, rheological, and mechanical properties of a novel bio-composite. based on apatite cement, bioactive glass, and alginate hydrogel, *Ceramics International,* 2021, vol. 47, issue 17, pp. 23973-23983. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.106.
12. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s oksidami cirkoniya i kremniya [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with zirconium and silicon oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655. (In Russian).
13. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian).
14. Giniyatullin I.M., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, uprochnennogo oksidami alyuminiya i tsirkoniya [Development of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite reinforced with aluminum and zirconium oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571. (In Russian).
15. Pereverzev D.I., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, dopirovannogo oksidom cirkoniya i ftoridom kal'ciya [Creating biocomposites based on nano-sized hydroxyapatite doped with zirconium oxide and calcium fluoride], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697. (In Russian).
16. Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Razgulyaeva V.M. Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).
17. Bibanaeva, S.A., Bogdanova, E.A., Skachkov, V.M. Sintez i issledovanie funktsionalnykh kharakteristik kompozicionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita i sinteticheskikh tseolitov [Synthesis and investigation of functional characteristics of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 913-923. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.
18. Bacakova L., Vandrovcova M., Kopova I., Jirka, I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review, *Biomaterials Science*, 2018, vol. 6*,* issue 5, pp. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
19. Iqbal N., Kadir M.R.A., Mahmood N.H.B. et al. Microwave synthesis, characterization, bioactivity and in vitro biocompatibility of zeolite-hydroxyapatite (Zeo-HA) composite for bone tissue engineering applications, *Ceramics International,* 2014, vol. 40, issue 10, pp. 16091-16097. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.038.
20. Youssef H.F., El-Kady A.M., Ahmed M.M., Abo-almaged H.H. Preparation and characterization of novel bio-composites based on functionalized zeolite and nano-hydroxyapatite for a potential application in bone treatment, *Journal of Porous Materials,* 2021, vol. 28, issue 6, pp. 1979-1998. DOI: 10.1007/s10934-021-01142-9.
21. Mohandesnezhad S., Pilehvar-Soltanahmadi Y., Alizadeh E. et al. In vitro evaluation of Zeolite-nHA blended PCL/PLA nanofibers for dental tissue engineering, *Materials Chemistry and Physics,* 2020, vol. 252, art. no. 123152, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123152.
22. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of

aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).
23. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
24. Speyer R.F. *Thermal analysis of materials*. New York, Marcel Dekker Inc., 1994, 285 p.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/ (accessed 15.06.2024).
26. Prabakaran K., Balamurugan A., Rajeswari S. Development of calcium phosphate-based apatite from hen's eggshell, *Bulletin of Materials Science,* 2005, vol. 28, issue 2, pp.115-119. DOI: 10.1007/BF02704229.
27. Annunziata O.A., Martínez M.L., Beltramone A.R. Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nano-composites: preparation, characterization and applications, *Materials*, 2009, vol. 2, issue 4, pp. 1508-1519. DOI: 10.3390/ma2041508.
28. Gibson I.R., Bonfield W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, *Journal of Biomedical Materials Research,* 2001. vol. 59, issue 4, pp. 697-707. DOI: 10.1002/jbm.10044.
29. Balonis M., Ma X. Kakoulli I. Phase relations in the calcium carbonate/ammonium phosphate system under aqueous conditions and 25°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, vol. 103, issue 6, pp. 3837-3850. DOI: 10.1111/jace.17047.
30. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).

Original paper

Study of the physico-chemical properties of composites obtained by mechanochemical synthesis of nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites

A.G. Shirokova[1], S.A. Bibanaeva[1], E.A. Bogdanova[1,2], V.M. Skachkov[1], O.V. Koryakova[3]
[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*
[2]*Giredmet, Moscow, Russia*
[3]*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1046

Abstract: In this article, the features of synthesis and physicochemical properties of a composite material based on precipitated hydroxyapatite and synthetic aluminosilicate zeolites are investigated. Using modern methods of analysis, both the obtained composite material and individual components included in its composition are certified. The material was synthesized by mixing with simultaneous grinding in a vibration mill of synthetic zeolite and hydroxyapatite, followed by annealing of the resulting mixture. The characteristics of the initial aluminosilicate zeolites and hydroxyapatite were clarified by infared spectroscopy, their interaction during mechanochemical synthesis and subsequent heat treatment of composites obtained on their basis was assessed. X-ray phase analysis of the initial synthetic zeolites indicates the loss of adsorbed and crystallization water and decomposition to complex aluminosilicate oxides of calcium and sodium during heat treatment at 1000 °C. It was also found that although precipitated hydroxyapatite is structurally unstable and its phase composition depends on temperature, the behavior of the composite material obtained on its basis differs significantly during high-temperature treatment. It was proven that thermal annealing of the composite obtained by mechanosynthesis during heat treatment at 1000 °C does not lead to chemical modification of the hydroxyapatite structure and the formation of a new compound due to the introduction of zeolite. Differential thermal analysis showed an increase in the stability of the composite material relative to its individual components. The morphology of the original materials and those subjected to heat treatment was studied using scanning electron microscopy; a change in morphology during sintering was shown. Along with the study of the thermal stability of the materials, an assessment of the linear shrinkage of the samples and their microhardness was carried out. The conducted comprehensive studies made it possible to recommend composites based on precipitated hydroxyapatite, containing 15 wt.% aluminosilicate zeolites in their composition, as promising materials for further study, possessing the best functional characteristics, including strength.

Keywords: synthetic zeolite, hydroxyapatite, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, composite material.

Широкова Алла Геннадьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет»
Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
Корякова Ольга Васильевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории спектральных методов исследования, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»

Alla G. Shirokova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC Giredmet
Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
Olga V. Koryakova – Ph. D., Researcher, Laboratory of Spectral Research Methods I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 24.07.2024; после рецензирования/revised: 22.08.2024; принята/accepted 27.08.2024.

УДК 621.382 Оригинальная статья

Газочувствительность нанокомпозитов WO_x/WS_2 при комнатной температуре и ультрафиолетовом облучении

З.В. Шомахов[1], С.С. Налимова[2], О.Д. Зырянова[2], В.М. Кондратьев[3,4], З.Х. Калажоков[1], К.Д. Буй[2], В.А. Мошников[2]

[1]*ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

[2]*ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»*

197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5 лит. Ф

[3]*ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»*

141701, Россия, Московская область, Долгопрудный, Институтский переулок, 9

[4]*ФГБУ ВО и Н «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова РАН»*

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, корпус 3, лит. А

sskarpova@list.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1060

Аннотация: В настоящее время полупроводниковые газовые сенсоры представляют интерес для различных областей применения, включая промышленность, медицину и экологический мониторинг. Одной из наиболее важных задач в сенсорике является уменьшение рабочей температуры устройств. В данной работе для решения этой задачи предложено использовать наноструктуры WO_x/WS_2, полученные гидротермальным методом. Исследование морфологии, структуры и состава разработанных наноструктур проводилось с помощью растровой электронной микроскопии, дифракции отраженных электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что наноструктуры образованы 1*D* и 2*D* нанообъектами со средней длиной 200 нм и представляют собой нанокомпозиты, состоящие из оксида вольфрама WO_x и дисульфида вольфрама WS_2. Проведено исследование сенсорных свойств при воздействии на образцы паров изопропанола, этанола и ацетона при комнатной температуре. Продемонстрировано обратимое изменение сопротивления при появлении в атмосфере указанных газов. Дополнительно воздействие ультрафиолетового облучения в процессе измерений приводит к увеличению величины отклика и быстродействия сенсорных слоев в случае взаимодействия с парами изопропанола и этанола.

Ключевые слова: газовые сенсоры, комнатная температура, наноструктуры, оксид вольфрама, дисульфид вольфрама, нанокомпозиты.

1. Введение

Полупроводниковые газовые сенсоры широко используются в горнодобывающей, металлургической, химической и топливной промышленности для определения токсичных, пожароопасных и легковоспламеняющихся газов, чтобы обеспечить безопасность персонала и производственного процесса. Кроме того, существует возможность применения газоаналитических приборов в медицине, мониторинге

© З.В. Шомахов, С.С. Налимова, О.Д. Зырянова, В.М. Кондратьев, З.Х. Калажоков, К.Д. Буй, В.А. Мошников, 2024

окружающей среды и пищевой промышленности [1, 2]. Полупроводниковые газовые датчики обладают высокой чувствительностью и селективностью, высокой скоростью срабатывания, стабильностью рабочих параметров [3, 4]. Преимуществами газовых сенсоров по сравнению с другими датчиками также является компактность и простота конструкции, механическая прочность и низкая себестоимость серийного производства, что определило их доступность и распространенность.

Полупроводниковые газовые сенсоры чаще всего изготавливают на основе оксидов металлов. Одним из их главных недостатков считается рабочая температура, превышающая 200°C [5, 6]. При этих температурах возможно протекание химических реакций, отвечающих за появление сенсорного отклика, а также десорбция продуктов реакции с поверхности полупроводника. Однако поддержание повышенной температуры приводит к высокой потребляемой мощности, усложнению конструкции, деградации характеристик вследствие изменения структуры слоя, а также потенциальной опасности при нахождении в атмосфере горючих и взрывоопасных газов.

К настоящему времени для создания сенсорных устройств, работающих при комнатной температуре с улучшенными характеристиками, были разработаны некоторые стратегии, включающие оптимизацию наноструктур [7], модификацию поверхности катализаторами [8], изготовление гибридных или композитных наноструктур [9-11] и использование ультрафиолетового (УФ) [12, 13] или видимого света [14]. Облучение поверхности газовых датчиков позволяет активировать химические реакции при более низких температурах вплоть до комнатной.

Оксид вольфрама WO_3 является отличным газочувствительным материалом. Он представляет собой полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной 2,5-3,5 эВ, который может взаимодействовать с различными газами с существенным изменением сопротивления [15]. В последние годы появился новый подход к материаловедению, заключающийся в сочетании двумерных (2*D*) материалов с полупроводниковыми оксидами металлов [12, 16, 17]. При этом могут быть использованы новые электронные свойства двумерного материала. К одним из наиболее подходящих материалов относится WS_2. Он является термодинамически стабильным и имеет широкий диапазон рабочих температур. Кроме того, он также обладает превосходной собственной электропроводностью и выделяется среди дихалькогенидов переходных металлов стабильностью к окислению. Кроме того, высокая подвижность электронов WS_2 (~234 см^2/В·с) позволяет использовать его в

низкотемпературных газовых сенсорах [18, 19].

Целью данной работы является разработка метода гидротермального синтеза композитных наноструктур WO_x / WS_2 для создания сенсорных слоев, функционирующих при комнатной температуре, а также исследование влияние УФ-облучения на газочувствительные характеристики разработанных слоев.

2. Синтез композитных наноструктур WO_x / WS_2

Вольфрамат натрия $Na_2WO_3 \cdot 2H_2O$ (0,825 г) растворяли в 80 мл дистиллированной воды с использованием магнитной мешалки. Затем кислотность раствора изменяли путем добавления соляной кислоты HCl (примерно 3,95 − 4 мл), чтобы получить значение $pH = 3$. В полученный раствор добавляли 0,9075 г *L*-цистеина и продолжали перемешивать, пока раствор не становился прозрачным, и не растворились все компоненты. После этого раствор помещали в автоклав вместе с подложками и выдерживали при температуре 200°C в течение 24 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры естественным путём. Образовавшийся в результате синтеза синий осадок отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой три раза, а затем сушили в печи при 75°C.

Для нанесения сенсорного слоя WO_x / WS_2 на подложку примерно 0,2 г полученного порошка смешивали с 2 мл изопропилового спирта и помещали в ультразвуковую ванну на 30 минут. Затем полученный раствор наносили по 20 мл на предварительно очищенные подложки с помощью центрифуги. Для нанесения сенсорных слоев дисульфида вольфрама использовались керамические подложки с алюминиевыми контактами. До образования тонкого слоя центрифугирование проводили при 2000 об/мин в течение 15 секунд, а затем при 3000 об/мин в течение того же времени. Полученный сенсорный слой сушили 30 минут при 75°C.

3. Исследование морфологии и структуры композитных наноструктур WO_x / WS_2

Исследование морфологии поверхности полученной в результате синтеза структуры WO_x / WS_2 было проведено методом растровой электронной микроскопии. Для исследования использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) Zeiss Supra 25 (Zeiss, Германия) с возможностью проведения исследований методом дифракции обратно-отраженных электронов (ДОЭ).

Для получения информации о составе и химических состояниях атомов в полученных образцах был проведен анализ спектров синтезированных материалов с помощью рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на спектрометре K-Alpha, (Thermo Scientific, США).

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии поверхности синтезированной композитной наноструктуры WO_x / WS_2 с помощью растровой электронной микроскопии. Полученный слой состоит из неупорядоченных 1*D* и 2*D* нанообъектов, ориентированных под разными углами относительно подложки. Их средняя длина составляет порядка 200 нм.

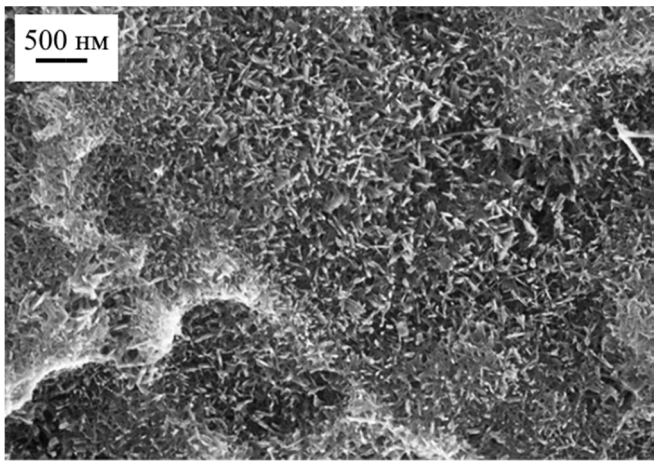


Рис. 1. РЭМ-изображение композитной наноструктуры WO_x / WS_2.

На рентгеновском фотоэлектронном спектре остовного уровня вольфрама, который продемонстрирован на рис. 2, наблюдается три пика, соответствующие энергиям связи 33,6 эВ, 35,1 эВ и 37,2 эВ. Пик с наименьшей энергией принадлежит спектральной линии $W4f_{5/2}$ для вольфрама W^{4+} в WS_2 [20]. Два пика, сдвинутые в сторону больших энергий, относятся к $W4f_{7/2}$ и $W4f_{5/2}$, которые соответствуют вольфраму W^{5+} в WO_x [21]. Таким образом, можно сделать вывод, что композитная наноструктура содержит оксид вольфрама нестехиометрического состава, а также дисульфид вольфрама.

Наличие дисульфида вольфрама продемонстрировано также с помощью локальной дифракции отраженных электронов. Точка на поверхности синтезированного образца, выбранная для исследования, представлена на рис. 3 а. На рис. 3 б продемонстрирована экспериментально полученная картина ДОЭ в Кикучи линиях, полученная с области на рисунке 3 а, а на рис. 3 в − результат расшифровки картины ДОЭ, из которой следует, что образец относится к группе кристаллических структур, обладающих гексагональной симметрией [22, 23]. Элементарная ячейка дисульфида вольфрама в данном случае имеет следующие параметры:

$$a = b = 3{,}18\text{Å},\ c = 12{,}50\text{Å},\ \alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°.$$

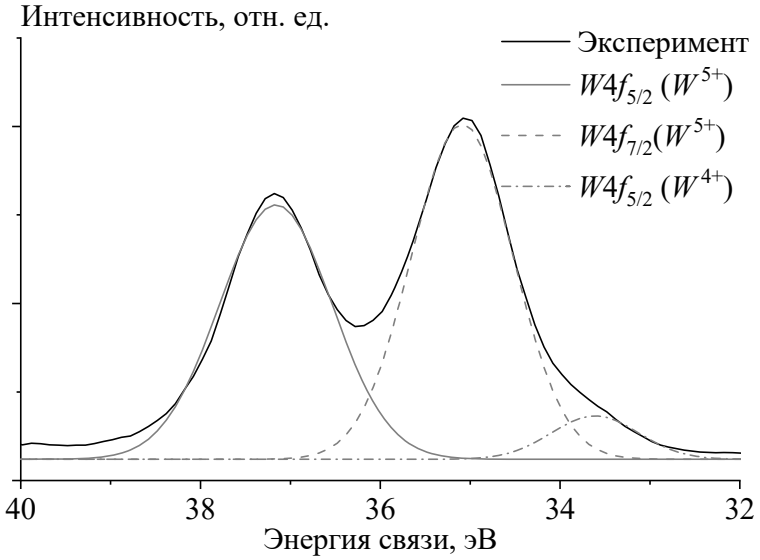


Рис. 2. РФЭ спектр уровня $W4f$.

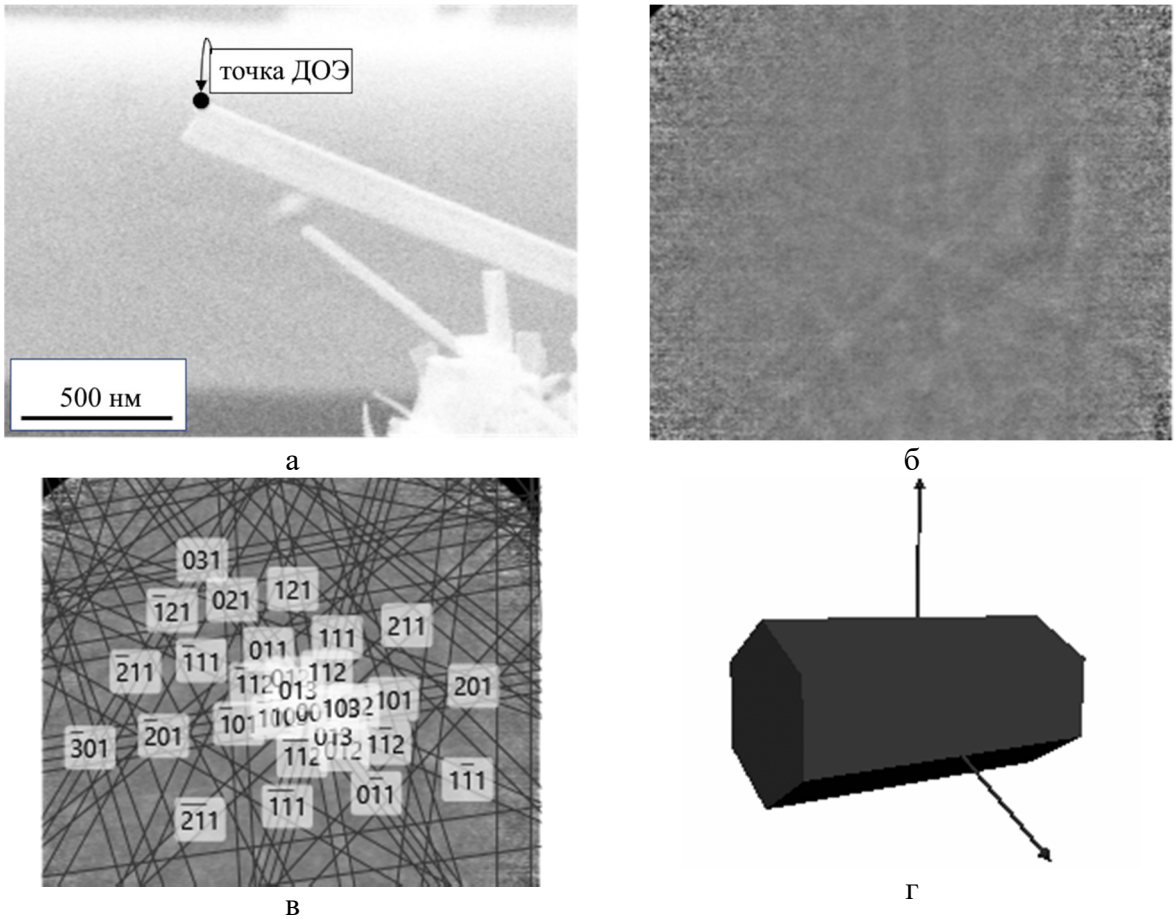


Рис. 3. Результаты ДОЭ: а − РЭМ-изображение структуры WO_x / WS_2 с указанием точки исследования, б − экспериментальная картина ДОЭ от WO_x / WS_2, в − компьютерная модель экспериментальной картины ДОЭ, г − компьютерная модель элементарной ячейки WO_x / WS_2.

3. Исследование газочувствительных свойств композитных наноструктур WO_x / WS_2

Подложки с сенсорным слоем WO_x / WS_2 были исследованы с использованием стенда газочувствительности, состоящим из герметичной камеры, куда помещается образец [24]. Камера оснащена системой напуска газа и возможностью оптического и термического воздействия для активации газочувствительности. В данных измерениях сенсорных свойств образцов использовались изопропанол, этанол и ацетон. Отклик определяли как отношение сопротивления образца в присутствии газа к сопротивлению образца в атмосфере воздуха.

Синтезированный образец WO_x / WS_2 продемонстрировал отклик (см. рис. 4) к парам этанола и изопропилового спирта с концентрацией 1000 мд и ацетона с концентрацией 2000 мд при температуре 22-25°C. Отклик образца при использовании УФ-облучения возрастает к парам изопропилового спирта и этанола, для паров ацетона роста чувствительности при воздействии на образец УФ-излучения не наблюдается. Определено время отклика и время восстановления образца (см. Таблицу 1).

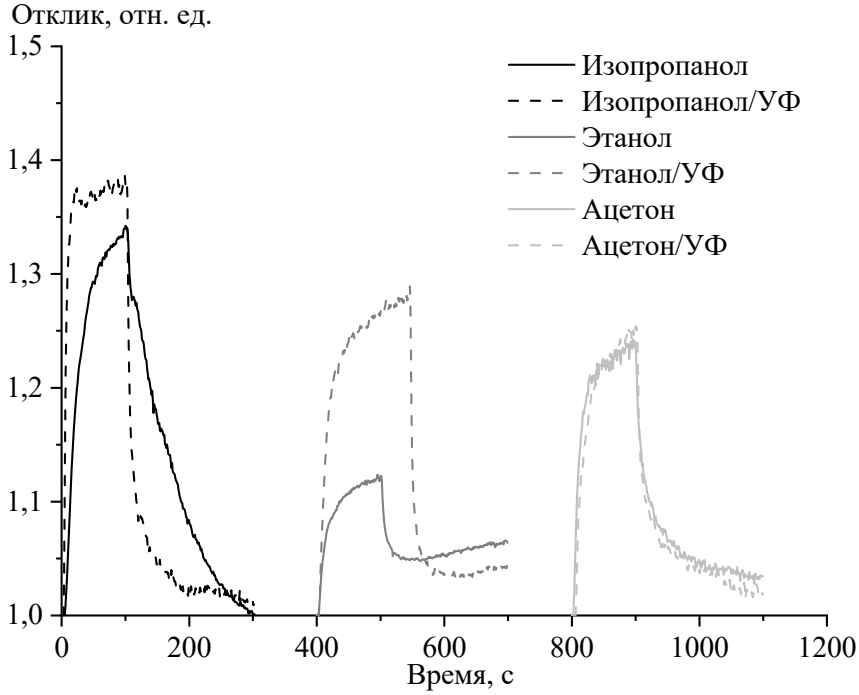


Рис. 4. Временная зависимость отклика наноструктур WO_x / WS_2 при рабочей температуре 22-25°C.

Время отклика и восстановления образца, на который воздействуют парами изопропилового спирта и облучают УФ-излучением, уменьшилось примерно в три раза по сравнению с образцом, не облучаемым ультрафиолетом, при одинаковой концентрации паров и рабочей

температуре. В случае, когда образец облучают УФ-излучением при воздействии на него паров этанола, увеличение быстродействия сенсора незначительно, при использовании ацетона в качестве газа-анализатора время отклика и восстановления одинаково. Важно отметить, что использование УФ-излучения приводит к лучшей обратимости изменений сопротивления чувствительных слоев.

Таблица 1. Сенсорные свойства WO_x / WS_2 при рабочей температуре 22-25°С.

Детектируемый газ	УФ-излучение	Концентрация, мд	Отклик, отн. ед.	Время отклика, с	Время восстановления, с
Изопропанол	–	1000	1,34	75	142
Изопропанол	+	1000	1,39	19	48
Этанол	–	1000	1,12	71	24
Этанол	+	1000	1,27	63	18
Ацетон	–	2000	1,24	62	107
Ацетон	+	2000	1,26	68	104

При работе сенсорных слоев WO_x / WS_2 с использованием УФ-светодиода, имеющего длину волны 370 нм, генерируются неравновесные носители заряда. Следовательно, возрастает адсорбционная способность материала, то есть увеличивается концентрация ионов кислорода, которые адсорбируются на поверхности полупроводника, что положительно влияет на отклик газоаналитического прибора.

5. Заключение

Разработана методика гидротермального синтеза наноструктур WO_x / WS_2 в виде $1D$ и $2D$ нанообъектов. Исследована морфология поверхности образца, представляющего собой наностержни со средней длиной порядка 200 нм. Наноструктуры WO_x / WS_2 могут определять наличие паров изопропилового спирта, этанола и ацетона при комнатной температуре, следовательно, сенсорные слои не требуют нагревания, что удешевляет и упрощает производство газоаналитических приборов. Использование УФ-излучения в ряде случаев увеличивает отклик и уменьшает время отклика и восстановления.

Библиографический список:

1. **Dincer, C.** Disposable sensors in diagnostics, food, and environmental monitoring / C. Dincer, R. Bruch, E. Costa-Rama et al. // Advanced Ьaterials. – 2019. – V. 31. – I. 30. – Art. № 1806739. – 28 p. DOI: 10.1002/adma.201806739.

2. **Banga, I.** Recent advances in gas detection methodologies with a special focus on environmental sensing and health monitoring applications – a critical review / I. Banga, A. Paul, D.C. Poudyal et al. // ACS Sensors. – 2023. – V. 8. – I. 9. – P. 3307-3319. DOI: 10.1021/acssensors.3c00959.

3. **Choi, M.S.** Selective, sensitive, and stable NO_2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets / M.S. Choi, M.Y. Kim, A. Mirzaei et al. // Applied Surface Science. – 2021. – V. 568. – Art. № 150910. – 14 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.

4. **Li, Y.** Formaldehyde detection: SnO_2 microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity / Y. Li, N. Chen, D. Deng et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 238. – P. 264-273. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.051.
5. **Zhang, C.** Room temperature conductive type metal oxide semiconductor gas sensors for NO_2 detection / C. Zhang, Y. Luo, J. Xu, M. Debliquy // Sensors and Actuators A: Physical. – 2019. – V. 289. – P. 118-133. DOI: 10.1016/j.sna.2019.02.027.
6. **Singh, A.** The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review / A. Singh, S. Sikarwar, A. Verma, B. Chandra Yadav // Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – V. 332. – Art. № 113127. – 22 p. DOI: 10.1016/j.sna.2021.113127.
7. **Mirzaei, A.** Metal oxide semiconductor nanostructure gas sensors with different morphologies / A. Mirzaei, H.R. Ansari, M. Shahbaz et al. // Chemosensors. – 2022. – V. 10. – I. 7. – Art. № 289. – 23 p. DOI: 10.3390/chemosensors10070289.
8. **Moon, Y.K.** Metal oxide gas sensors with Au nanocluster catalytic overlayer: toward tuning gas selectivity and response using a novel bilayer sensor design / Y.K. Moon, S.-Y. Jeong, Y.C. Kang, J.-H. Lee // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11. – I. 35. – P. 32169-32177. DOI: 10.1021/acsami.9b11079.
9. **Налимова, С.С.** Газочувствительные композитные наноструктуры на основе оксида цинка для детектирования паров органических растворителей / С.С. Налимова, З.В. Шомахов, К.В. Герасимова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 678-687. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.678.
10. **Налимова, С.С.** Газовые сенсоры на основе наноструктур двойных и тройных оксидных систем / С.С. Налимова, В.А. Мошников, З.В. Шомахов, В.М. Кондратьев // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2024. – Т. 27. – Вып. 2. – С. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118.
11. **Korotcenkov, G.** Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges / G. Korotcenkov, B.K. Cho // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 244. – P. 182-210. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.117.
12. **Xia, Y.** UV-activated WS_2/SnO_2 2D/0D heterostructures for fast and reversible NO_2 gas sensing at room temperature / Y. Xia, L. Xu, S. He et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2022. – V. 364. – Art. № 131903. – 9 p. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131903.
13. **Zhou, Y.** UV assisted ultrasensitive trace NO_2 gas sensing based on few-layer MoS_2 nanosheet–ZnO nanowire heterojunctions at room temperature / Y. Zhou, C. Gao, Y. Guo // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – I. 22. – P. 10286-10296. DOI: 10.1039/C8TA02679C.
14. **Рябко, А.** Сенсибилизация наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками $AgInS_2$ для адсорбционных газовых сенсоров с фотоактивацией / А. Рябко, С. Налимова, Д. Мазинг и др. // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – Вып. 6. – С. 845-851. DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52514.15-22.
15. **Dong, C.** A review on WO_3 based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties / C. Dong, R. Zhao, L. Yao et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 820. – Art. № 153194. – 24 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153194.
16. **Luo, H.** Design of p-p heterojunctions based on CuO decorated WS_2 nanosheets for sensitive NH_3 gas sensing at room temperature / H. Luo, J. Shi, C. Liu et al. // Nanotechnology. – 2021. – V. 32. – № 44. – Art. № 445502. – 12 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ac1800.
17. **Kumar, R.R.** Ultrasensitive and light-activated NO_2 gas sensor based on networked MoS_2/ZnO nanohybrid with adsorption/desorption kinetics study / R.R. Kumar, T. Murugesan, A. Dash et al. // Applied Surface Science. – 2021. – V. 536. – Art. № 147933. – 10 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147933.
18. **Doan, B.C.** Transition metal dichalcogenide hierarchical nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors / B.C. Doan, S.S. Nalimova, N.A. Morozova, O.D. Zyryanova // 2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElCon), 29-31 January 2024, Saint Petersburg, Russian Federation. – Saint Petersburg: IEEE Publ., 2024. – P. 536-539. DOI: 10.1109/ElCon61730.2024.10468493.
19. **Kim, J.-H.** Synergistic effects of SnO_2 and Au nanoparticles decorated on WS_2 nanosheets for flexible, room-temperature CO gas sensing / J.-H. Kim, J.-Y. Kim, A. Mirzaei et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – V. 332. – Art. № 129493. – 12 p. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129493.
20. **Sun, L.** A heterostructured WS_2/WSe_2 catalyst by heterojunction engineering towards boosting hydrogen evolution reaction / L. Sun, H. Xu, Z. Cheng et al. // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 443. – Art. № 136348. – 7 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136348.
21. **Yan, M.** WO_{3-x} sensitized TiO_2 spheres with full-spectrum-driven photocatalytic activities from UV to near infrared / M. Yan, G. Li, C. Guo et al. // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – I. 41. – P. 17828-17835. DOI: 10.1039/c6nr06767k.
22. **Schutte, W.J.** Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide / W.J. Schutte, J.L. De Boer, F. Jellinek

// Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – V. 70. – I. 2. – P. 207-209. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90057-0.
23. **Gutiérrez, H.R.** Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS_2 monolayers / H.R. Gutiérrez, N. Perea-López, A.L. Elías et al. // Nano Letters. – 2013. – V. 13. – I. 8. – P. 3447-3454. DOI: 10.1021/nl3026357.
24. **Рябко, А.** Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации / А. Рябко, А. Бобков, С. Налимова и др. // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – Вып. 5. – С. 758-764. DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52382.314-21.

References:

1. Dincer C., Bruch R., Costa-Rama E. et al. Disposable sensors in diagnostics, food, and environmental monitoring, *Advanced Materials,* 2019, vol. 31, issue 30, art. no. 1806739, 28 p. DOI: 10.1002/adma.201806739.
2. Banga I., Paul A., Poudyal D.C. et al. Recent advances in gas detection methodologies with a special focus on environmental sensing and health monitoring applications – a critical review, *ACS Sensors,* 2023, vol. 8, issue 9, pp. 3307-3319. DOI: 10.1021/acssensors.3c00959.
3. Choi M.S., Kim M.Y., Mirzaei A. et al. Selective, sensitive, and stable NO_2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets, *Applied Surface Science,* 2021, vol. 568, art. no. 150910, 14 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.
4 Li Y., Chen N., Deng D. et al. Formaldehyde detection: SnO_2 microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity, *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2017, vol. 238, pp. 264–273. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.051.
5. Zhang C., Luo Y., Xu J., Debliquy M. Room temperature conductive type metal oxide semiconductor gas sensors for NO_2 detection, *Sensors and Actuators A: Physical,* 2019, vol. 289, pp. 118-133. DOI: 10.1016/j.sna.2019.02.027.
6. Singh A., Sikarwar S., Verma A., Chandra Yadav B. The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review, *Sensors and Actuators A: Physical,* 2021, vol. 332, art. no. 113127, 22 p. DOI: 10.1016/j.sna.2021.113127.
7. Mirzaei A., Ansari H.R., Shahbaz M. et al. Metal oxide semiconductor nanostructure gas sensors with different morphologies, *Chemosensors,* 2022, vol. 10, issue 7, art. no. 289, 23 p. DOI: 10.3390/chemosensors10070289.
8. Moon Y.K., Jeong S.-Y., Kang Y.C., Lee J.-H. Metal oxide gas sensors with Au nanocluster catalytic overlayer: toward tuning gas selectivity and response using a novel bilayer sensor design, *ACS Applied Materials & Interfaces,* 2019, vol. 11, issue 35, pp. 32169-32177. DOI: 10.1021/acsami.9b11079.
9. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Gerasimova K.V. et al. Gazochuvstvitel'nye kompozitnye nanostruktury na osnove oksida tsinka dlya detektirovaniya parov organicheskikh rastvoritelej [Gas-sensitive composite nanostructures based on zinc oxide for detecting organic solvent vapors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2022, issue 14, pp. 678–687. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.678. (In Russian).
10. Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kondratev V.M. Gazovye sensory na osnove nanostruktur dvojnykh i trojnykh oksidnykh sistem [Gas sensors based on nanostructures of binary and ternary oxide systems], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika* [*Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]*, 2024, vol. 27, no. 2, pp. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118. (In Russian).
11. Korotcenkov G., Cho B.K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges, *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2017, vol. 244, pp. 182-210. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.117.
12. Xia Y., Xu L., He S. et al. UV-activated WS_2/SnO_2 2D/0D heterostructures for fast and reversible NO_2 gas sensing at room temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2022, vol. 364, art. no. 131903, 9 p. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131903.
13. Zhou Y., Gao C., Guo Y. UV assisted ultrasensitive trace NO_2 gas sensing based on few-layer MoS_2 nanosheet–ZnO nanowire heterojunctions at room temperature, *Journal of Materials Chemistry A,* 2018, vol. 6, issue 22, pp. 10286-10296. DOI: 10.1039/C8TA02679C.
14. Ryabko A.A., Nalimova S.S., Mazing D.S. et al. Sensitization of ZnO nanorods by $AgInS_2$ colloidal quantum dots for adsorption gas sensors with light activation, *Technical Physics,* 2022, vol. 92, issue 6, pp. 717-722. DOI: 10.21883/TP.2022.06.54418.15-22.
15. Dong C., Zhao R., Yao L. et al. A review on WO_3 based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds,* 2020, vol. 820, art. no. 153194, 24 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153194.
16. Luo H., Shi J., Liu C. et al. Design of p-p heterojunctions based on CuO decorated WS_2 nanosheets for

sensitive NH_3 gas sensing at room temperature, *Nanotechnology,* 2021, vol. 32, no. 44, art. no. 445502, 12 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ac1800.
17. Kumar R.R., Murugesan T., Dash A. et al. Ultrasensitive and light-activated NO_2 gas sensor based on networked MoS_2/ZnO nanohybrid with adsorption/desorption kinetics study, *Applied Surface Science,* 2021, vol. 536, art. no. 147933, 10 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147933.
18. Doan B.C., Nalimova S.S., Morozova N.A., Zyryanova O.D. Transition metal dichalcogenide hierarchical nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors, *2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElCon),* 29-31 January 2024, Saint Petersburg, Russian Federation. Saint Petersburg, IEEE Publ., 2024, pp. 536-539. DOI: 10.1109/ElCon61730.2024.10468493.
19. Kim J.-H., Kim J.-Y., Mirzaei A. et al. Synergistic effects of SnO_2 and Au nanoparticles decorated on WS_2 nanosheets for flexible, room-temperature CO gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2021, vol. 332, art. no. 129493, 12 p. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129493.
20. Sun L., Xu H., Cheng Z. et al. A heterostructured WS_2/WSe_2 catalyst by heterojunction engineering towards boosting hydrogen evolution reaction, *Chemical Engineering Journal,* 2022, vol. 443, art. no. 136348, 7 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136348.
21. Yan M., Li G., Guo C. et al. WO_{3-x} sensitized TiO_2 spheres with full-spectrum-driven photocatalytic activities from UV to near infrared, *Nanoscale,* 2016, vol. 8, issue 41, pp. 17828-17835. DOI: 10.1039/c6nr06767k.
22. Schutte W.J., de Boer J.L., Jellinek F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide, *Journal of Solid State Chemistry,* 1987, vol. 70, issue 2, pp. 207-209. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90057-0.
23. Gutiérrez H.R., Perea-López N., Elías A.L. et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS_2 monolayers, *Nano Letters,* 2013, vol. 13, issue 8, pp. 3447-3454. DOI: 10.1021/nl3026357.
24. Ryabko A.A., Bobkov A. A., Nalimova S.S. et al. Gas sensitivity of nanostructured coatings based on zinc oxide nanorods under combined activation, *Technical Physics,* 2022, vol. 92, issue 5, pp. 644-649. DOI: 10.21883/TP.2022.05.53683.314-21.

Original paper

Gas sensitivity of WO_x/WS_2 nanocomposites at room temperature under ultraviolet irradiation

Z.V. Shomakhov[1], S.S. Nalimova[2], O.D. Zyryanova[2], V.M. Kondratev[3,4], Z.Kh. Kalazhokov[1], C.D. Bui[2], V.A. Moshnikov[2]

[1]*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*
[2]*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia*
[3]*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*
[4]*Alferov University, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1060

Abstract: Currently, semiconductor gas sensors are of interest for various applications, including industry, medicine and environmental monitoring. One of the most important tasks in the sensor technology is to reduce the operating temperature of devices. In this paper, it is proposed to use WO_x/WS_2 nanostructures obtained by a hydrothermal method to solve this problem. The morphology, structure, and composition of the developed nanostructures were studied using scanning electron microscopy, reflected electron diffraction and *X*-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the nanostructures are formed by 1*D* and 2*D* nanoobjects with an average length of 200 nm and are nanocomposites consisting of tungsten oxide WO_x and tungsten disulfide WS_2. The study of sensory properties when exposed to isopropanol, ethanol and acetone vapors at room temperature was carried out. A reversible change in resistance is demonstrated when these gases appear in the atmosphere. Additionally, exposure to ultraviolet radiation during the measurement process leads to an increase in the response value and speed of the sensor layers in the case of interaction with isopropanol and ethanol vapors.

Keywords: gas sensors, room temperature, nanostructures, tungsten oxide, tungsten disulfide, nanocomposites.

Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., директор института искусственного интеллекта и цифровых технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова
Налимова Светлана Сергеевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Зырянова Оксана Дмитриевна – студент 4 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Кондратьев Валерий Михайлович – младший научный сотрудник, центр фотоники и двумерных материалов, лаборатория функциональных наноматериалов, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», младший научный сотрудник, лаборатория оптики гетерогенных структур и оптических материалов, ФГБУ ВО и Н «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова РАН»
Калажоков Замир Хамидбиевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики наносистем ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Буй Конг Доан – аспирант 2 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Director of the Institute of artificial intelligence and digital technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbeko
Svetlana S. Nalimova – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Oksana D. Zyryanova – 4th year student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Valeriy M. Kondratev – Junior Researcher, Laboratory of Functional Nanomaterials, Moscow Institute of Physics and Technology, Junior Researcher, Laboratory of Optics of Heterogeneous Structures and Optical Materials, Alferov University
Zamir Kh. Kalazhokov – Ph. D., Docent, Department of Nanosystems Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov
Cong D. Bui – 2nd year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»
Vyacheslav A. Moshnikov – Dr. Sc., Professor, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.

УДК 538.95 *Краткое сообщение*

Особенности определения параметров кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании

Н.А. Шостак

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»
350072, Россия, Краснодарский край, Краснодар, ул. Московская, 2
nikeith@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1071

Аннотация: В настоящей статье описаны особенности определения энтальпийных характеристик процесса гидратообразования. Описаны аспекты формирования гидратных структур из молекул гидратообразователей и воды. Показано, что процессы образования и диссоциации гидратов имеют различный характер, который определяется взаимодействием гидратообразователя с водой, находящейся в том или ином фазовом состоянии: гидратообразователь – твердая фаза воды – лед, гидратообразователь – жидкая фаза воды, гидратообразователь в критическом (псевдокритическом) состоянии – жидкая фаза воды. Проанализирована зависимость температуры кристаллизации воды от давления и природы гидратообразователя. Описаны энергетические процессы, протекающие при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов структур, обусловленные выделением и поглощением тепловой энергии. Предложены зависимости для расчета теплота образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды. Показано, что процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть как экзотермическим, так и эндотермическим.

Ключевые слова: гидратообразователь, гидратообразование, гидратная структура, кластер, кристаллическая решетка, льдоподобные ассоциаты, теплота образования.

1. Введение

Клатратными гидратами (далее – гидратами) называют кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из молекул гидратообразователей и воды [1].

Молекулы гидратообразователей удерживаются в полостях кристаллической решетки из молекул воды, ассоциированных водородными связями, с помощью сравнительно слабых Ван-дер-Ваальсовых сил – одной из разновидностей межатомарного притяжения, отличающихся аддитивностью, и отвечающих как за связь атомов в молекулах в твердом и жидком состояниях, так и за физическую адсорбцию молекул на поверхности твердых тел, когда между ними отсутствуют химические связи [2].

Формирование водного каркаса гидратной решетки с межмолекулярными пустотами возможно благодаря способности молекулы воды быть одновременно и донором, и акцептором двух водородных связей.

Кристаллографическими исследованиями [2] выявлено, что полости молекулярного размера в клатратных структурах образуются из ассоциации 20, 24 и 28 молекул воды (см. рис. 1).

© Н.А. Шостак, 2024

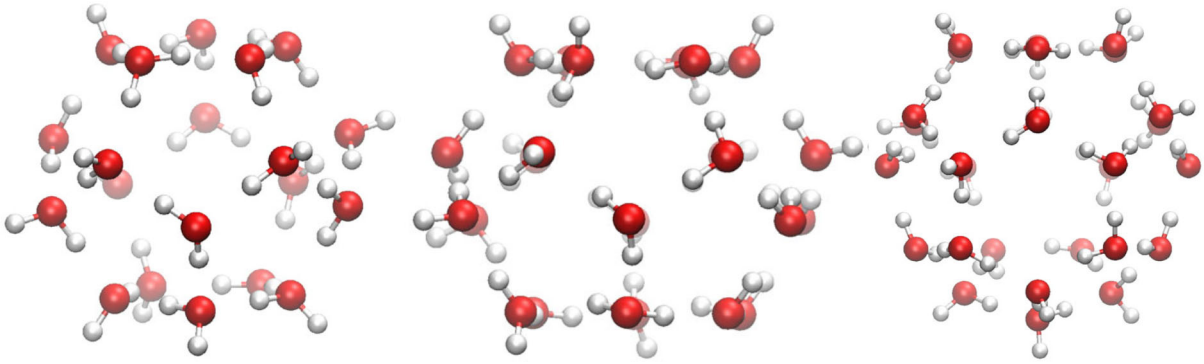


Рис. 1. Многогранники (полости) водных гидратных каркасов.

Сама по себе кристаллическая решетка гидрата (см. рис. 2) отличается от ледяной тем, что она термодинамически метастабильна, если не заполнена минимальным количеством молекул гидратообразователя [3].

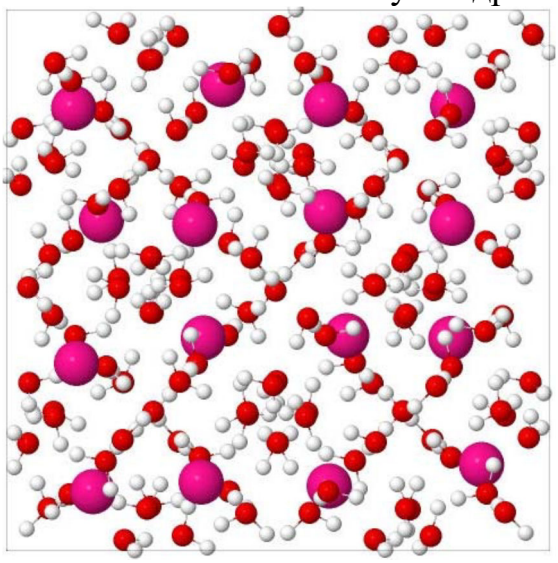


Рис. 2. Фрагмент кристаллической решетки гидрата неона структуры КС-II с ребром элементарной ячейки ~1,7 Å [4].

Процесс формирования гидратных структур с поглощением молекул гидратообразователей кристаллической решеткой подобен процессу адсорбции молекул на твердой поверхности, в качестве которой выступают льдоподобные ассоциаты молекул воды [5].

Теплота гидратообразования относится к энтальпийным характеристикам. Образование гидратов является экзотермическим процессом, а их диссоциация – эндотермическим [6]. Значения теплоты образования и диссоциации считаются численно равными. При этом определение составляющих этой тепловой энергии представляется актуальным для повышения точности определения ее общего значения.

2. Особенности определения термобарических параметров

Области условий, в которых происходят процессы образования или диссоциации гидратов, разделены границей (см. рис. 3), где величины

термобарические параметров соответствуют обоим процессам.

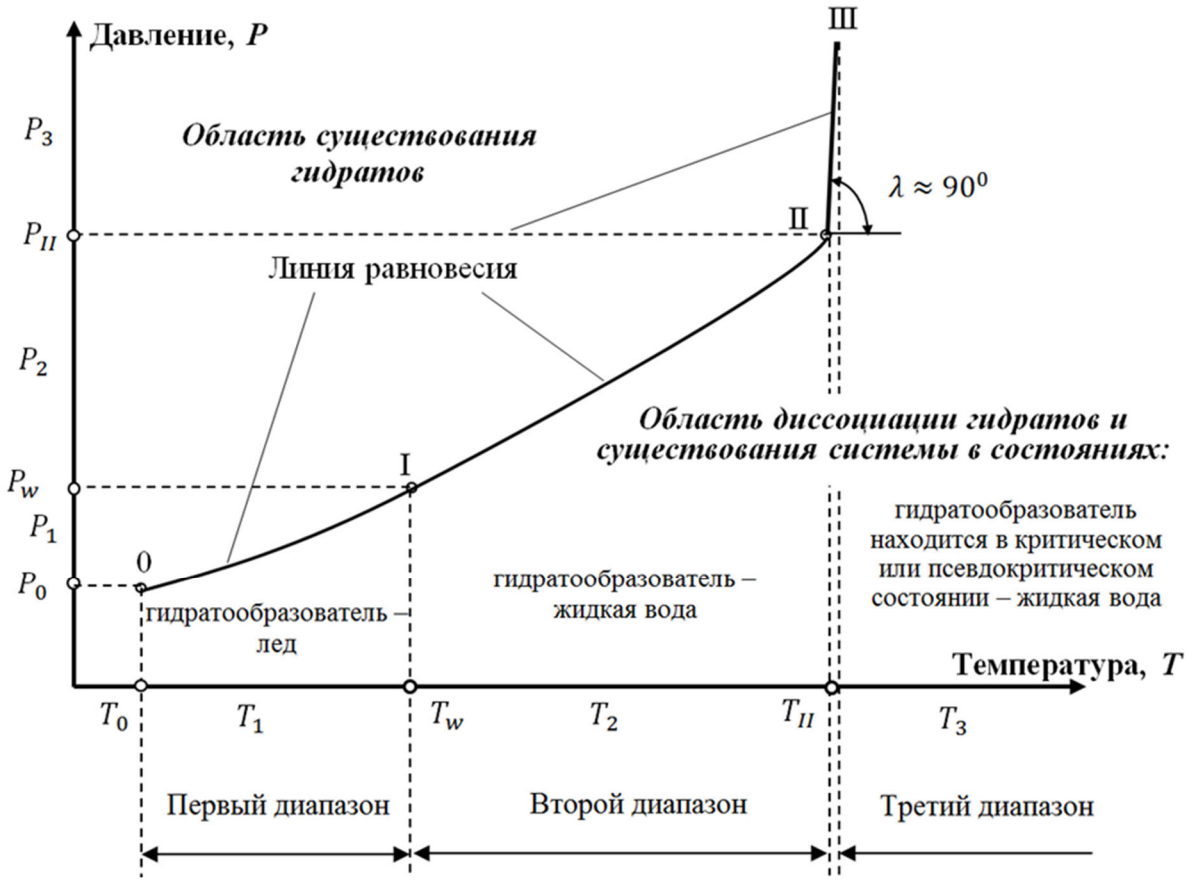


Рис. 3. Схема условий существования гидратов.

В области диссоциации, в зависимости от термобарических условий, гидратообразующая система может находиться в фазовых состояниях:

– гидратообразователь твердая фаза воды – лед;

– гидратообразователь жидкая фаза воды;

– гидратообразователь в критическом (псевдокритическом) состоянии жидкая фаза воды.

Процессы образования гидратов имеют различный характер, который определяется взаимодействием гидратообразователя с водой, находящейся в том или ином фазовом состоянии. Естественно, это отражается на равновесных термобарических параметрах.

Первый и второй диапазоны разделяет квадрупольная точка (I) с координатой по оси абсцисс T_w – величине температуры кристаллизации чистой воды. Она зависит от давления и типа газа в окружающей ее атмосфере.

В [7] предложена зависимость температуры T_w кристаллизации воды от давления P_{hw} и типа гидратообразователя:

$$T_w = 273{,}16 - \frac{M_a}{M_g} \cdot \left(0{,}0731 \cdot P_{hw} + 0{,}0002 \cdot P_{hw}^2\right), \qquad (1)$$

где P_{hw} – давление гидратообразования, M_a и M_g – молекулярные массы воздуха и гидратообразователя.

Гидратообразователь может быть однокомпонентным и тогда его молекулярная масса будет равна массе компонента $M_g = M_{gi}$ или многокомпонентным с молекулярной массой:

$$M_g = \sum_{i=1}^{n} Y_i \cdot M_{gi}, \qquad (2)$$

где Y_i – мольная доля компонента в гидратообразователе, n – число компонентов.

Определение координаты T_w с точностью до 0,01 К по уравнению (1) может выполняться в диапазоне давлений P_{hw} = 0,1-212,9 МПа. Полученные зависимости представлены в виде графиков на рис. 4, из которого видно, что величина граничной температурной точки существенно снижается с повышением давления и уменьшением молекулярной массы смеси.

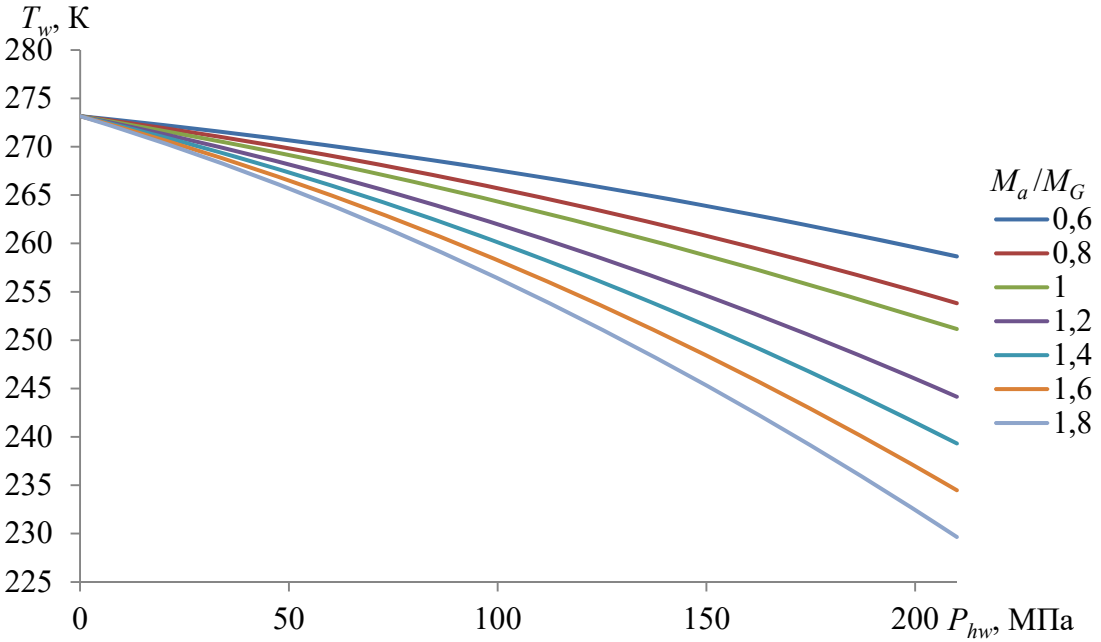


Рис. 4. Зависимость температуры T_w кристаллизации воды от давления P_{hw} и типа газа.

По оси ординат координата точки соответствует величине равновесного давления P_{hw} гидрата при температуре T_w.

3. Особенности определения энергетических параметров.

В системе гидратообразователь – жидкая фаза воды вокруг отдельных молекул гидратообразователя, находящихся в равновесном состоянии с ее жидкой фазой, вначале формируются гидратные полости из льдоподобных ассоциатов молекул воды.

При формировании каждой гидратной полости при температуре

гидратообразования в ней происходит повышение давления системы до величины насыщенных паров поглощаемых компонентов.

Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и докритическим давлениям поглощаемого компонента, его насыщенные пары в гидратной полости конденсируются с выделением тепловой энергии. Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и давлениям поглощаемого компонента, то при его поглощении полостью происходит выделение тепловой энергии, равной изменению его энтальпии или внутренней энергии. Процесс поглощения молекул находится в энергетическом (динамическом) равновесии с обратным процессом (десорбции).

Объединение полостей образует кристаллические решетки гидратов структур КС-I и КС-II. Кристаллические структуры КС-I и КС-II различаются размерами элементарных ячеек и полостей [1]. В процессе кристаллизации выделяется энергия.

При образовании гидрата в системе гидратообразователь – лед формирование гидратных полостей происходит без выделения тепловой энергии поглощения молекул путем трансформации кристаллической решетки льда в гидратную [5]. Трансформация льда в гидратную кристаллическую решетку структуры КС-I процесс экзотермический, а в структуру КС-II – эндотермический.

Полости гидратов условно подразделяют на малые и большие и могут заполняться молекулами гидратообразователей частично или полностью. Свободные от гидратообразователя полости (преимущественно малые) могут заполняться молекулами воды, что было обосновано автором в работе [5] и подтверждается наблюдениями [8-10].

Кроме того, водный компонент в системах всегда присутствует в виде паров и при необходимости либо путем последовательной конденсации и кристаллизации, либо путем десублимации участвует в построении решетки.

Энергетические процессы при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов структур КС-I и КС-II обусловлены выделением энергии, и могут быть описаны согласно принципу аддитивности (кДж/моль) в системах:

– гидратообразователь – твердая фаза воды (см. рис. 3, диапазон 1):

$$H_{1_{I,II}} = Q_{sorb_{I,II}} \pm L_{ice-hydr} \cdot n_{I,II}; \quad (3)$$

– гидратообразователь – жидкая фаза воды (см. рис. 3, диапазон 2):

$$H_{2_{I,II}} = Q_{sorb_{I,II}} + \left(H_{ice} \pm L_{ice-hydr}\right) \cdot n_{I,II}; \quad (4)$$

– жидкая фаза воды – гидратообразователь, находящийся в критических условиях (см. рис. 3, диапазон 3):

$$H_{3_{I,II}} = Q^*_{sorb_{I,II}} + \left(H_{ice} \pm L_{ice-hydr}\right) \cdot n_{I,II} \,. \quad (5)$$

В уравнениях (3) – (5):

– $L_{ice-hydr}$ – энергия перестроения льда в гидратную решетку (знак «+» означает экзотермический процесс, знак «–» – эндотермический);

– H_{ice} – энергия образования льда из жидкой воды;

– $n_{I,II}$ и $Q_{sorb_{I,II}}$ – гидратное число и энергия поглощения молекул гидратообразователя кластерами элементарной ячейки гидратов структур КС-I и КС-II (определение которых подробно освещено в работе [11]).

4. Результаты и обсуждение

Теплота образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды может быть определена из справочных данных [12] или по разработанным автором зависимостям:

$$H_{ice} = H_{ice0} - \frac{M_a}{M_g} \cdot \left(0{,}16554 \cdot P_w + 0{,}00045 \cdot P_w^2\right), \quad (6)$$

$$H_{ice} = C_{ice} \cdot T_w - \kappa \,, \quad (7)$$

где H_{ice0} – теплота образования льда при температуре 273,15 К, C_{ice} – теплоемкость льда в кДж/(моль·К), κ – составляющая теплоты фазовых превращений (см. Таблицу 1), P_w – давление гидратообразующей системы.

Таблица 1. Данные о теплотах образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды.

T, К	H_{ice0}, кДж/моль	C_{ice}, кДж/моль·К	κ, кДж/моль
223,15	3,98246	0,03154	3,05675
233,15	4,38978	0,03275	3,24629
243,15	4,79711	0,03390	3,44683
253,15	5,20443	0,03500	3,65675
263,15	5,61933	0,03603	3,86212
273,15	6,01909	0,03693	4,06871

Зависимость (6) отражает условия атмосферы гидратообразователя, а уравнение (7) содержит выявленный параметр κ, учитывающий энергетические особенности фазовых превращений, численные значения которого при различных температурах представлены в Таблице 1.

Процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть экзотермическим или эндотермическим. По результатам численных исследований, автором установлено [5], что при температуре гидратообразования 273,15 К величина $L_{ice-hydr}$ составляет для:

– структуры КС-I метана – 1,10 кДж/моль, этана – 0,88 кДж/моль;

– структуры КС-II пропана – -0,59 кДж/моль, изобутана – -0,32 кДж/моль.

5. Заключение

В статье рассмотрены особенности формирования гидратных структур в части определения параметров кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании. Проанализирована и представлена графически зависимость температуры кристаллизации воды от давления и природы гидратообразователя. Описаны энергетические процессы, протекающие при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов структур, обусловленные выделением и поглощением тепловой энергии. Предложены математические зависимости для расчета термобарических и энергетических параметров процесса гидратообразования.

Библиографический список:

1. **Carroll, J.** Natural gas hydrates: a guide for engineers / J. Carroll. – 3rd ed. – Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2014. – 340 p.
2. **Stackelberg, M.v.** Feste gashydrate / M.v. Stackelberg // Naturwissenschaften. – 1949. – V. 36. – I. 11. – P. 327-333. DOI: 10.1007/BF00596788.
3. **Makogon, Y.F.** Hydrates of hydrocarbons / Y.F. Makogon. – Tulsa (Okla): Pennwell books, 1997. – 482 p.
4. **Божко, Ю.Ю.** Моделирование структуры, состава и структурных переходов гидратов гелия и неона, а также клатратных гидратов смеси неона и метана, гелия и метана: дис. … канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. Новосибирск: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2014. – 118 с.
5. **Шостак, Н.А.** Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: дис. … канд. тех. наук: 25.00.17. Краснодар: Кубанский государственный технологический университет, 2015. – 118 с.
6. **Бык, С.Ш.** Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. – М.: Недра, 1980. – 296 с.
7. **Shostak, N.A.** Efficiency of chemicals to prevent the formation and elimination of gas hydrates / N.A. Shostak, E.P. Zaporozhets // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65. – I. 2. – P. 234-240. DOI: 10.1134/S0036023620020175.
8. **Pauling, L.A.** The structure of chlorine hydrate / L.A. Pauling, R.E. Marsh // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1952. – V. 38. – I. 2. – P. 112-118. DOI: 10.1073/pnas.38.2.112.
9. **Афанасьев, Б.Л.** Исследование некоторых клатратных гидратов методом ЯМР / Б.Л. Афанасьев, В.И. Квливидзе, Г.Г. Маленков // Доклады АН СССР. – 1968. – Т. 183. – № 2. – С. 360-363.
10. **Lipkowski, J.S.** Structure of clathrates / J.S. Lipkowski // Annual Reports Section «C» (Physical Chemistry). – 1995. – V. 92. – Ch. 2. – P. 307-338. DOI: 10.1039/PC9959200307.
11. **Zaporozhets, E.P**. Method for calculating the parameters of formation of hydrates from multicomponent gases / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – I. 9. – P. 1843-1848. DOI: 10.1134/S0036024416090338.
12. **Franks, F.** Water and aqueous solutions at subzero temperatures (Water: a comprehensive treatise, vol. 7) / F. Franks. V. 7: Water: a comprehensive treatise.– New York: Plenum Press, 1982. – 484 p.

References:

1. Carroll J. *Natural gas hydrates: a guide for engineers*, 3rd ed. Amsterdam, Gulf Professional Publishing, 2014, 340 p.
2. Stackelberg M.v. Feste gashydrate, *Naturwissenschaften*, 1949, vol. 36, issue 11, pp. 327-333. DOI: 10.1007/BF00596788.
3. Makogon Y.F. *Hydrates of hydrocarbons*. Tulsa (Okla), Pennwell books, 1997, 482 p.
4. Bozhko Yu.Yu. Modelirovanie struktury, sostava i strukturnykh perekhodov gidratov geliya i neona, a takzhe klatratnykh gidratov smesi neona i metana, geliya i metana [Modeling of the structure, composition and structural transitions of helium and neon hydrates, as well as clathrate hydrates of a mixture of neon and methane, helium and methane], Cand. phys.-math. sci. diss.: 02.00.04. Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS Publ., 2014, 118 p. (In Russian).

5. Shostak N.A. Modelirovanie obrazovaniya i dissotsiatsii gidratov pri razrabotke i ekspluatatsii neftyanykh i gazovykh mestorozhdenij [Modeling of hydrate formation and dissociation during development and operation of oil and gas fields]: Cand. tech. sci. diss.: 25.00.17. Krasnodar, Kuban State Technological University Publ., 2015, 118 p. (In Russian).
6. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow, Nedra Publ., 1980, 296 p. (In Russian).
7. Shostak N.A., Zaporozhets E.P. Efficiency of chemicals to prevent the formation and elimination of gas hydrates, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65, issue 2, p. 234-240. DOI: 10.1134/S0036023620020175.
8. Pauling L.A., Marsh R.E. The structure of chlorine hydrate, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1952, vol. 38, issue 2, pp.112-118. DOI: 10.1073/pnas.38.2.112.
9. Afanas'ev B.L., Kvlividze V.I., Malenkov G.G. Issledovanie nekotorykh klatratnykh gidratov metodom YaMR [NMR study of some clathrate hydrates] / Б.Л. Афанасьев, В.И. Квливидзе, Г.Г. Маленков // Doklady AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1968, vol. 183, no. 2, pp. 360-363. (In Russian)
10. Lipkowski J.S. Structure of clathrates, *Annual Reports Section «C» (Physical Chemistry)*, 1995, vol. 92. chapter 10, pp. 307-338. DOI: 10.1039/PC9959200307.
11. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Method for calculating the parameters of formation of hydrates from multicomponent gases, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, issue 9, pp. 1843-1848. DOI: 10.1134/S0036024416090338.
12. Franks F. Water and aqueous solutions at subzero temperatures. Vol. 7: Water: a comprehensive treatise Plenum Press, New York, 1982, 484 p.

Short Communications

Features of determining the parameters of crystal lattice of ice-like associates of water molecules during hydrate formation

N.A. Shostak
Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1071

Abstract: This article describes the features of determining the enthalpy characteristics of the hydrate formation process. Aspects of forming hydrate structures from hydrate-forming agent molecules and water are described. It is shown that the processes of the hydrate formation and dissociation have different natures, which are determined by the interaction of the hydrate former with water in one phase state or another: hydrate former – solid phase of water – ice, hydrate former – liquid phase of water, hydrate former in a critical (pseudocritical) state – liquid phase of water. The dependence of the water crystallization temperature on the pressure and nature of the hydrate former is analyzed. The energy processes occurring during the formation of clusters and unit cells of the crystal lattices of hydrate structures due to the release and absorption of the thermal energy are described. Dependences are proposed for calculating the heat of formation of the crystal lattice from ice-like associates of water molecules. It is shown that the process of restructuring the ice lattice into a hydrate lattice can be both exothermic and endothermic.

Keywords: cluster, crystal lattice, hydrate generator, hydrate formation, hydrate structure, ice-like associates, heat of formation.

Шостак Никита Андреевич – к.т.н., доцент, заместитель директора Высшей инженерной школы «Нефтегазовый и энергетический инжиниринг» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Nikita A. Shostak – Ph. D., Associate Professor, Deputy Director of the Higher School of Engineering «Oil and Gas and Energy Engineering» Kuban State Technological University

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 26.09.2024; принята/accepted 30.09.2024.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ 7

А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, М.С. Афанасьев, Е.М. Семенова, В.В. Макаев
Комплексный подход к изучению фрактальных структур на поверхности железа
A.S. Antonov, N.Yu. Sdobnyakov, V.A. Anofriev, M.S. Afanasiev, E.M. Semenova, V.V. Makaev
Comprehensive approach to studying fractal structures on iron surfaces 7

З.А. Ахматов, А.Х. Хоконов, И.Н. Сергеев, М.Г. Амбарцумов
Исследование интеркалированного калием графита методом спектроскопии комбинационного рассеяния
Z.A. Akhmatov, A.Kh. Khokonov, I.N. Sergeev, M.G. Ambartsumov
Study of potassium intercalated graphite by Raman spectroscopy 24

Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова
Влияние примеси *Bi* на электрофизические свойства твердых растворов ниобата натрия
E.V. Barabanova, N.M. Ospelnikov, A.I. Ivanova
Effect of *Bi*-doping on the electrophysical properties of sodium niobate solid solutions 33

В.П. Безверхний, А.Ю. Гагарина, Е.Н. Муратова, А.И. Максимов, В.А. Мошников
Исследование оптических свойств легированных металлами перовскитных нанокристаллов $CsPbX_3$
V.P. Bezverkhniy, A.Y. Gagarina, E.N. Muratova, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov
Investigation of optical properties of metal-doped $CsPbX_3$ perovskite nanocrystals 41

Л.А. Бобрева, Р.А. Титов, М.В. Смирнов, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, А.Ю. Пятышев, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников
Сравнительные исследования особенностей структуры кристаллов $LiNbO_3$:*Er*:*Zn* разного генезиса
L.A. Bobreva, R.A. Titov, M.V. Smirnov, I.V. Biryukova, S.M. Masloboeva, A.Yu. Pyatyshev, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov
Comparative studies of structural features of $LiNbO_3$:*Er*:*Zn* crystals of different genesis 48

Л.А. Бобрева, М.В. Смирнов, Р.А. Титов, И.В. Бирюкова, С.М., Маслобоева, А.Ю. Пятышев, О.В. Палатникова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников
Сравнительные исследования фотолюминесцентных и оптических свойств, концентрации OH^--групп в кристаллах двойного легирования $LiNbO_3$: *Er*:*Zn*
L.A. Bobreva, M.V. Smirnov, R.A. Titov, I.V. Biryukova, S.M., Masloboeva, A.Yu. Pyatyshev, O.V. Palatnikova, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov
Comparative studies of photoluminescent and optical properties, concentration of OH^- groups in double-doped $LiNbO_3$: *Er*:*Zn* crystals 60

Н.Н. Большакова, А.И. Иванова, Н.Ю. Дружинина, Е.М. Семенова, С.С. Шипилов
Процессы переключения аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата
N.N. Bolshakova, A.I. Ivanova, N.Yu. Druginina, E.M. Semenova, S.S. Schipilov
Switching processes in alanine doped triglycine sulfate crystals 72

А.М. Гусева, А.И. Синкевич, С.Д. Сметанникова, Е.М. Семенова, Ю.Г. Пастушенков
Анализ параметров доменной структуры монокристаллов $RFe_{11}Ti$ (R = *Y*, *Gd*, *Ho*, *Er*) по данным магнитно-силовой микроскопии
A.M. Guseva, A.I. Sinkevich, S.D. Smetannikova, E.M. Semenova, Yu.G. Pastushenkov
Analysis of domain structure parameters of $RFe_{11}Ti$ (R = *Y*, *Gd*, *Ho*, *Er*) single crystals based on magnetic force microscopy data 85

Г.Г. Дунаева, А.Ю. Карпенков
К вопросу об исследовании процессов перемагничивания одноосных магнитных материалов из анализа трансформации их доменной структуры: эксперимент и компьютерное моделирование
G.G. Dunaeva, A.Yu. Karpenkov
Towards the investigation of the magnetization processes of uniaxial magnetic materials by means of the analysis of transformation of their domain structure: experiment and computer modeling 96

Д.А. Зерница, В.Г. Шепелевич
Особенности структуры и свойства сплавов системы *Sn-Zn-Si-Al*, полученных методом сверхбыстрой кристаллизации из расплава
D.A. Zernitsa, V.G. Shepelevich
Structural features and properties of the *Sn-Zn-Si-Al* system alloys obtained by the method of rapid solidification from the melt 110

А.Д. Зигерт, Н.Б. Кузьмин, Е.М. Семенова, А.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, Н.Ю. Сдобняков
Корреляция магнитных характеристик и фрактальной размерности магнитооптических изображений постоянных магнитов
A.D. Zigert, N.B. Kuz`min, E.M. Semenova, A.Yu. Karpenkov, A.I. Ivanova, N.Yu. Sdobnyakov
Correlation of magnetic characteristics and fractal dimension of magneto-optical images of permanent magnets 119

В.И. Иванов, А.В. Мяготин
Голографический метод диагностики наночастиц в плотных наносуспензиях
V.I. Ivanov, A.V. Myagotin
The holographic method for diagnostics of nanoparticles in dense nanosuspensions 128

В.И. Иванов, И.Н. Егоршин
Модуляционный метод светоиндуцированной псевдо-призмы в наносуспензии
V.I. Ivanov, I.N. Egorshin
A modulation method of light-induced pseudo-prism in nanosuspension 134

Ю.Ф. Иванов, Ю.Х. Ахмадеев, А.А. Клопотов, Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, А.Н. Шмаков, В.Ю. Лавров
Рентгеновские дифракционные исследования процесса роста тонких пленок высокоэнтропийного сплава *TiNbZrTaHfCu* in situ с использованием синхротронного излучения
Yu.F. Ivanov, Yu.Kh. Akhmadeev, A.A. Klopotov, N.A. Prokopenko, E.A. Petrikova, O.V. Krysina, V.V. Shugurov, A.N. Shmakov, V.Yu. Lavrov
X-ray diffraction studies of the growth process of thin films of high-entropy *TiNbZrTaHfCu* alloy in situ using synchrotron radiation 140

А.И. Иванова, А.В. Дудиловская, О.Е. Журавлев, А.Д. Кафтанов
Применение ионных жидкостей в исследованиях микроструктуры диэлектриков методом сканирующей электронной микроскопии
A.I. Ivanova, A.V. Dudilovskaya, O.E. Zhuravlev, A.D. Kaftanov
Application of ionic liquids in scanning electron microscopy studies of dielectric microstructure 154

Ю.В. Кабиров, А.А. Утоплов, Н.В. Лянгузов, Е.Н. Сидоренко, Н.В. Пруцакова, Е.В. Чебанова
Термоэдс магниторезистивных композитов на основе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$
Yu.V. Kabirov, A.A. Utoplov, N.V. Lyanguzov, E.N. Sidorenko, N.V. Prutsakova, E.V. Chebanova
Thermopower of magnetoresistive composites based on $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ 164

И.Л. Кислова, Д.А. Киселев, А.Л. Холкин, А.В. Солнышкин, О.А. Мухин, Г.Г. Колков
Особенности динамического пироэлектрического отклика и локальная доменная структура в кристаллах *PZN-PT*
I.L. Kislova, D.A. Kiselev, A.L. Kholkin, A.V. Solnyshkin, O.A. Mukhin, G.G. Kolkov
Features of the dynamic pyroelectric response and the local domain structure in *PZN-PT* crystals 171

Н.С. Кожевникова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, И.В. Бакланова, А.П. Тютюнник, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, А.А. Юшков
Ex-situ модифицирование наноструктурированного гидроксиапатита коллоидными частицами *CdS*
N.S. Kozhevnikova, E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko, A.A. Yushkov
Ex-situ modification of nanostructured hydroxyapatite by colloidal *CdS* particles 183

Д.А. Кравченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.И. Непша, С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков
Комплексный подход к исследованию структуры тернарного сплава *CoCrMo*: растровая электронная микроскопия и атомистическое моделирование
D.A. Kravchenko, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov N.I. Nepsha, S.S. Bogdanov, N.Yu. Sdobnyakov
An integrated approach to studying the structure of ternary *CoCrMo* alloy: scanning electron microscopy and atomistic simulation 198

М.Н. Лапушкин
Адсорбция бария на поверхности *GaN*(0001)
M.N. Lapushkin
Adsorption of barium on surface of *GaN*(0001) 210

Д.В. Мамаев, О.В. Малышкина, А.И. Иванова
Пористая керамика системы ниобата калия натрия
D.V. Mamaev, O.V. Malyshkina, A.I. Ivanova
Porous ceramics of sodium potassium niobate system 219

Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, А.А. Кравцов, В.Е. Супрунчук, Л.В. Тарала
Исследование влияния спекающих добавок и условий вакуумного спекания на оптические свойства керамики *LuAG*:*Er* 1 ат.%
E.V. Medyanik, F.F. Malyavin, V.A. Lapin, A.A. Kravtsov, V.E. Suprunchuk, L.V. Tarala
Study of the influence of sintering additives and vacuum sintering conditions on optical properties of *LuAG*:*Er* (1 at.%) ceramics 229

O.D. Novik, N.D. Gavrilova, O.V. Malyshkina
Low-frequency impedance spectroscopy of polymers and crystals with a hydrogen-bond network. Quantum collective excitations of nuclei in molecules
О.Д. Новик, Н.Д. Гаврилова, О.В. Малышкина
Низкочастотная импедансная спектроскопия полимеров и кристаллов с сеткой водородных связей. Квантовые коллективные возбуждения ядер в молекулах 239

П.А. Ракунов, М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, А.Ю. Карпенков
Магнитные свойства и процессы перемагничивания сплавов *Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe*
P.A. Rakunov, M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, A.Yu. Karpenkov
Magnetic properties and magnetic reversal processes of the *Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe* alloys 258

А.Ю. Саломатина, А.Ю. Федотов, О.Ю. Северюхина, Ф.А. Виноградов
Исследование магнитных свойств нанокомпозита *Co-Fe*
A.Yu. Salomatina, A.Yu. Fedotov, O.Yu. Severyukhina, F.A. Vinogradov
Study of *Co-Fe* nanocomposite magnetic properties 267

Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, М.Н. Палатников, А.Ю.Пятышев, М.К.Тарабрин, А.А. Бушунов
Особенности дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$:*Cu* и их проявление в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп
N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, M.N. Palatnikov, A.Yu. Pyatyshev, M.K. Tarabrin, A.A. Bushunov
Features of the defect structure of $LiNbO_3$:*Cu* crystals and their manifestation in the IR absorption spectrum in the region of stretching vibrations of hydrogen atoms OH^- -group 277

М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, А.Н. Крушельницкий, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин
Эффект каналирования электронов в кристаллической решетке лучистых сферолитов
M.V. Staritsyn, V.P. Pronin, I.I. Khinich, A.N. Krushelnitsky, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin
Effect of electron channeling in the crystal lattice of radiant spherulites 289

Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников
Кластеры в структуре нестехиометрических кристаллов ниобата лития
N.A. Teplyakova, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov
Clusters in the structure of non-stochiometric lithium niobate crystals 301

А.А. Утоплов, Н.В. Пруцакова, А.Г. Рудская, А.В. Назаренко, М.В. Белокобыльский, Ю.В. Кабиров
Магниторезистивность композитов *LSMO*/(Cu_2O, *Ag*)
A.A. Utoplov, N.V. Prutsakova, A.G. Rudskaya, A.V. Nazarenko, M.V. Belokobylsky, Yu.V. Kabirov
Magnetoresistance of *LSMO*/(Cu_2O, *Ag*) composites 307

2. ТЕОРИЯ НАНОСИСТЕМ 318

А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова, Л.А. Хамукова
Межфазная энергия кристаллов алюминия на границе с неполярными органическими жидкостями
A.M. Apekov, I.G. Shebzukhova, L.A. Khamukova
Interphace energy of aluminum crystals at the boundary with nonpolar organic liquids 318

В.О. Белавин, Ю.В. Брылкин, С.В. Залетаев, А.Л. Кусов, В.В. Павликов, А.А. Потапов, В.А. Царькова
Проблемы количественной оценки площади контакта пар трения
V.O. Belavin, Yu.V. Brylkin, S.V. Zaletaev, A.L. Kusov, V.V. Pavlikov, A.A. Potapov, V.A. Tsarkova
Problems of quantitative assessment of the friction couple contact area 327

И.Н. Беляева, Н.И. Корсунов, Н.А. Чеканов, А.Н. Чеканов
Расчет спектра полупроводника арсенида галлия с треугольной потенциальной функцией методом степенных рядов
I.N. Belyaeva, N.I. Korsunov, N.A. Chekanov, A.N. Chekanov
Calculation of the spectrum of a gallium arsenide semiconductor with a triangular potential function by the power series method 337

Д.О. Голов, Н.А. Петров, А.Н. Цирулев
Вариационный квантовый алгоритм для малоразмерных систем в базисе Паули
D.O. Golov, N.A. Petrov, A.N. Tsirulev
Variational quantum algorithm for low-dimensional systems in the Pauli basis 343

В.В. Ионин, В.А. Михалевский, А.А. Бурцев, А.В. Киселев, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин
Моделирование распространения излучения в фотонной интегральной схеме на основе полимерного волновода и наночастиц фазоизменяемого материала
V.V. Ionin, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, A.A. Nevzorov, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
Modelling of radiation propagation in a photonic integrated circuit based on a polymer waveguide and phase-change material nanoparticles 351

А.Ю. Колосов, С.А. Вересов, С.В. Серов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков
Размерный эффект в четырехкомпонентных наночастицах *Au-Cu-Pd-Pt* и их стабильность
A.Yu. Kolosov, S.A. Veresov, S.V. Serov, D.N. Sokolov, K.G. Savina, R.E. Grigoriev, N.Yu. Sdobnyakov
Size effect in four-component Au-Cu-Pd-Pt nanoparticles and their stability 361

Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов
Расчёт изобар уравнения состояния диоксида углерода и метана в интервале давлений от 2 до 20 МПа
R.A. Magomedov, E.N. Akhmedov
Calculation of state equation isobars of carbon dioxide and methane in pressure interval from 2 to 20 MPa 373

Y.A. Malyshkin
Geometric preferential attachment with choice-based edge step
Ю.А. Малышкин
Геометрическое предпочтительное присоединение с добавлением ребер, основанном на выборе вершины 381

В.М. Самсонов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов
Сегрегация компонентов как необходимое условие эвтектической природы сплава и наносплава
V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, D.V. Zhigunov
Segregation of components as a necessary condition for the eutectic nature of an alloy and nanoalloy 387

Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Н.И. Непша, Я.П. Савельев, Г.Д. Ломоносов
К проблеме апробации параметров потенциала сильной связи: влияние соотношения между парным и многочастичным взаимодействиями на процесс структурообразования в бинарных наночастицах *Pd-Pt*
N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, K.G. Savina, N.I. Nepsha, Ya.P. Savel'ev, G.D. Lomonosov
To the problem of tight binding potential parameters approbation: influence of the ratio between pair and many-body interaction on the process of the structure formation in binary *Pd-Pt* nanoparticles 399

А.В. Твардовский
Модельные предпосылки для вывода адсорбционного уравнения Дубинина-Радушкевича
A.V. Tvardovsky
Model prerequisites for derivation of the Dubinin-Radzhdkevich adsorption equation 409

А.В. Твардовский
Уравнение межфазного адсорбционного равновесия
A.V. Tvardovsky
Equation of interphase adsorption equilibrium 419

А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов
К вопросу о плавлении мезопористых материалов
A.V. Shishulin, A.V. Shishulina, A.V. Kuptsov
Several notes on the melting behavior of mesoporous materials 427

А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов
Особенности фазовых равновесий «жидкость – твердое тело» в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} при различном взаимном расположении фаз
A.V. Shishulin, A.V. Shishulina, A.V. Kuptsov
Peculiarities of «liquid – solid» phase equilibria in Si_x-Ge_{1-x} nanoparticles for various mutual arrangements of phases 437

3. ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 448

Д.В. Беспалов, О.А. Голованова
Квантово-химический расчёт соединения магния(II) с триптофаном: синтез, строение, свойства
D.V. Bespalov, O.A. Golovanova
Quantum-chemical calculation of magnesium(II) compound with tryptophan: synthesis, structure, properties 448

Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, А.А. Череповская
Определение размерной границы устойчивости ГЦК фазы наночастиц серебра
Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova, S.L. Gafner, A.A. Cherepovskaya
Determination of the size limit of stability of the fcc phase of *Ag* nanoparticles 457

И.В. Каракеян, В.В. Пуйтов, И.В. Талызин, В.М. Самсонов
Икосаэдрические металлические нанокластеры: низкотемпературные структуры или структуры, предшествующие плавлению?
I.V. Karakeyan, V.V. Puitov, I.V. Talyzin, V.M. Samsonov
Icosahedral metallic nanoclusters: low-temperature structures or pre-melting ones? 468

P.V. Komarov, M.D. Malyshev, P.O. Baburkin
Studying the interaction of polyacrylonitrile oligomer chains with carbon fillers
П.В. Комаров, М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин
Изучение взаимодействия олигомерных цепей полиакрилонитрила с углеродными наполнителями 481

А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов
Взаимосвязь строение-свойство для фторалканов
A.V. Kotomkin, Yu.D. Orlov
Structure – property relationship for the fluorinealcanes 493

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин
Адсорбция *Au* на *W*(100): расчет
Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin
Au adsorption on *W*(100): calculation 501

Г.П. Михайлов
Расчет электронного спектра поглощения нанокластера $(TiO_2)_{15}$, допированного атомом азота
G.P. Mikhailov
Calculation of the electronic absorption spectrum of a nanocluster $(TiO_2)_{15}$ doped with a nitrogen atom 510

Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков
О проблеме устойчивости/неустойчивости в тернарных наночастицах *Cu-Fe-Ni* типа ядро-оболочка
N.I. Nepsha, D.N. Sokolov, A.Yu. Kolosov, K.G. Savina, R.E. Grigoryev, N.Yu. Sdobnyakov
On the problem of stability/instability in core-shell ternary *Cu-Fe-Ni* nanoparticles 517

К.Г. Савина, А.Д. Веселов, Р.Е. Григорьев, С.А. Вересов, П.М. Ершов, Д.Р. Зорин, Н.Ю. Сдобняков
Структурные превращения в бинарных наночастицах *Ti-V*: размерный эффект и эффект изменения состава
K.G. Savina, A.D. Veselov, R.E. Grigoryev, S.A. Veresov, P.M. Ershov, D.R. Zorin, N.Yu. Sdobnyakov
Structural transformations in binary *Ti-V* nanoparticles: size effect and effect of composition change 532

Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, О.В. Полев, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков
О стабильности и релаксации структуры металлических наноклеток
D.N. Sokolov, V.S. Myasnichenko, O.V. Polev, K.G. Savina, N.Yu. Sdobnyakov
On the stability and structure relaxation of metallic nanocages 543

А.А. Череповская, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова
Анализ термической устойчивости внутреннего строения наночастиц *Ag-Cu*
A.A. Cherepovskaya, S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova
Analysis of thermal stability of the internal structure of *Ag-Cu* nanoparticles 557

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ 565

А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, Э.К. Мурлиев, З.В. Шомахов
Прозрачные проводящие слои с высокой подвижностью свободных носителей заряда на основе оксида индия, легированного вольфрамом
A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, E.K. Murliev, Z.V. Shomakhov
High-mobility transparent conductive layers based on indium oxide doped with tungsten 565

А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, Э.К. Мурлиев, З.В. Шомахов
Особенности локализации примеси *Al*, *Ga* и *In* в слоях на основе *ZnO*
A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, E.K. Murliev, Z.V. Shomakhov
Some features of localization of *Al*, *Ga* and *In* impurities in *ZnO* layers 575

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов
Сорбционная очистка растворов синтетическими цеолитами
S.A. Bibanaeva, V.M. Skachkov, N.A. Sabirzyanov
Sorption purification of solutions with synthetic zeolites 584

А.Н. Болотов, О.О. Новикова
О природе аномально высокого значения предела текучести наноструктурированной магнитной жидкости
A.N. Bolotov, O.O. Novikova
On the nature of anomalously high value of yield stress of nanostructured magnetic fluid 592

А.А. Бурцев, А.В. Киселев, В.А. Михалевский, В.В. Ионин, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин
Особенности кинетики лазерной кристаллизации тонких пленок халькогенидных фазоизменяемых материалов *GeTe* и $Ge_2Sb_2Te_5$
A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, V.V. Ionin, A.A. Nevzorov, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
Kinetics of laser-induced crystallization of *GeTe* and $Ge_2Sb_2Te_5$ chalcogenide phase-change material thin films 603

А.А. Бурцев, В.А. Михалевский, А.А. Невзоров, А.В. Киселев, М.Р. Конникова, В.В. Ионин, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин
Получение наночастиц фазоизменяемого материала $Ge_2Sb_2Te_5$ методом прямого лазерно-индуцированного переноса
A.A. Burtsev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, A.V. Kiselev, M.R. Konnikova, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
Synthesis of phase-change material $Ge_2Sb_2Te_5$ nanoparticles by laser-induced forward transfer techniques 612

О.В. Девицкий
Импульсное лазерное напыление полупроводниковых тонких пленок III-V: обзор
O.V. Devitsky
Pulsed laser deposition OF III-V semiconductor thin films: review 621

О.В. Девицкий
Способы снижения плотности образования капель на поверхности тонких пленок при импульсном лазерном напылении: обзор
O.V. Devitsky
Methods for reducing droplet formation density on the surface of thin semiconductor films by pulse laser deposition: review 631

В.В. Измайлов, М.В. Новоселова
О профильных характеристиках технических поверхностей применительно к наношероховатости
V.V. Izmailov, M.V. Novoselova
On the profile characteristics of technical surfaces as applied to nanoroughness 643

А.В. Киселев, В.А. Михалевский, А.А. Невзоров, А.А. Бурцев, В.В. Ионин, Н.Н. Елисеев, А.А. Лотин
Моделирование ячеек адаптивного фазосдвигающего фильтра с оптическим управлением на основе многослойных структур фазоизменяемых материалов
A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, A.A. Burtsev, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, A.A. Lotin
Modelling of adaptive phase-shifting filter cells with optical control based on multilayer structures of phase-change materials 651

О.Е. Корольков, А.А. Мисоченко, В.В. Столяров
Электростимулированная пластичность титана при растяжении
O.E. Korolkov, A.A. Misochenko, V.V. Stolyarov
Electrostimulated plasticity of titanium under tension 658

В.Г. Кульков, В.В. Кулькова
Внутреннее трение на границах зерен в нанокристаллическом материале с порами
V.G. Kul'kov, V.V. Kul'kova
Internal friction at grain boundaries in nanocrystalline material with pores 670

В.В. Малашенко
Динамическое торможение дислокаций в состаренных алюминиевых сплавах в условиях лазерного облучения
V.V. Malashenko
Dynamic drag of dislocations in aged aluminum alloys under laser irradiation 679

В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова
Металлические мембраны для очистки водорода: проблемы, тенденции и перспективы применения
V.A. Polukhin, S.Kh. Estemirova
Metal membranes for hydrogen purification: problems, trends and prospects of application 686

Д.А. Рыжкова, А.А. Череповская
Модификация перовскитных и сенсибилизированных красителем солнечных элементов плазмонными наночастицами
D.A. Ryzhkova, A.A. Cherepovskaya
Modification of perovskite and dye-sensitized solar cells with plasmonic nanoparticles 711

А.В. Солнышкин, Н.В. Востров, С.И. Гудков, А.Н. Белов
Температурная эволюция диэлектрических характеристик пленок PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4D-печати
A.V. Solnyshkin, N.V. Vostrov, S.I. Gudkov, A.N. Belov
Temperature evolution of dielectric characteristics of PVDF and P(VDF-TrFE) films produced by 4D printing 720

В.В. Столяров
Размерные эффекты трения в чистом титане
V.V. Stolyarov
Size effects of friction in pure titanium 729

А.А. Фроня, А.Т. Саакян
Структурирование поверхности кремниевых пластин гигантскими импульсами низкочастотного YAG:ND лазера
A.A. Fronya, A.T. Sahakyan
Surface structuring of silicon wafers with low-frequency giant pulses YAG:ND laser 738

5. НАНОХИМИЯ 746

А.В. Блинов, М.А. Пирогов, М.А. Ясная, А.А. Аскерова, И.М. Шевченко, С.В. Артюшин
Исследование влияния гиалуроновой кислоты на структуру наноразмерного карбоната магния
A.V. Blinov, M.A. Pirogov, M.A. Yasnaya, A.A. Askerova, I.M. Shevchenko, S.V. Artyushin
Synthesis and investigation of nanoscale magnesium carbonate stabilized with hyaluronic acid 746

А.А. Блинова, А.А. Гвозденко, З.А. Рехман, А.В. Блинов, М.А. Тараванов, Е.Д. Назаретова
Разработка и оптимизация методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных метилцеллюлозой
A.A. Blinova, A.A. Gvozdenko , A.B., Z.A. Rekhman, A.V. Blinov, M.A. Taravanov, E.D. Nazaretova
Development and optimization of the synthesis procedure of selenium nanoparticles stabilized by methylcellulose 758

Е.А. Богданова, Т.Г. Хонина, Н.А. Сабирзянов
Исследование транспортных свойств гидроксиапатита и его кремнийзамещенных производных
E.A. Bogdanova, T.G. Khonina, N.A. Sabirzyanov
Investigation of transport properties of hydroxyapatite and its silicon-substituted derivatives 767

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова
Изучение возможности получения биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, упрочненного оксидом титана и фторидом кальция
E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, K.V. Nefedova
Study of the possibility of obtaining composites based on nanoscale hydroxyapatite reinforced with titanium oxide and calcium fluoride 779

К.Д. Буй, С.С. Налимова, З.В. Шомахов, А.М. Гукетлов, С.С. Бузовкин, А.А. Рыбина
Покрытия из наностержней гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 для эффективного детектирования ацетона
C.D. Bui, S.S. Nalimova, Z.V. Shomakhov, A.M. Guketlov, S.S. Buzovkin, A.A. Rybina
ZnO/Zn_2SnO_4 nanorod heterostructure coatings for effective detection of acetone 794

С.А. Герк, О.А. Голованова
Влияние гиалуроновой кислоты на структуру наногидроксиапатита и морфологические характеристики их композиций
S.A. Gerk, O.A. Golovanova
Influence of hyaluric acid on the structure of nanohydroxyapatite and morphological characteristics of their compositions 805

И.Е. Глазов, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак
Стабилизация аморфного фосфата кальция в структуре гидроксиапатита при жидкофазном синтезе
I.E. Glazov, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak
Stabilization of amorphous calcium phosphate in the structure of hydroxyapatite during liquid-phase synthesis 815

О.А. Голованова, В.М. Киселев
Морфология нанокристаллических структур гидроксиапатита по данным фрактального анализа
O.A. Golovanova, V.M. Kiselev
Morphology of nanocrystalline structures of hydroxyapatite based on fractal analysis 826

О.А. Голованова
Синтез наногидроксиапатита модифицированного ионами лантана и церия: состав и свойства
O.A. Golovanova
Synthesis of nanohydroxyapatite modified with lanthanum and cerium ions: composition and properties 837

А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак
Электрохимическое и биомиметическое осаждение кальцийфосфатов на титановых сплавах
A.E. Doroshenko, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak
Electrochemical and biomimetic deposition of calcium phosphates on titanium alloys 848

О.А. Дюдюн, А.А. Комарова, К.С. Эльбекьян
Получение коллоидных суспензий и водных дисперсий фуллеренов и исследование их физико-химических свойств
O.A. Dyudyun, A.A. Komarova, K.S. Elbekyan
Obtaining fullerene dispersions and investigation of their physical and chemical properties 857

А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, С.В. Грищук, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова
Изучение каталитического синтеза углеродных наноструктур при микроволновом пиролизе целлюлозы
A.N. Zaritovskii, E.N. Kotenko, S.V. Grishchuk, V.A. Glazunova, G.K. Volkova
Studying catalytic synthesis of carbon nanostructures during microwave-assisted pyrolysis of cellulose 864

Е.С. Карташинская
Описание термодинамических параметров комплексообразования алканов и полиароматических углеводородов в рамках полуэмпирических методов
E.S. Kartashynska
Description of complexation thermodynamic parameters for alkanes and polyaromatic hydrocarbons in the framework of semiempirical methods 873

Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв, В.В. Ефанова, А.М. Захаревич
Влияние паров воды на проводимость и отклик к парам этанола газочувствительных наноструктурированных слоёв *ZnO* при комнатной температуре
N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev, V.V. Efanova, A.M. Zakharevich
The effect of water vapor on the conductivity and response of gas-sensitive nanostructured *ZnO* layers to ethanol vapors at room temperature 891

Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв
Влияние глубоких поверхностных акцепторных состояний на температурную зависимость проводимости слоёв оксида цинка
N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev
The effect of deep surface acceptor states on the temperature-dependent conductivity of zinc oxide nanoparticles 906

В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, В.А. Сучек, О.Н. Мусская, А.И. Кулак
Высвобождение цисплатина из биоинертных матриц в смеси с гидроксиапатитом
V.K. Krut'ko, L.Yu. Maslova, V.A. Suchok, O.N. Musskaya, A.I. Kulak
Release of cisplatin from bioinert templates in mixture with hydroxyapatite 922

С.Ю. Меньшиков, А.Н. Малышев, В.С. Курмачева, С.А. Федоров, М.О. Тонкушина, А.А. Остроушко
Воздействие $FeSO_4$, наноразмерного серебра и кластера $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на окисление этиленгликоля H_2O_2
S.Yu. Menshikov, A.N. Malyshev, V.S. Kurmacheva, S.A. Fedorov, M.O. Tonkushina, A.A. Ostroushko
The effect of $FeSO_4$, nanoscale silver and $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ cluster on the oxidation of ethylene glycol by H_2O_2 933

О.Н. Мусская, В.К. Крутько, И.Е. Глазов, Е.Н. Крутько, А.И. Кулак
Жидкофазный синтез фосфатов магния в присутствии галловой кислоты
O.N. Musskaya, V.K. Krut'ko, I.E. Glazov, E.N. Krutsko, A.I. Kulak
Liquid-phase synthesis of magnesium phosphates in the presence of gallic acid 942

А.А. Нагдалян, П.С. Леонтьев, А.Б. Голик, А.С. Аскерова, А.М. Серов, А.В. Татов
Исследование процесса полимерной стабилизации смешанного оксида железа амилопектином
A.A. Nagdalian, P.S. Leontiev, A.B. Golik, A.S. Askerova, A.M. Serov, A.V. Tatov
Investigation of the process of polymer stabilization of mixed iron oxide with amylopectin 951

Ю.В. Рех, С.А. Бибанаева, М.С. Валова, В.М. Скачков, О.В. Федорова, Н.А. Сабирзянов
Сорбция катионов La^{3+} цеолитами из водных растворов
Y.V. Rekh, S.A. Bibanaeva, M.S. Valova, V.M. Skachkov, O.V. Fedorova, N.A. Sabirzyanov
Sorption of La^{3+} cations by zeolites from aqueous solutions 960

Д.С. Ряшенцев, М.Е. Беленков, Л.Ю. Коваленко
Структурные разновидности 2*D* нитрида бора
D.S. Ryashentsev, M.E. Belenkov, L.Y. Kovalenko
Structural varieties of 2*D* boron nitride 971

К.И. Сабанин, В.М. Скачков, И.С. Медянкина, Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов
Исследование влияния оксидов титана и циркония на прочностные характеристики наноразмерного гидроксиапатита
K.I. Sabanin, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina, E.A. Bogdanova, N.A. Sabirzyanov
Investigation of the effect of titanium and zirconium oxides on the strength characteristics of nanoscale hydroxyapatite 981

М.Ш. Сатторов, Ю.М. Спивак, Ю.М. Коцур, А. Кузнецов, Е.В. Флисюк, В.А. Мошников
Спектроскопия наночастиц пористого кремния, импрегнированных лекарственной субстанцией малобена
M.Sh. Sattorov, Yu.M. Spivak, Yu.M. Kotsur, A. Kuznetsov, E.V. Flisyuk, V.A. Moshnikov
Spectroscopy of porous silicon nanoparticles impregnated with a drug maloben substance 995

В.М. Скачков, Е.А. Богданова, С.А. Бибанаева, А.Г. Широкова
Разработка материала на основе гидроксиапатита и алюмосиликатных цеолитов со связующим агентом для формирования биоактивных покрытий
V.M. Skachkov, E.A. Bogdanova, S.A. Bibanaeva, A.G. Shirokova
Development of a material based on hydroxyapatite and aluminosilicate zeolites with a binding agent for the formation of bioactive coatings 1004

В.Е. Супрунчук, А.А. Кравцов, Л.В. Тарала, Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, Д.П. Бедраков
Синтез керамического порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного рутением
V.E. Suprunchuk, A.A. Kravtsov, L.V. Tarala, E.V. Medyanik, F.F. Malyavin, V.A. Lapin, D.P. Bedrakov
Synthesis of yttrium aluminum garnet ceramic powder doped with ruthenium 1016

М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, Б.Т.М.А. Шарадгах, В.Р. Гаврилюк, К.А. Пиунов, А.А. Остроушко
Формирование гибридных носителей на основе альбумина и полиоксометаллата для адресной доставки лекарств
M.O. Tonkushina, I.D. Gagarin, B.T.M.A. Sharadgah, V.R. Gavrilyuk, K.A. Piunov, A.A. Ostroushko
Formation of hybrid carriers based on albumin and polyoxometalate for targeted drug delivery 1025

Т.И. Чупахина, А.М. Упорова, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, Ю.А. Деева, И.В. Бакланова, М.Ю. Янченко
Твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) со структурой K_2NiF_4
T.I. Chupakhina, A.M. Uporova, O.I. Gyrdasova, L.Y. Buldakova, Y.A. Deeva, I.V. Baklanova, M.Y. Yanchenko
Solid $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ (x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1) solutions with K_2NiF_4 structure 1035

А.Г. Широкова, С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, О.В. Корякова
Исследование физико-химических свойств композитов, полученных механохимическим синтезом наноразмерного гидроксиапатита и синтетических цеолитов
A.G. Shirokova, S.A. Bibanaeva, E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, O.V. Koryakova
Study of the physico-chemical properties of composites obtained by mechanochemical synthesis of nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites 1046

З.В. Шомахов, С.С. Налимова, О.Д. Зырянова, В.М. Кондратьев, З.Х. Калажоков, К.Д. Буй, В.А. Мошников
Газочувствительность нанокомпозитов WO_x/WS_2 при комнатной температуре и ультрафиолетовом облучении
Z.V. Shomakhov, S.S. Nalimova, O.D. Zyryanova, V.M. Kondratev, Z.Kh. Kalazhokov, C.D. Bui, V.A. Moshnikov
Gas sensitivity of WO_x/WS_2 nanocomposites at room temperature under ultraviolet irradiation 1060

Н.А. Шостак
Особенности определения параметров кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании
N.A. Shostak
Features of determining the parameters of crystal lattice of ice-like associates of water molecules during hydrate formation 1071

Содержание 1079

Редакционная коллегия выражает благодарность:

– Исаеву Антону Владимировичу – начальнику отдела информационных ресурсов и технологий Администрации города Твери за участие в подготовке выпуска журнала;
– Карпенкову Алексею Юрьевичу – к.ф.-м.н., заведующему кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» за дизайн-макет обложки выпуска журнала.

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

Научное издание

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

ПЕРЕВОДНОЕ НАЗВАНИЕ: PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF THE STUDY OF CLUSTERS, NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS

ТРАНСЛИТЕРАЦИЯ НАЗВАНИЯ: FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY IZUČENIÂ KLASTEROV, NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV

Самсонов Владимир Михайлович – главный редактор;
Сдобняков Николай Юрьевич – заместитель главного редактора, ответственный секретарь.
Адрес редакции: 170002, Россия, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 217.

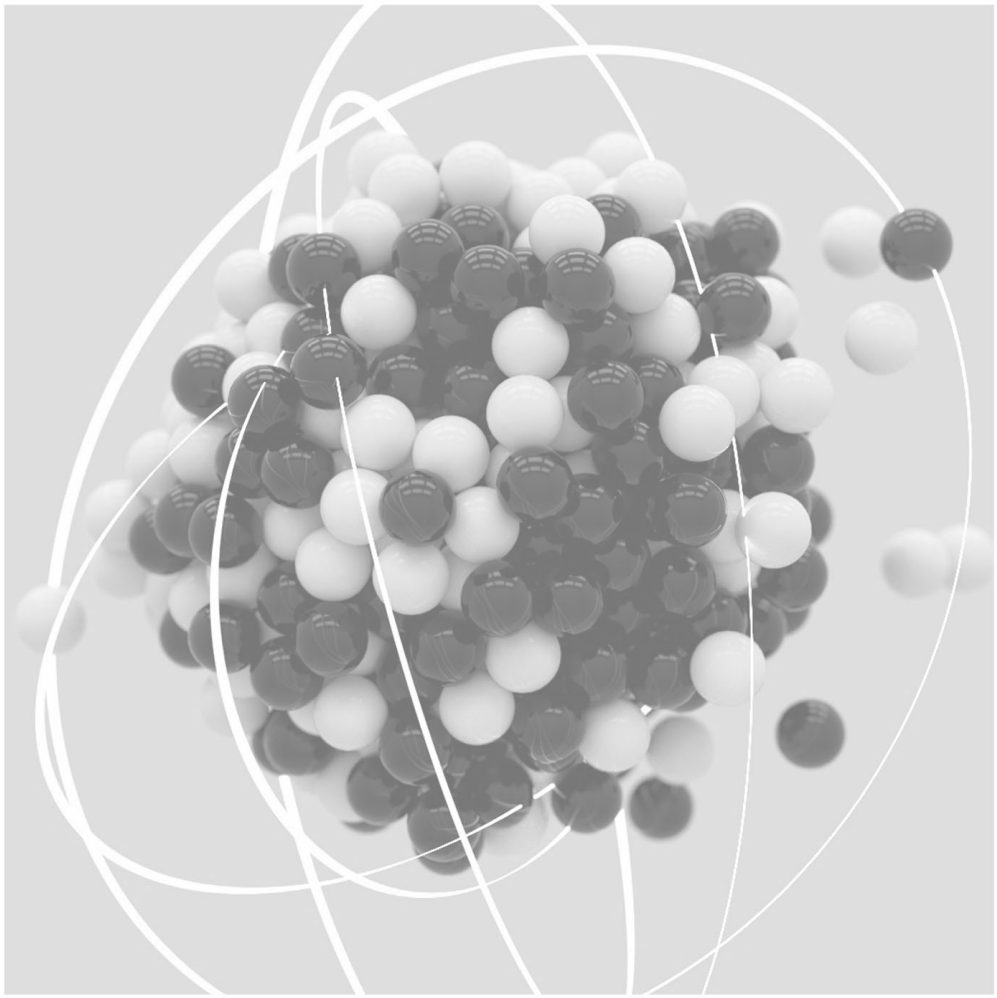
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Индекс издания в каталоге «Издания органов научно-технической информации» – 57378.
Каталожная цена – 15000 рублей.

выпуск 16
Дата выхода в свет 15.12.2024

Печатается с оригиналов авторов

Подписано в печать 15.11.2024. Формат 60 × 84 $^{1}/_{16}$.
Усл. печ. л. 63,24. Тираж 500 экз. Заказ № 257.
Издатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33.
Издательство Тверского государственного университета.
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.
Тел. (4822) 35-60-63.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Выпуск 16, 2024