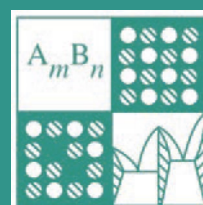


Том 60, Номер 4

ISSN 0002-337X
Апрель 2024



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 4, 2024

Ионно-плазменное модифицирование углеродных наноматериалов для электрохимических приложений <i>П. М. Корусенко, Е. В. Белецкий, О. В. Левин, К. А. Харисова, Д. А. Лукьянов, А. А. Верецагин, Е. В. Алексеева</i>	409
СВС-компактирование никелида титана: влияние примесей кислорода и водорода на структуру и свойства сплавов <i>Ю. В. Богатов, В. А. Щербаков, Д. Ю. Ковалев, Н. П. Черезов, Т. В. Барина, О. Д. Боярченко, М. И. Алымов</i>	431
Методы синтеза $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ со структурой перовскита <i>А. А. Гусев, И. П. Раевский</i>	441
Синтез одномерных структур триоксида молибдена и влияние водного раствора сахарозы на их обработку при гидротермальных условиях <i>Т. М. Зима, Н. Ф. Уваров</i>	447
Влияние дисперсности компонентов на транспортные свойства композитов $CaWO_4-Al_2O_3$ <i>А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева, А. А. Тушкова, О. В. Русских, Л. В. Адамова</i>	453
Синтез и исследование ап-конверсионного люминофора $KSrGd(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ <i>Н. М. Кожевникова</i>	464
Влияние состава многокомпонентных твердых растворов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ на их электрические свойства <i>С. Н. Мустафаева, С. М. Асадов, М. М. Годжаев</i>	470
Синтез, свойства и антибактериальная активность цинкзамещенного гидроксиапатита <i>М. В. Палежук, С. Н. Иванов, В. А. Волынкин, П. П. Якупов, Л. В. Васильева</i>	478
Термические свойства особо чистых стекол $Ga_{15}Ge_{10}Te_{75-x}I_x$ <i>Д. О. Патрушев, А. М. Кутьин, А. Д. Плехович, К. В. Балугева, А. П. Вельмузов, Е. А. Тюрина, И. И. Евдокимов, А. Е. Курганова</i>	490
Покрытие на основе TiO_2 , сформированное на ткани методом магнетронного напыления. Фотоактивные свойства ткани <i>Н. П. Пророкова, Т. Ю. Кумеева, Б. Л. Горберг</i>	497
Гомогенные и гетерогенные механизмы зарождения кристаллов в серебряносодержащих литиевосиликатных стеклах <i>Г. А. Сычева</i>	504
Структура и магнитные свойства манганитов $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0, 0.25$) <i>О. М. Федорова, Л. Б. Ведмидь, С. А. Упоров</i>	510

УДК 546:538.9:544.2

ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. П. М. Корусенко^{1, 2, *}, Е. В. Белецкий¹, О. В. Левин¹,
К. А. Харисова¹, Д. А. Лукьянов¹, А. А. Верещагин¹, Е. В. Алексеева¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034 Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7–9

²Омский государственный технический университет, Россия, 644050 Омск, пр. Мира, 11

*e-mail: korusenko_petr@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 04.06.2024 г.

Принята к публикации 05.06.2024 г.

Для массового практического внедрения 0D-, 1D- и 2D-углеродных наноматериалов, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна, а также графен, требуется разработка методик направленного модифицирования поверхности для придания углеродным наноматериалам особых свойств, что является ключевой научной и технологической задачей. В настоящем обзоре обобщены различные подходы к получению углеродных наноматериалов, ковалентно модифицированных анионными группами с использованием ионно-плазменных технологий, а также рассмотрены области применения таких материалов в электрокатализе и химических источниках тока.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, функционализация поверхности, анионные группы, ионно-пучковая и плазменная обработка, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0002337X24040017, **EDN:** NAVYUD

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия углеродные наноматериалы (УНМ), синтез которых впервые был произведен более 70 лет назад [1], такие как фуллерен, графен, углеродные нанотрубки, находят широкое применение в различных областях науки и технологий: катализе, очистке воды, хранении энергии, медицине и т. д. [2, 3]. Основные особенности УНМ обусловлены их большой площадью поверхности и высокой долей атомов, находящихся на поверхности, по отношению к атомам, находящимся в объеме [4, 5]. Поскольку энергетические характеристики поверхностных атомов отличаются от объемных, химические и физические свойства УНМ, обогащенных поверхностными атомами, существенно отличаются от свойств тех же материалов, образованных более крупными частицами [5], у которых основная масса вещества находится в объеме. Поэтому ключевым параметром, определяющим свойства и применимость УНМ, является дисперсность. Эта величина обратно пропорциональна среднему диаметру частиц и определяется удельной поверхностью, т.е. отношением общей поверхности частиц к единице массы дисперсной фазы. Для создания функциональных материалов на основе УНМ применяются различные подходы, од-

нако большинство из них так или иначе связаны с диспергированием УНМ в жидкости и использованием полученных дисперсий в технологических процессах. В то же время исходные УНМ образуют нестабильные дисперсии, которые со временем агрегируют с образованием более крупных агломератов, что негативно сказывается на их площади поверхности и, следовательно, на обусловленных наноразмерностью уникальных свойствах [6]. Для улучшения дисперсности необходимо повысить дзета-потенциал УНМ, т.е. электрический потенциал вблизи поверхности наноструктуры. Создание заряда на поверхности УНМ обеспечивает отталкивание между частицами, препятствует их агрегации и обеспечивает устойчивость дисперсии. Это может быть достигнуто путем адсорбции заряженных частиц (через силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса) или ковалентного модифицирования поверхности ионными и, в частности, анионными группами [7].

Ковалентное модифицирование, то есть образование ковалентной связи между поверхностью и функциональной группой, позволяет создать максимально сильную связь на границе “функциональная группа/поверхность УНМ”. В отличие от адсорбционного модифицирования, ко-

валентное в большинстве случаев необратимо, и для разрыва соединяющей функциональную группу с поверхностью связи требуется энергия порядка 100–200 ккал/моль [8]. Известно несколько типов анионных групп, которые могут быть напрямую или через промежуточный фрагмент ковалентно связаны с поверхностью УНМ. Наиболее распространенным среди таких фрагментов является карбоксильная группа ($-\text{CO}_2\text{H}$), являющаяся остатком карбоновой кислоты [9]. Карбоксильные группы почти всегда присутствуют на поверхности углеродных материалов как продукты их частичного окисления, однако могут быть присоединены посредством дополнительных химических превращений. Карбоксильные группы как слабые кислоты являются рН-зависимыми. Кислотность этих групп зависит от окружения и типа присоединения к поверхности, однако типичные значения их рН находятся в диапазоне 3.5–5, что позволяет управлять дзета-потенциалом модифицированных карбоксильными группами частиц путем изменения рН среды. Благодаря вышеописанной особенности существует возможность увеличить агрегационную и седиментационную устойчивость водных дисперсий УНМ в процессе ковалентного модифицирования путем контроля значения рН.

Карбоксильная группа может подвергаться широкому спектру химических трансформаций, что делает ее удобным инструментом для дальнейшего модифицирования УНМ. Она может быть удалена или замещена с использованием различных реакций декарбоксилирования, восстановлена до альдегида или карбинола, превращена в нитрил, сложный эфир или амид. Последние две реакции являются наиболее удобными способами модифицирования УНМ.

Помимо карбоксилатных групп, УНМ могут быть модифицированы серосодержащими функциональными группами, а именно, сульфонатными ($-\text{SO}_3\text{H}$) и сульфатными ($-\text{OSO}_3\text{H}$), давая сульфокислоты и органические гидросульфаты соответственно [10]. Эти группы по кислотности сравнимы с серной кислотой, что делает их практически рН-независимыми: они депротонированы и несут отрицательный заряд при любых значениях рН. Сульфонатные и сульфатные группы обладают слабой способностью к координации и низкой реакционной способностью. Основные реакции сульфонатных групп – получение органических сульфонатов (склонность к гидролизу) и сульфонамидов. Сульфатные группы являются хорошими уходящими группами и могут быть замещены различными нуклеофилами, а также гидролизваны в кислой среде до соответствующих спиртов.

Есть упоминания об использовании фосфорсодержащих функциональных групп, а именно, фосфонатов ($-\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$) и фосфатов ($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$), для модифицирования УНМ [11]. Такие группы, хотя и превосходят по кислотности карбоксильные, являются рН-зависимыми и приобретают нейтральный заряд в сильно кислых средах, а также способны к координации переходных металлов, особенно *из f*-рядов. Фосфатные группы легко гидролизуются с образованием гидроксильных групп.

Таким образом, модифицирование поверхности УНМ анионными группами является эффективным способом предотвращения агрегации наночастиц [12] и позволяет создавать на их основе стабильные дисперсии. Кроме того, такое изменение поверхности УНМ приводит к улучшению каталитических, адсорбционных и энергозапасующих свойств материалов [12].

Ранее был опубликован ряд обзоров по синтезу и применению углеродных наноматериалов, модифицированных анионными группами. Однако они посвящены отдельным типам наноматериалов, отдельным анионным группам, например сульфоновым [13–16], конкретным материалам, например углеродным нанотрубкам [17], либо определенным областям применения модифицированных материалов, таким как производство биодизельного топлива [13–15, 17–21]. Важно отметить, что большинство обзоров связано с химическими методами анионного модифицирования УНМ. Количество обзоров, посвященных модифицированию УНМ функциональными группами с использованием ионно-плазменных методов обработки, ограничено отдельными работами. В настоящем обзоре обобщены различные подходы к получению УНМ, ковалентно модифицированных анионными группами с использованием ионно-плазменных технологий, а также рассмотрены области применения таких материалов в практически важных научных областях: электрокатализе и химических источниках тока.

ТИПЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Материалы, в том числе и УНМ, можно классифицировать по их размерности: *0D*-, *1D*- и *2D*-материалы (рис. 1). Эта классификация зависит от количества псевдоконтинуальных размеров, которыми они обладают. Размерность УНМ существенно влияет на их физико-химическое поведение, химические свойства, методы модифицирования и возможности применения.

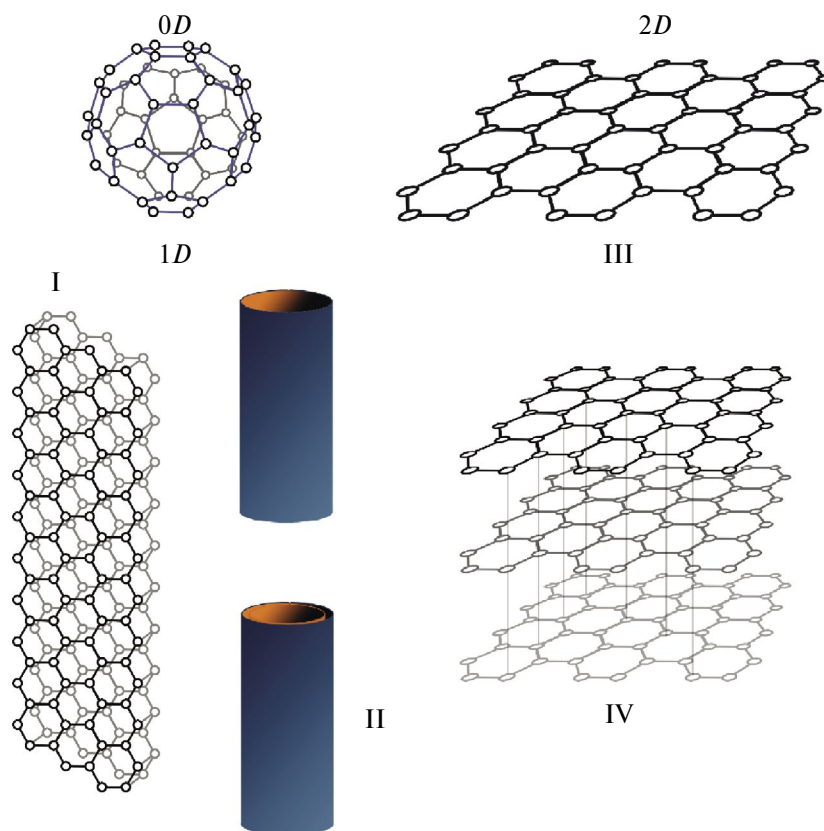


Рис. 1. Углеродные наноматериалы в соответствии с их размерностями. 0D-УНМ – фуллерены, 1D-УНМ – ОУНТ (I) и МУНТ (II), 2D-УНМ – однослойные графеновые листы (III) и структуры из нескольких слоев графена (IV).

Примером 0D-УНМ являются фуллерены – углеродные нанокamеры, диаметр которых составляет всего несколько нанометров [22, 23].

К 1D-УНМ относятся одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ, SWCNTs) [24, 25], многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ, MWCNTs) [25], углеродные нановолокна (УНВ, CNF), углеродные нанорожки и наноконусы [26, 27]. Несмотря на структурное сходство с графеновыми листами, углеродные нанорожки и наноконусы относятся к категории одномерных материалов [27, 28].

К 2D-УНМ относятся в первую очередь однослойные графеновые листы (graphene sheets), а иногда и структуры из нескольких слоев графена (bilayer, few-layer graphene), обладающие уникальной двумерной кристаллической решеткой. Важно отметить, что УНМ, состоящий из нескольких графеновых листов, связанных между собой сильными π – π -взаимодействиями, также считается графеном [29, 30]. В данном обзоре основное внимание уделяется 0–2D-УНМ, модифицированным с использованием ионно-плазменных технологий.

Графен: двумерный аллотроп углерода. Графен, уникальный двумерный аллотроп углерода, был впервые открыт в 2004 году Геймом и Новоселовым [29]. Этот материал имеет толщину всего в один атом и обладает удивительным сочетанием физических и химических свойств, что делает его весьма востребованным. Изолированный слой графена благодаря чрезвычайно сильным внутрислойным σ -связям в графеновых листах является одним из самых жестких известных материалов, обладая высоким модулем Юнга, равным примерно 1 ТПа [30]. Это обеспечивает его широкое применение в композиционных материалах, армирующих различные матрицы [31–33]. Графен обладает высокой электропроводностью, что делает его ценным материалом в полупроводниковой технике. Он находит применение при изготовлении сверхбыстрых транзисторов. Высокая теплопроводность графена позволяет использовать его в различных областях применения, связанных с отводом тепла [34].

В идеальном графене каждый атом углерода находится в sp^2 -гибридизации, образуя высокостабильную гексагональную “бензольную” изотропную двумерную кристаллическую ре-

шетку. Однако реальная структура графеновых листов значительно сложнее и остается областью продолжающихся исследований [30]. Края графена, образующиеся при разрезании графенового слоя, представляют собой сложные химические образования, обусловленные неиспользованными валентностями, не включенными в графеновую решетку [35]. Как правило, эти края заняты преимущественно кислородсодержащими функциональными группами, включая карбоксилаты, карбонилы, гидроксигруппы, лактоны и оксациклы [36, 37]. Атомы углерода на краях принимают зигзагообразную или кресельную конфигурацию, что придает графену различную реакционную способность [38, 39]. Образование вакансий в решетке графена приводит к разрыву трех коротких и прочных С–С-связей. Моновакансии из-за своей высокой энергии нестабильны и могут объединяться в дивакансии и более сложные кластеры, образуя в итоге поры. Эти дефекты служат местами крепления активных частиц и вносят существенный вклад в функционализацию графена [40]. Кроме того, атомные примеси, например атомы азота, могут также создавать внутрислоевые дефекты в исходной структуре графена.

Графен может быть получен различными методами, каждый из которых обеспечивает свою степень контроля структуры и чистоты, что позволяет решать конкретные задачи. Ниже мы рассмотрим некоторые популярные методы его получения [34].

Физическое отшелушивание и контролируемый синтез. Методы физического отшелушивания или прямого синтеза, такие как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), позволяют получать графен с малым количеством дефектов и высокой степенью чистоты, что делает их крайне важными для фундаментальных исследований и таких приложений, как микроэлектроника. Эти методы позволяют контролировать структуру и размер графеновых листов. Однако их производительность невелика [34].

Массовое производство: химическая обработка графита. В отличие от физического отшелушивания, массовое производство графена основано на химической обработке графита (рис. 2). При этом используется многоступенчатый процесс, начальным этапом которого является создание оксида графена (ОГ) путем окислительной эксфолиации графита [41, 42]. Вместе с этим окислители интеркалируются в межслоевое пространство (около 0.34 нм), что приводит к окислению атомов углерода в глубине графитовой решетки. В результате ослабевают π–π-стэкинг-взаимодействия, удерживающие слои вместе, что способствует отшелушиванию окис-

ленных слоев углерода. При этом поверхность графена содержит гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и оксиановые фрагменты. Впоследствии восстановленный оксид графена (ВОГ) с высокой степенью разупорядоченности получают путем восстановления отшелушенного ОГ с помощью химических реагентов, таких как гидразин или борогидрид натрия. Поскольку в ВОГ сохраняется значительное количество остаточных дефектов и функциональных особенностей, его часто называют “графеноподобным материалом”.

Одностенные углеродные нанотрубки. ОУНТ представляют собой листы графена, свернутые в цилиндры (1D I, рис. 1) [43]. В зависимости от вектора хиральности ОУНТ имеют несколько разновидностей: креслообразные, зигзагообразные и хиральные ОУНТ (рис. 3) [43, 44]. Диаметр ОУНТ обычно не превышает 2 нм, а отношение их длины к толщине может превышать 10^7 [45, 46]. В зависимости от метода роста, используемого при производстве, ОУНТ могут иметь открытые или закрытые концы. Вершины ОУНТ часто напоминают половинки фуллерена, характеризующиеся наличием пятиугольных колец, необходимых для формирования цилиндрической структуры нанотрубки [47, 48].

Многостенные углеродные нанотрубки. МУНТ состоят из множества коаксиально вложенных друг в друга ОУНТ, что увеличивает их диаметр (1D II, рис. 1). Расстояние между оболочками МУНТ близко к межслоевому расстоянию графена, обычно находящемуся в диапазоне 0.32–0.35 нм [49].

Синтез углеродных нанотрубок может быть осуществлен физическими методами, такими как электродуговой разряд, лазерная абляция, или с использованием химических методов, например CVD, позволяющих точно контролировать отдельные параметры нанотрубок (хиральность, внешний диаметр, длину и др.) путем подбора параметров синтеза, соответствующего катализатора или использования молекулярных затравок [50].

Отдельные углеродные нанотрубки обладают удивительным сочетанием жесткости, прочности и упругости, что отличает их от других волокнистых материалов [51, 52]. Будучи одномерными 1D-структурами, они демонстрируют значительную микроскопическую анизотропию физических свойств, причем электро- и теплопроводность вдоль оси трубки на порядки выше, чем в боковых измерениях [53, 54]. Примечательно, что МУНТ обычно обладают металлической проводимостью, за исключением случаев, когда

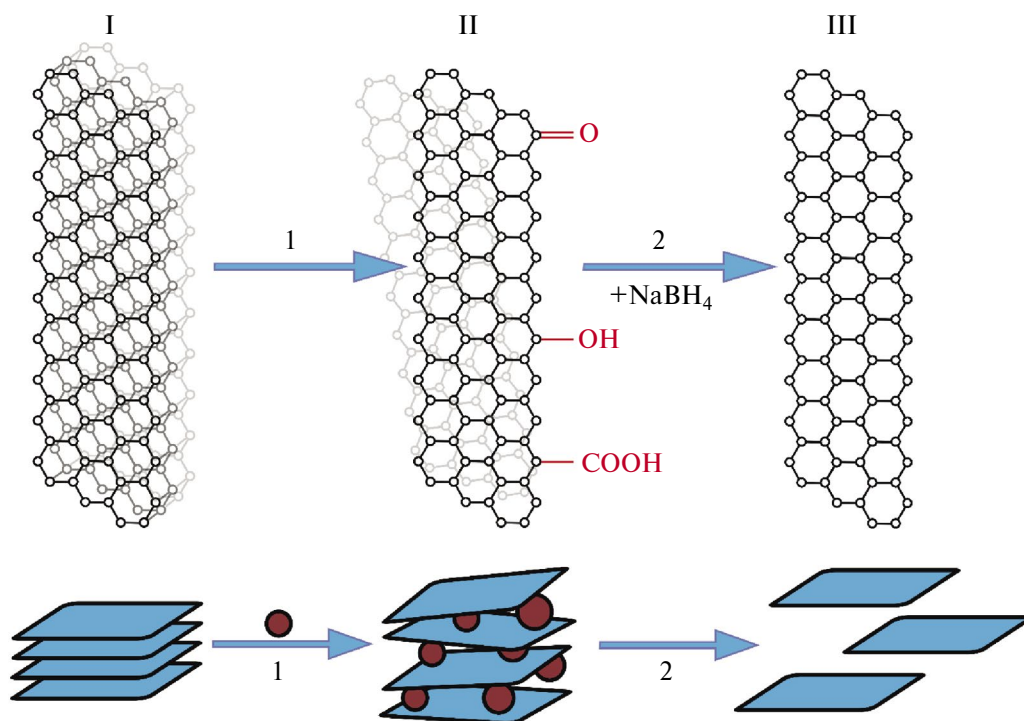


Рис. 2. Схема химического синтеза графена из графита: графит (I) в процессе окисления (1) становится оксидом графена (II), который в процессе восстановления (2) превращается в восстановленный оксид графена (III).

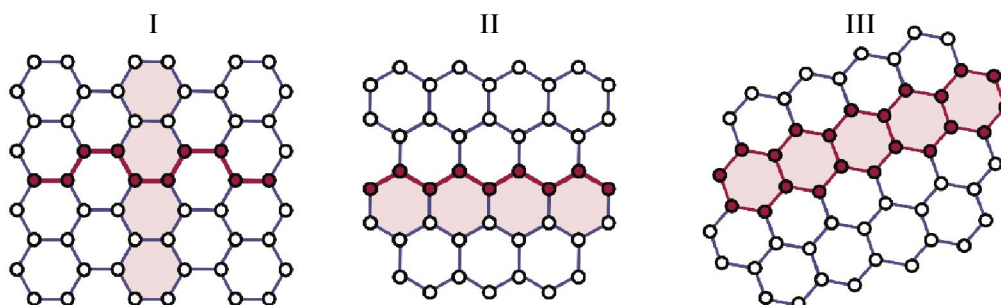


Рис. 3. Разновидности ОУНТ в зависимости от вектора хиральности: креслообразная (I), зигзагообразная (II) и хиральная (III).

их поверхность модифицирована. Например, облучение МУНТ пучком ионов аргона приводит к уменьшению концентрации делокализованных электронов, смещению проводимости из металлического в *p*-тип за счет образования точечных и протяженных дефектов, а также введения кислородсодержащих функциональных групп [55].

Углеродные нановолокна. УНВ классифицируются как *sp*²-углеродные структуры, диаметр которых варьируется от нескольких нанометров до нескольких микрон [56, 57]. Их внутренняя структура в зависимости от метода синтеза имеет разнообразные конфигурации: пористую,

полую, спиралевидную, скрученную и др. [58]. При укладке конусообразных графеновых слоев получается структура, известная как “елочка”, а уложенную чашеобразную структуру часто называют “бамбуковой” [58]. Боковые стенки УНВ аналогичны краям графена, что делает их более химически реакционноспособными и, следовательно, открывает широкие возможности для функционализации. Волокна с открытыми краевыми плоскостями по всей внутренней и внешней поверхности имеют полую сердцевину, окруженную цилиндрическим волокном, что создает уникальную углеродную наноструктуру. Эти краевые области особенно реакционноспособны и облегчают химическое модифицирование поверхности волокна [56].

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УНМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Вне зависимости от типа УНМ большинство их уникальных свойств (смачиваемость, адгезия, стойкость к истиранию или износу, вязкость, электрические свойства и др.) определяется именно поверхностными функциональными группами. Для придания УНМ заданных свойств требуется изменение состава их поверхностных слоев путем формирования точечных и протяженных структурных дефектов с последующим присоединением кислородсодержащих функциональных групп (КСФГ), что осуществляется при помощи различных физических и химических методов. Одним из способов модифицирования поверхности УНМ является применение ионно-плазменных методов обработки, основанных на использовании пучков заряженных частиц. Эти методы менее трудоемки, более контролируемы и экологически безопасны в сравнении с методами мокрой химии, но требуют специального оборудования. Далее мы рассмотрим физические принципы ионно-пучковой и плазменной обработки, а также детали функционализации кислородсодержащими группами ряда УНМ.

Ионно-пучковое модифицирование УНМ. Одним из распространенных физических методов модифицирования материалов, в том числе углеродных, является использование ионных пучков различной интенсивности. Экспериментальные и теоретические исследования по изучению взаимодействия ионных пучков с УНМ (фуллеренами, графеном, ОГ, нанотрубками, аморфным углеродом и др.) приведены в работах [55, 59–95]. Особенность использования ионных пучков связана с тем, что данный вид энергетического воздействия сопровождается различными изменениями морфологии, атомной и электронной структуры как отдельных поверхностных, так и объемных областей УНМ за счет ионизации атомов рабочего газа с их последующим ускорением до заданных значений энергии. Это в свою очередь приводит к образованию структурных дефектов (оборванных связей, моно- и дивакансий, а также мультивакансий и т.д.) и последующему присоединению вблизи них различных функциональных групп. Кроме этого, при определенных параметрах ионный пучок оказывает легирующий эффект. Это приводит к изменению электронных, механических, оптических, каталитических и других характеристик обрабатываемого материала [64, 65, 71, 76, 96–98]. Варьируя параметры облучения (тип ионов, энергию и плотность тока пучка, время воздействия, давление и состав атмосферы в рабочей камере), можно направленно модифицировать

поверхность и объем материала, придавая ему необходимые характеристики. В этой части обзора мы рассмотрим исследования, связанные с ионно-индуцированной функционализацией поверхности УНМ за счет образования структурных дефектов и присоединения КСФГ.

Физические принципы ионно-лучевой обработки наноматериалов и основные особенности облучения УНМ. Физический принцип ионно-пучковой обработки основан на ионизации рабочего вещества (обычно инертного газа) под действием ускоренных электронов, эмитируемых из катода, расположенного в ионизаторе (рис. 4). Затем, в зависимости от технологического процесса, ионы ускоряются до необходимой энергии, фокусируются и направляются на образец. Для модифицирования УНМ используются ионные пучки различных газов, например He^+ , H^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Kr^+ , Xe^+ , соединений кислорода, фторсодержащие соединения [76, 93, 94, 99], а также пучки Li^+ , C^+ , Si^+ , Ag^+ , Cs^+ , Pb^+ , U^+ [64, 68, 78, 99]. Контролируя параметры облучения, можно получать материалы с воспроизводимыми свойствами. Вместе с тем, следующие параметры облучения играют основную роль в изменении свойств материалов: энергия облучения (E), флюенс пучка ионов (F), поток ионов (j) и температура подложки во время облучения (T).

Энергия облучения определяет глубину проникновения иона в материал. Обычные значения E варьируются от нескольких сотен эВ до нескольких МэВ, что соответствует глубине

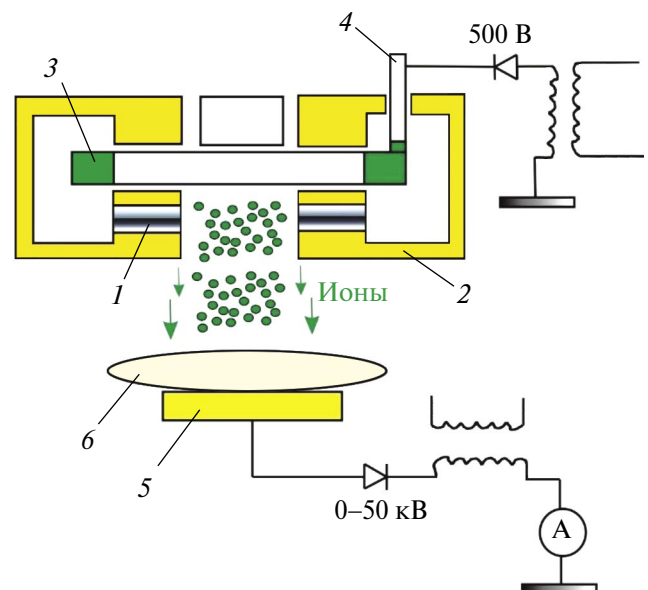


Рис. 4. Общая схема источника ионов с подачей потенциала на образец: 1 – магниты, 2 – катод, 3 – анод, 4 – ввод газа, 5 – столик для образцов, 6 – образец.

имплантации от нескольких нанометров до нескольких микрон.

Флюенс пучка ионов связан с количеством ионов, внедренных в матрицу. Параметр F в процессе облучения УНМ колеблется от нескольких 10^{13} до нескольких 10^{19} ионов/см².

Поток ионов определяется как количество ионов, введенных на единицу поверхности материала в единицу времени:

$$j = F/t. \quad (1)$$

При этом чем больше поток ионов, тем меньше время ионной обработки.

Температура подложки во время облучения значительно влияет на подвижность внедренных ионов и их распределение в модифицированном слое материала, а также может способствовать отжигу структурных дефектов.

Анализ работ [55, 59–87, 95, 100–102] показывает, что наиболее изученным типом УНМ, которые подвергается ионному модифицированию, являются углеродные нанотрубки, в част-

ности МУНТ. В процессе ионно-пучковой обработки в МУНТ чаще всего происходят следующие процессы: аморфизация и образование наностержней (рис. 5а); сварка отдельных нанотрубок с образованием жгутов и сшитых УНТ (рис. 5б); функционализация поверхности УНТ путем присоединения КСФГ различного состава и концентрации.

Поверхностная функционализация УНМ кислородсодержащими группами. В отличие от других методов функционализации поверхности нанотрубок, ионное облучение является чистым, эффективным и селективным методом последующей обработки УНМ. Такой подход не создает жидких отходов (как в методах химического модифицирования) и позволяет функционализировать поверхность с точным контролем дозы ионов (флюенса) и энергии ионов, вводимых в слой образца [103, 104]. Кроме того, путем изменения основных параметров ионного облучения (энергия, флюенс, поток ионов, температура материала) можно влиять (в меньшую или большую сторону) на образование структурных дефектов в УНМ. Известно немного работ, посвященных направленной функционализации поверхности углеродных нанотрубок КСФГ с использованием ионных пучков [55, 76, 79, 80,

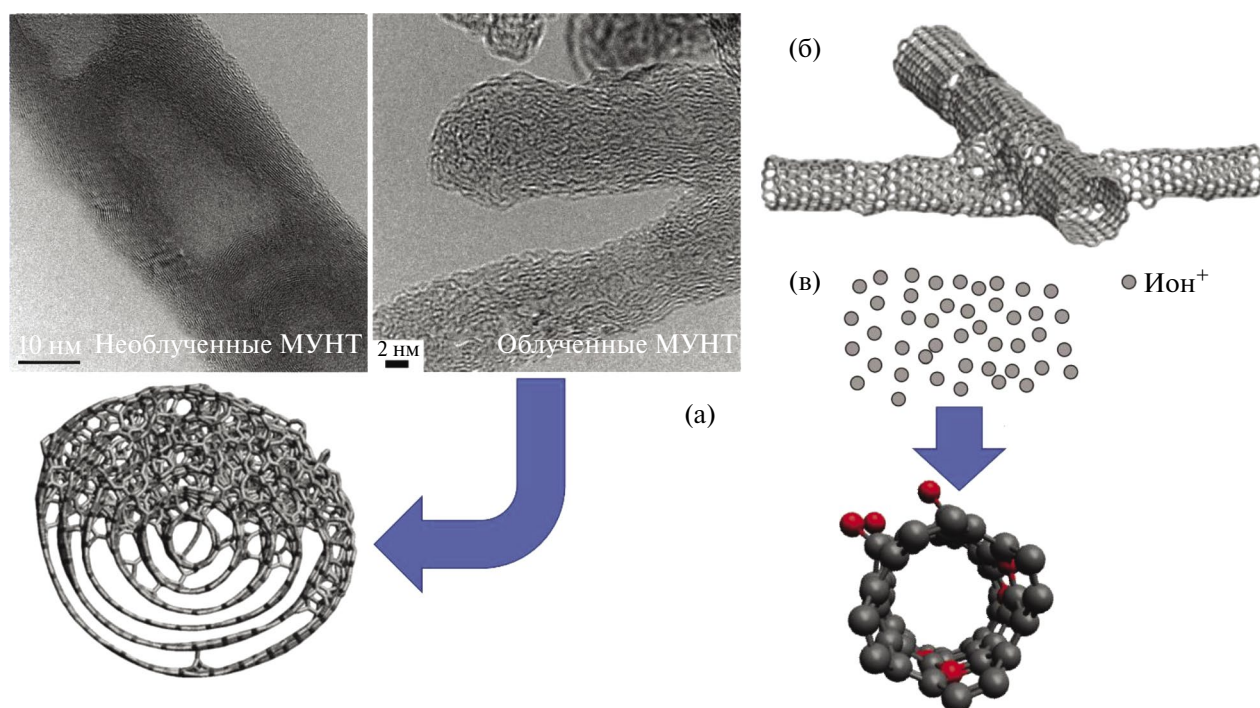


Рис. 5. Иллюстрация некоторых эффектов при облучении МУНТ ионными пучками: а – ПЭМ-изображения МУНТ до и после облучения ионами Ar^+ ($E = 5$ кэВ, $\Phi = 5 \times 10^{16}$ ион/см²) и схематическое изображение области аморфизации в структуре МУНТ; б – сварка двух нанотрубок; в – фрагмент УНТ после ионного облучения и последующего контакта с окружающей средой, приводящих к присоединению кислородсодержащих групп (черные шарики – углерод, красные – кислород).

82, 84–86, 104–111]. Для наглядности некоторые параметры облучения и концентрации КСФГ обобщены в табл. 1. В работе [104] проведено детальное исследование параметров воздействия пучка ионов кислорода (время экспозиции, энергия) на тип и количество функциональных кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. Важным результатом работы является обнаруженный эффект увеличения концентрации карбоксильных групп в результате увеличения времени обработки поверхности. По мнению авторов, этот результат связан с дополнительным насыщением карбонильных групп кислородом с образованием карбоксильных групп. Однако изменение энергии пучка не приводит к такому результату (рис. 6).

В работе [106] исследовано воздействие фокусированного ионного пучка (ФИП, FIB) на отдельные участки нанотрубок. Показано, что ФИП с параметрами пучка 5×10^{-6} нм² для ионов Ga⁺ с энергией 30 кэВ позволяет формировать дефекты в определенных областях нанотрубок. После контакта с окружающей средой отмечено наличие фрагментов O=C–O, C=O и C–O–H, локализованных на облученных участках. К сожалению, количественное содержание

карбоксильных групп в облученных образцах авторами не оценивалось. Наиболее полные результаты по изучению особенностей функционализации поверхности МУНТ с использованием ионных пучков различной интенсивности получены в работах [55, 79, 80, 84–86, 107–110]. Авторами установлено, что количество структурных дефектов и концентрация функциональных групп на поверхности МУНТ определяются главным образом плотностью энергии и флюенсом пучка, а также типом ионов (массой). Вместе с этим было показано, что энергия ионного пучка во многом определяет только область модифицирования (преимущественно глубину проникновения): чем она ниже, тем больше ионов взаимодействует только с поверхностными атомами углерода. Важно отметить, что присоединение КСФГ происходит преимущественно после облучения ионным пучком при контакте с окружающей средой.

Опубликованные данные позволяют заключить, что облучение ионами с энергией до нескольких кэВ и флюенсом пучка около 10^{14} – 10^{18} ионов/см² способствует формированию на поверхности МУНТ большого количества функциональных кислородсодержащих групп. При этом количество COOH-групп, об-

Таблица 1. Влияние параметров облучения углеродных нанотрубок на общую концентрацию кислорода и содержание COOH-групп

Вид УНМ	Тип иона	Флюенс, ион/см ²	Энергия, кэВ	Концентрация кислорода, мол.%	Концентрация, COOH-групп, мол.%	Источник
МУНТ, легированные атомами азота	Ar	1.2x10 ¹⁶	5	12.07	2.6	[82]
		5.5x10 ¹⁶		16.26	4.3	
		Нет информации	0.25	9.8	1.7	
Вертикально ориентированный массив МУНТ	O ₂	Нет информации	0.5	15.4	4.8	[104]
		Нет информации	1.5	14.5	3.2	
		Нет информации	2.0	16.0	2.3	
		5x10 ¹⁵		9.11	-	
МУНТ	He	1x10 ¹⁶	80	11.17	-	[111]
		2x10 ¹⁶		11.54	-	
		1x10 ¹⁶		13.3	-	
МУНТ	He	5x10 ¹⁶	5	15.2	-	[111]
		1x10 ¹⁶		15.7	-	
		5x10 ¹⁶	15	16.8	-	
МУНТ	N ₂	5x10 ¹⁷	5	12.8	1.7	[105]
МУНТ	Ar	5x10 ¹⁸	12	4.86	1.7	[84]
	He	5x10 ¹⁶	15	8.38	2.8	
МУНТ	O ₂	Нет информации	0.03	19	5.1	[76]

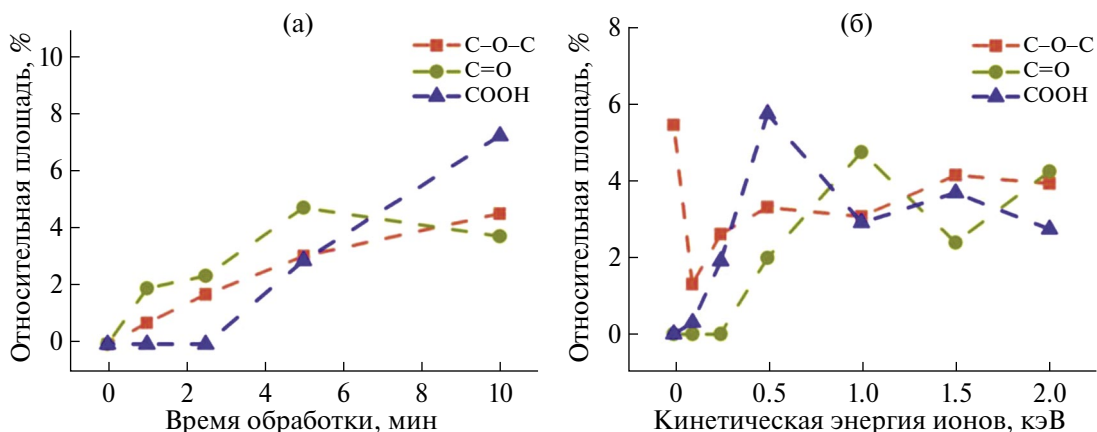


Рис. 6. Изменение относительной площади компонентов C1s-фотоэлектронного спектра вертикально ориентированных МУНТ, связанных с кислородом (C–O–C), (C=O) и (–COOH), в зависимости от времени обработки при энергии ионов 1 кэВ (а) и кинетической энергии ионов при времени обработки 5 мин (б) [104].

разующихся при таком способе энергетического воздействия, составляет от 1.7 до 10.4 мол.% в зависимости от параметров облучения (табл. 1). Дальнейшее развитие метода ионно-пучковой функционализации углеродных нанотрубок позволит направленно прикреплять к их поверхности большее количество COOH-групп, что, как ожидается, повысит характеристики материалов химических источников тока на их основе в несколько раз.

Плазменная обработка. *Физические основы плазменной обработки УНМ.* Плазма – четвертое состояние материи, содержащее как заряженные, так и нейтральные частицы в различных возбужденных состояниях и образующееся при полной или частичной ионизации газа [112, 113]. Она электропроводна и электрически квазинейтральна, хотя при определенных условиях в плазме может образовываться объемный заряд [114]. Существует высокотемпературная плазма с температурой $\sim 10^7$ К и практически полной ионизацией газа и низкотемпературная плазма с температурой $\sim 10^4$ К, ионизация которой составляет менее 1% [112]. Низкотемпературную плазму можно дополнительно разделить на тепловую, в которой температура всех типов частиц одинакова и составляет $\sim 10^4$ К, и нетепловую, в которой температура электронов достаточно высока для поддержания ионизационного баланса, а тяжелые частицы (ионы, нейтральные частицы, радикалы) находятся практически при комнатной температуре или ниже (< 300 К). Этот тип плазмы реализуется в тлеющих разрядах низкого давления, короне, плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР), плазменных струях и является основным для модифицирования и получения различных наноматериалов [115–118].

В настоящее время активно развивается применение плазмы для модифицирования поверхности УНМ [119–121]. Наличие частиц с высокой энергией в газообразных, жидких или смешанных средах позволяет ускорить химические и электрохимические реакции без присутствия катализатора [122–124]. Преимуществами применения низкотемпературной плазмы являются возможность генерировать окислители и восстановители непосредственно в реакционной смеси или в месте контакта разряда с обрабатываемой подложкой, высокая скорость синтеза, простота экспериментальной установки и непрерывность процесса обработки [119, 125–129].

Основной принцип работы установок генерации плазмы, работающих при различных условиях, представлен на рис. 7. Электрический разряд происходит либо в газовой фазе, как при ДБР, тлеющем разряде, радиочастотной плазме, либо в жидкой фазе.

ДБР представляет собой самоподдерживающиеся электрические разряды между изолированными электродами (рис. 7А) [130]. Наличие изолирующего материала на пути электрического разряда позволяет создать самопульсирующую нетепловую плазму при нормальном давлении, что непосредственно влияет на природу образующихся частиц и их энергетическое состояние [130]. Если убрать изолирующую прокладку, то получится традиционный электрический разряд, а если конфигурацию электрода сделать в виде сопла и подавать газ под давлением, то образуется шлейф электрического разряда [131]. Для плазменной обработки УНМ помещается в шлейф разряда (рис. 7Б).

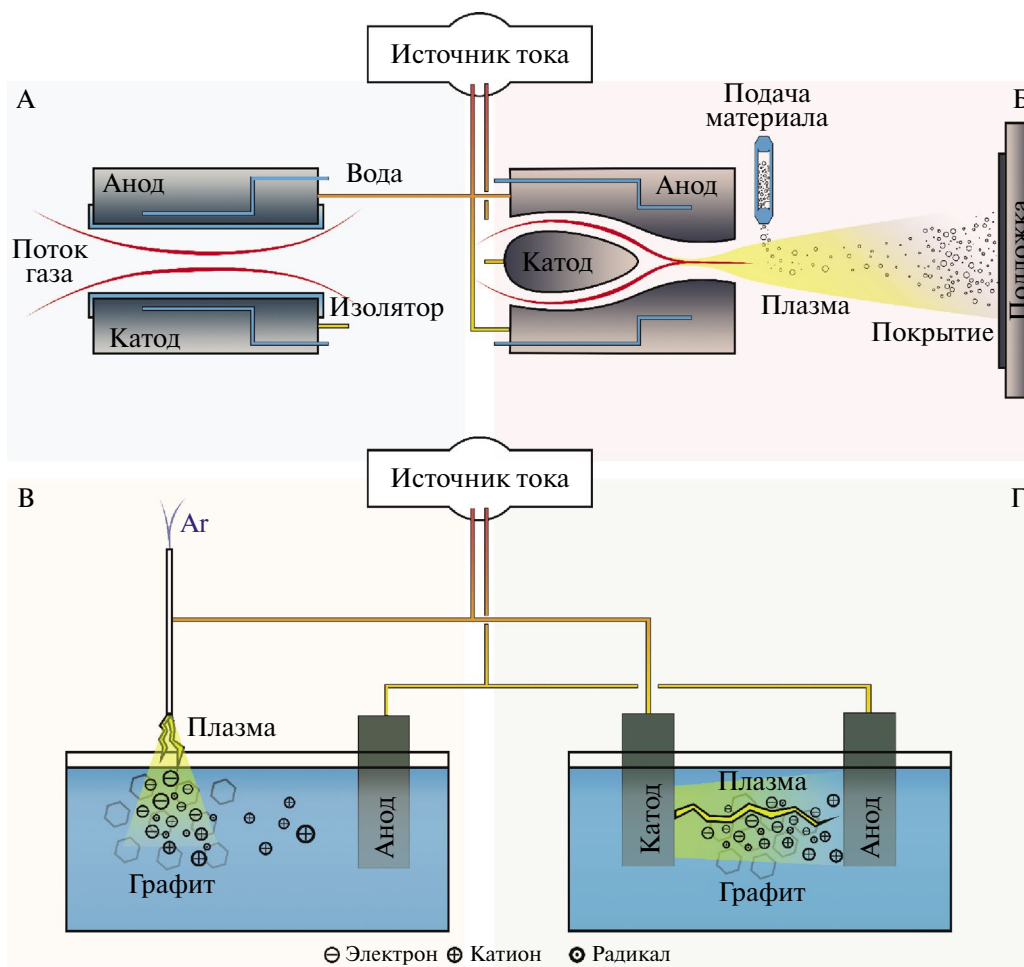


Рис. 7. Газообразный плазменный разряд: ДБР (А), плазменный факел (Б); граница раздела плазма/жидкость: атмосферный микроплазменный разряд под водой (В), плазменный разряд в воде (Г).

Также для модифицирования УНМ используются разряды над жидкостью или внутри жидкости (рис. 7В и 7Г). В первом случае используется так называемый микроплазменный разряд – разряд при атмосферном давлении, возникающий между электродом над жидкостью и ее поверхностью [131, 132]. Противозлектрод в этом случае находится в жидкости. На границе плазма/жидкость появляются частицы различной природы: катионы, анионы, радикалы, электроны, которые участвуют в окислительно-восстановительных процессах на границе и внутри жидкости [133]. Во втором случае разряд возникает между электродами, помещенными в жидкость. Высокая температура плазмы приводит к испарению жидкости и прохождению электрического разряда в ее парах. При этом граница раздела плазменного разряда и жидкости насыщается частицами различной энергии, которые также вызывают окислительно-восстановительные процессы на границе и внутри жидкости [134].

Поверхностная функционализация УНМ кислородсодержащими группами. Плазменные методы применяются для модифицирования различных углеродных материалов функциональными анионными группами, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Одной из основных задач такого модифицирования является определение условий кислородно-водородного газового разряда на содержание $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ в УНТ для повышения их гидрофильности и снижения агрегации (табл. 2) [115]. В случае разряда в смеси $\text{Ar}+\text{O}_2$, вероятно, протекает ряд реакций, которые можно представить в виде уравнений (2)–(6) [135, 136]. Далее катионы кислорода и аргона окисляют атомы на поверхности УНМ с образованием карбоксильных групп

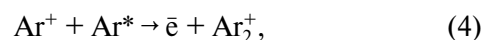
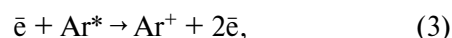
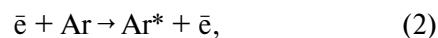
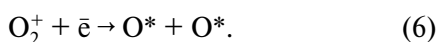


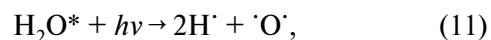
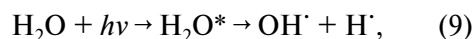
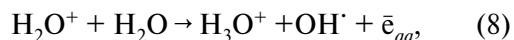
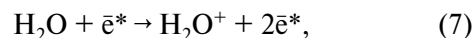
Таблица 2. Параметры плазменного разряда для модифицирования УНМ кислородсодержащими группами

Вид УНМ	Тип разряда	Параметры разряда	Содержание кислорода (до и после обработки), мол.%	Источник
УНТ	Газовый тлеющий разряд	Соотношение газовых смесей O ₂ : H ₂ = 1 : 1 (давление 10 ⁻⁵ мбар). Ток 1.5 мА, напряжение 800 В (разряд постоянного тока)	—	[115]
Мембраны из УНТ	Газовый тлеющий разряд	Соотношение газовых смесей Ar : O ₂ = 70 : 40 (давление 2 Па). Частота 13.56 МГц (разряд переменного тока)	До 23.5 После 42.2	[137]
УНТ	Искровое плазменное спекание	Разряд при 1000–1100°С в течение 5 мин под осевым давлением 22–30 МПа в вакууме 10 ⁻² Торр в атмосфере HNO ₃	До 0.1 После 11.3	[116]
УНТ	Радиочастотная кислородно-плазменная обработка	Частота 13.56 МГц, максимальная мощность 1000 Вт. Затем камера была дегазирована до 10 ⁻⁵ Торр, подавалось 30 см ³ газообразного кислорода при давлении 0.3 Торр. Использованы различные мощности (50, 75 и 100 Вт) и времена (3, 10 и 30 мин)	После 32.35	[138]
Нанюглерод	Плазма в жидкости	Смесь бензола и 1,4-диоксана в воде. Частота 20 кГц, время 10 мин, напряжение 1.2–1.6 кВ (разряд постоянного тока)	После 24.9 – 39.5	[139]
Активированный углерод	Радиочастотная плазма	Разряд в CO ₂ /Ar в течение 10–180 мин при давлении 67 Па и мощности 10 Вт	—	[140]
МУНТ	ДБР	Разряд на воздухе при частоте 1.0– 7.0 кГц в течение 1-9 мин и напряжении 3.0–9.0 кВ (разряд переменного тока)	После 20.9	[118]



Кроме модифицирования поверхности УНМ кислородсодержащими группами (-COOH, -OH, -C=O), электрический разряд может быть использован для присоединения сульфогрупп (-SO₃H) (рис. 8). Данный способ сульфонирования является более мягким и быстрым и не требует применения концентрированной серной кислоты и высоких температур, тогда как в стандартной методике [15, 131] используется концентрированная серная кислота при 100–150°С в течение 10–24 ч. Модифицирование УНМ сульфогруппами с помощью электрических разрядов в жидкости или на границе жидкость/газ протекает через образование различных радикалов и ионов.

Возможные химические и электрохимические реакции при разряде в воде согласно работам [141, 142] могут быть представлены в следующем виде:



где звездочка относится к возбужденным частицам, а точка — к радикалам.

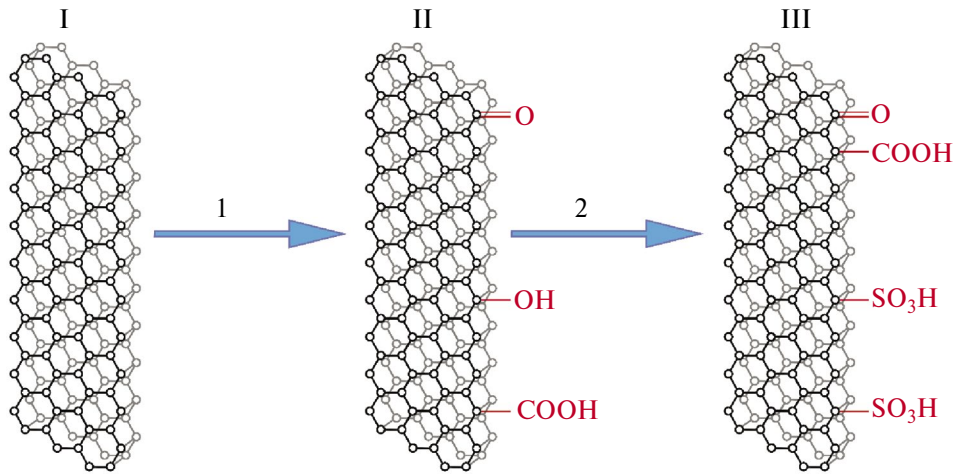
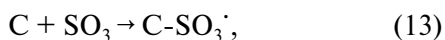
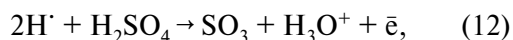
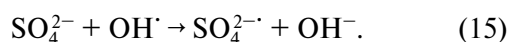


Рис. 8. Схема модифицирования углеродных материалов с использованием плазменной обработки: графит (I) окисляют (1) до оксида графена (II) с различными КСФГ, далее процесс сульфирования (2) приводит к образованию сульфогрупп на поверхности УНМ (III).

Как видно из представленных уравнений, в процессе плазменного горения внутри воды или на границе с ней образуются частицы с высоким окислительным потенциалом E_0 . Например, окислительный потенциал OH^\cdot -радикалов равен +2.85 В [143], а значение E_0 для гидратированных электронов e_{aq}^- и радикалов водорода H^\cdot составляет -2.87 и -2.30 В соответственно [144]. При их контакте с сульфат-анионами могут образовываться частицы с высоким окислительным потенциалом, которые принимают непосредственное участие в сульфировании УНМ. Авторы работ [131, 145, 146] предполагают, что в образовании агента сульфирования SO_3 участвуют водородные радикалы, которые восстанавливают H_2SO_4 в соответствии с уравнением (12). Затем SO_3 активно взаимодействует с поверхностью углеродного материала по уравнению (13) с последующим превращением в $-\text{SO}_3\text{H}$ по уравнению (14)



Помимо восстановления серной кислоты радикалами водорода может происходить окисление сульфат-анионов гидроксильными радикалами, как показано в [147]



Это позволяет предположить, что окисление углеродных материалов с образованием $-\text{SO}_3\text{H}$ и других кислородсодержащих групп может происходить и по иону SO_4^- ($E_0 = +2.60$ В), который

обладает большей селективностью, чем OH^\cdot [148]. В то же время данный механизм не совсем понятен и требует дальнейшего изучения.

В зависимости от концентрации серной кислоты и времени обработки было получено определенное содержание групп $-\text{SO}_3\text{H}$ на поверхности, которое не зависело от способа обработки (разряд внутри жидкости или над жидкостью) (табл. 3). Например, в работе [149] углеродные нанотрубки обрабатывали разрядом внутри жидкости, в результате чего содержание $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп составило 0.4 ммоль/г, а в работе [150] их обрабатывали разрядом над жидкостью и содержание $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп составило от 0.35 до 0.53 ммоль/г в зависимости от содержания кислоты в растворе.

Таким образом, различные виды плазмы эффективно используются для модифицирования поверхности УНМ разнообразными анионными группами. Преимущества такого метода состоят в скорости, отсутствии концентрированных кислот и высоких температур, а также в возможности создания разных поверхностных концентраций анионных групп.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УНМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

УНМ, модифицированные анионными группами, находят широкое применение, включая катализ кислотно-катализируемых [153–162] и окислительно-восстановительных реакций [163], а также используются в качестве материалов для хранения энергии [164–172]. В то же время в открытых источниках имеется ограниченное количество работ по применению модифициро-

Таблица 3. Параметры плазменного разряда для модифицирования УНМ сульфогруппами

Вид УНМ	Тип разряда	Параметры разряда	Содержание $-\text{SO}_3\text{H}$, ммоль/г	Источник
Активированный углерод	Нетепловая плазма plasma-in-liquid	Активированный углерод, пропитанный 2М H_2SO_4 (невысушенный), подвергался плазменной обработке в парах $\text{Ag}/\text{H}_2\text{O}$ с помощью расширенного плазмоочистителя (PDC-001, 115 В, максимальная радиочастотная мощность 30 Вт).	до 3	[151]
Сажа, УНТ	Плазма в жидкости	Дисперсия углеродных материалов в 1М разбавленной H_2SO_4 обрабатывалась в течение 30 мин импульсным плазменным разрядом постоянного тока длительностью 1 мкс и частотой 20 кГц, напряжение 15 кВ	2.1	[146]
УНТ	Плазма над жидкостью	Дисперсия УНТ массой 0.3 г в 100 мл 0.5, 1, 2 М H_2SO_4 обрабатывалась в течение 15, 30, 45 мин импульсным плазменным разрядом постоянного тока, 0.4 мкс, 50 кГц, атмосфера Ar	0.33–0.52	[150]
УНТ ВОГ Активированный углерод	Плазма над жидкостью	Дисперсия углеродных материалов массой 1 г в 100 мл 1М H_2SO_4 обрабатывалась в течение 30 мин импульсным плазменным разрядом постоянного тока, 1 кВ, 50 кГц, 0.4 мкс, атмосфера Ar	0.36–0.59	[152]
Сажа	Плазма в жидкости	Дисперсия сажи массой 1.0 г в 100 мл 0.1, 0.5 и 1 М H_2SO_4 обрабатывалась в течение 30 мин плазменным разрядом постоянного тока при напряжении 2 кВ	0.5 – 4.7	[145]
Активированный углерод	Радиочастотная плазма	Плазма в CO_2/Ar в течение 10–180 мин при мощности 10 Вт и давлении 67 Па	—	[140]

ванных УНМ с использованием ионно-плазменных методов обработки. Эти работы в основном посвящены использованию модифицированных материалов в качестве электродов суперконденсаторов [82, 105, 138, 173, 174,], литий-ионных аккумуляторов [175], электрокатализаторов [139, 176] и кислотных катализаторов [145, 150, 152]. В частности, в [138] было показано, что обработка углеродных нанотрубок радиочастотной плазмой в атмосфере кислорода приводит к аморфизации их поверхности и увеличению содержания карбонильных групп. Это позволило получить материал, удельная емкость которого составила 128 Ф/г в 0.1 М H_2SO_4 после 1000 циклов заряда–разряда. Обработка ОГ в среде с различными рабочими газами (H_2 , Ar и CO_2) привела к образованию графеновых листов с мезопористой структурой и высокой удельной поверхностью [173]. В результате было показано, что такой материал обладает высокими значениями удельной емкости: 210 Ф/г (при использовании H_2 , Ar) и 257 Ф/г (при использовании CO_2) в 6М КОН. В работах [82, 105] использовались пучки ионов аргона или азота для

повышения концентрации на поверхности МУНТ анионных кислородсодержащих групп, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, что позволило увеличить более чем в 2.5 раза удельную емкость модифицированного материала относительно необработанных нанотрубок. В других исследованиях [139, 176] модифицированные УНМ использовались как эффективные электрокатализаторы. Установлено, что модифицирование нанотрубок плазмой в водном растворе позволяет увеличить потенциал окисления метанола на платиновом катализаторе на 0.02 В. Другим вариантом использования модифицированных УНМ являются электрокатализаторы реакций восстановления кислорода и выделения водорода [177]. В данной работе авторы установили, что поверхностное модифицирование УНМ кислородсодержащими группами приводит к значительному увеличению их удельной поверхности, проводимости и количества активных центров. В итоге каталитическая активность такого материала в обеих реакциях (восстановления кислорода и выделения водорода) существенно возросла

относительно необработанных УНМ. Кроме этого, имеются работы, посвященные модифицированию УНМ сульфогруппами с использованием плазмы для применения в качестве катализатора гидролиза целлюлозы [145, 150, 152]. В зависимости от метода обработки конверсия целлюлозы составляет от 6 до 11% [145, 150] и зависит преимущественно от концентрации $-SO_3H$ -групп на поверхности УНМ.

Таким образом, обработка УНМ ионно-пучковыми методами позволяет значительно увеличить их эффективность при использовании в различных электрохимических приложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства углеродных наноматериалов во многом определяются состоянием их поверхности. Разработка методик, позволяющих проводить контролируемое модифицирование поверхности УНМ, является ключевой задачей для придания материалу особых свойств. Физические методы функционализации поверхности с применением энергетического воздействия являются экологически чистыми, контролируемыми, эффективными и селективными способами обработки УНМ. Они не создают жидких отходов (как в методах химического модифицирования) и позволяют функционализировать поверхность с точным контролем состава поверхностных слоев образца.

Данный обзор обобщает информацию о модифицировании поверхности УНМ при помощи таких методов, как ионно-пучковая и плазменная обработка. Рассматриваются основы этих методов и границы их применимости касательно УНМ. Продемонстрировано, что при помощи ионно-пучковой функционализации возможно как модифицировать приповерхностную область углеродного материала, создавая в его структуре дефекты и включения из гетероатомов, так и направленно присоединять к поверхности материала $COOH$ -группы. В то же время плазмохимическая обработка позволяет проводить модифицирование поверхности УНМ более широким спектром функциональных групп, хотя и требует для этого использования разряда в жидкостях сложного состава.

В последней части обзора обобщены результаты применения модифицированных ионно-плазменными методами УНМ в катализе и электрохимических источниках тока и продемонстрированы перспективы их дальнейшего внедрения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00035.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М.* Структура углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. Вып. 1. С. 88–95.
2. *Gajanan K., Tijare S.N.* Applications of Nanomaterials // Mater Today Proc. 2018. V. 5. № 1. P. 1093–1096. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.187>
3. *Lines M.G.* Nanomaterials for Practical Functional Uses // J. Alloys Compd. 2008. V. 449. № 1–2. P. 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.082>
4. *Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K.* Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity // Biointerphases. 2007. V. 2. № 4. P. MR17–MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
5. *Roduner E.* Size Matters: Why Nanomaterials Are Different // Chem Soc Rev. 2006. V. 35. № 7. P. 583. <https://doi.org/10.1039/b502142c>
6. *Ashraf M.A., Peng W., Zare Y., Rhee K.Y.* Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites // Nanoscale Res Lett. 2018. V. 13. № 1. P. 214. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2624-0>
7. *Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L.* Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide: A Review // RSC Adv. 2020. V. 10. № 26. P. 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>
8. *Nordholm S., Bacskay G.B.* The Basics of Covalent Bonding in Terms of Energy and Dynamics // Molecules. 2020. V. 25. № 11. P. 2667. <https://doi.org/10.3390/molecules25112667>
9. *Speranza G.* Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Sensing Applications // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 967. <https://doi.org/10.3390/nano11040967>
10. *Mohammadi O., Golestanzadeh M., Abdouss M.* Recent Advances in Organic Reactions Catalyzed by Graphene Oxide and Sulfonated Graphene as Heterogeneous Nanocatalysts: A Review // New J. Chem. 2017. V. 41. № 20. P. 11471–11497. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02515G>
11. *Kusrini E., Oktavianto F., Usman, A., Mawarni D.P., Alhamid M.I.* Synthesis, Characterization, and Performance of Graphene Oxide and Phosphorylated Graphene Oxide as Additive in Water-Based Drilling Fluids // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 506. P. 145005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145005>

12. *Joudeh N., Linke D.* Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists // *J. Nanobiotechnology*. 2022. V. 20. № 1. P. 262.
<https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
13. *Zailan Z., Tahir M., Jusoh M., Zakaria Z.Y.* A Review of Sulfonic Group Bearing Porous Carbon Catalyst for Biodiesel Production // *Renew Energy*. 2021. V. 175. P. 430–452.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.030>
14. *Chong C.C., Cheng Y.W., Lam M.K., Setiabudi H.D., Vo D.-V.N.* State-of-the-Art of the Synthesis and Applications of Sulfonated Carbon-Based Catalysts for Biodiesel Production: A Review // *Energy Technol.* 2021. V. 9. № 9. P. 2100303.
<https://doi.org/10.1002/ente.202100303>
15. *Fonseca J.M., Spessato L., Cazetta A.L., da Silva C., de C. Almeida V.* Sulfonated Carbon: Synthesis, Properties and Production of Biodiesel // *Chem. Eng. Process. – Proc. Intensification*. 2022. V. 170. P. 108668.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108668>
16. *Konwar L.J., Mäki-Arvela P., Mikkola J.-P.* SO₃H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis // *Chem Rev.* 2019. V. 119. № 22. P. 11576–11630.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>
17. *Shuit S.H., Yee K.F., Lee K.T., Subhash B., Tan S.H.* Evolution Towards the Utilisation of Functionalised Carbon Nanotubes as a New Generation Catalyst Support in Biodiesel Production: An Overview // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 24. P. 9070.
<https://doi.org/10.1039/c3ra22945a>
18. *Pan H., Xia Q., Wang Y., Shen Z., Huang H., Ge Z., Li X., He J., Wang X., Li L., Wang Y.* Recent Advances in Biodiesel Production Using Functional Carbon Materials as Acid/Base Catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 237. P. 107421.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107421>
19. *Dhawane S.H., Kumar T., Halder G.* Recent Advancement and Prospective of Heterogeneous Carbonaceous Catalysts in Chemical and Enzymatic Transformation of Biodiesel // *Energy Convers Manag.* 2018. V. 167. P. 176–202.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
20. *Tang Z.-E., Lim S., Pang Y.-L., Ong H.-C., Lee K.-T.* Synthesis of Biomass as Heterogeneous Catalyst for Application in Biodiesel Production: State of the Art and Fundamental Review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 92. P. 235–253.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056>
21. *Lam E., Luong J.H.T.* Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 10. P. 3393–3410.
<https://doi.org/10.1021/cs5008393>
22. *Harris P.J.F.* Fullerene Polymers: A Brief Review // *C (Basel)*. 2020. V. 6. № 4. P. 71.
<https://doi.org/10.3390/c6040071>
23. *Coro J., Suárez M., Silva L.S.R., Eguiluz K.I.B., Salazar-Banda G.R.* Fullerene Applications in Fuel Cells: A Review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 40. P. 17944–17959.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.043>
24. *Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D.* A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application // *Mater. Sci. Eng. B*. 2021. V. 268. P. 115095.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
25. *Anzar N., Hasan R., Tyagi M., Yadav N., Narang J.* Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and Plethora of Applications in the Field of Biomedical Science // *Sensors International*. 2020. V. 1. P. 100003.
<https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>
26. *Zaytseva O., Neumann G.* Carbon Nanomaterials: Production, Impact on Plant Development, Agricultural and Environmental Applications // *Chem. Biol. Technol. Agriculture*. 2016. V. 3. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1186/s40538-016-0070-8>
27. *Paras, Yadav, K., Kumar P., Teja D.R., Chakraborty S., Chakraborty M., Mohapatra S.S., Sahoo A., Chou M.M.C., Liang C.-T., Hang D.-R.* A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications // *Nanomaterials*. 2022. V. 13. № 1. P. 160.
<https://doi.org/10.3390/nano13010160>
28. *Xu Q., Li W., Ding L., Yang W., Xiao H., Ong W.-J.* Function-Driven Engineering of 1D Carbon Nanotubes and 0D Carbon Dots: Mechanism, Properties and Applications // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 4. P. 1475–1504.
<https://doi.org/10.1039/C8NR08738E>
29. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 1999. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669.
<https://doi.org/10.1126/science.1102896>
30. *Sarin V.K., Mari D., Llanes L.* Comprehensive Hard Materials. L.: Newnes, 2014.
31. *Ye W., Zhou Q., Shi Y., Xie M., Chen B., Wang H., Liu W.* Robust Wear Performance of Graphene-Reinforced High Entropy Alloy Composites // *Carbon*. 2024. V. 224. P. 119040.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119040>
32. *Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovieva E.N., Konakov Y.V., Glukharev A.G., Konakov V.G.* Tensile Properties, Hardness and Phase Formation of the Nickel Aluminides Based Composites Doped

- with Reduced Graphene Oxide (Al-Ni-rGO) // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 928. P. 166912. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166912>
33. *Petrus M., Wozniak J., Cygan T., Kostecki M., Cygan S., Jaworska L., Teklińska D., Olszyna A.* Comprehensive Study on Graphene-Based Reinforcements in Al₂O₃-ZrO₂ and Al₂O₃-Ti(C,N) Systems and Their Effect on Mechanical and Tribological Properties // *Ceram Int.* 2019. V. 45. № 17. P. 21742–21750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.175>
 34. *Mbayachi V.B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E.R., ullah khan A.* Graphene Synthesis, Characterization and Its Applications: A Review // *Results Chem.* 2021. V. 3. P. 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
 35. *Acik M., Chabal Y.J.* Nature of Graphene Edges: A Review // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. № 7R. P. 070101. <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.070101>
 36. *Mahgoub H.A.* Nanoparticles Used for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *J. Chem.* 2019. V. 2019. P. 1–20. <https://doi.org/10.1155/2019/4816849>
 37. *Yan J.-A., Chou M.Y.* Oxidation Functional Groups on Graphene: Structural and Electronic Properties // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. № 12. P. 125403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125403>
 38. *Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V., Dresselhaus M.S.* Graphene Edges: A Review of Their Fabrication and Characterization // *Nanoscale.* 2011. V. 3. № 1. P. 86–95. <https://doi.org/10.1039/C0NR00600A>
 39. *Vacchi I.A., Ménard-Moyon C., Bianco A.* Chemical Functionalization of Graphene Family Members // *Phys. Sci. Rev.* 2017. V. 2. № 1. P. 20160103. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0103>
 40. *Collins P.G.* Defects and Disorder in Carbon Nanotubes. Oxford: Oxford Univ. Press, 2010.
 41. *Moosa A.A., Abed M.S.* Graphene Preparation and Graphite Exfoliation // *Turk. J. Chem.* 2021. V. 45. № 3. P. 493–519. <https://doi.org/10.3906/kim-2101-19>
 42. *Zhu Y., Ji H., Cheng H.-M., Ruoff R.S.* Mass Production and Industrial Applications of Graphene Materials // *Natl. Sci. Rev.* 2018. V. 5. № 1. P. 90–101. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx055>
 43. *Lu X., Chen Z.* Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C 60) and Single-Walled Carbon Nanotubes // *Chem Rev.* 2005. V. 105. № 10. P. 3643–3696. <https://doi.org/10.1021/cr030093d>
 44. *Charoenpakdee J., Suntijitrungruang O., Boonchui S.* Chirality Effects on an Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotube // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 18949. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76047-9>
 45. *Shuba M.V., Yuko D., Kuzhir P.P., Maksimenko S.A., Ksenevich V.K., Lim S.-H., Kim T.-H., Choi S.-M.* Electromagnetic and Optical Responses of a Composite Material Comprising Individual Single-Walled Carbon-Nanotubes with a Polymer Coating // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 9361. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66247-8>
 46. *Lieberman L., Jamali V., Pasquali M., Talmon Y.* Effect of Carbon Nanotube Diameter and Stiffness on Their Phase Behavior in Crowded Solutions // *Langmuir.* 2019. V. 36. № 1. P. 242–249. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03100>
 47. *Melle-Franco M., Brinkmann G., Zerbetto F.* Modeling Nanotube Caps: The Relationship Between Fullerenes and Caps // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. № 51. P. 12839–12844. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09244>
 48. *Zeinalipour-Yazdi C.D., Loizidou E.Z.* Study of the Cap Structure of (3,3), (4,4) and (5,5)-SWCNTs: Application of the Sphere-in-Contact Model // *Carbon N.Y.* 2017. V. 115. P. 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.074>
 49. *Kharissova O.V., Kharisov B.I.* Variations of Interlayer Spacing in Carbon Nanotubes // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 58. P. 30807–30815. <https://doi.org/10.1039/C4RA04201H>
 50. *Tomada J., Dienel T., Hampel F., Fasel R., Amsharov K.* Combinatorial Design of Molecular Seeds for Chirality-Controlled Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 3278. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11192-y>
 51. *Lu J.P.* Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. № 7. P. 1297–1300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1297>
 52. *Li F., Cheng H.M., Bai S., Su G., Dresselhaus M.S.* Tensile Strength of Single-Walled Carbon Nanotubes Directly Measured from Their Macroscopic Ropes // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 20. P. 3161–3163. <https://doi.org/10.1063/1.1324984>
 53. *Charlier J.-C., Blase X., Roche S.* Electronic and Transport Properties of Nanotubes // *Rev. Mod. Phys.* 2007. V. 79. № 2. P. 677–732. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>
 54. *Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H.* Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature // *Nano Lett.* 2006. V. 6. № 1. P. 96–100. <https://doi.org/10.1021/nl052145f>
 55. *Korusenko P.M., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Pushkarev A.I., Smirnov D.A.* Modifying the Structure of Multiwalled Carbon Nanotubes with Continuous and Pulsed Ion Beams // *Phys. Solid State.* 2018. V. 60. № 12. P. 2616–2622. <https://doi.org/10.1134/S106378341812017X>

56. Klein K.L., Melechko A.V., McKnight T.E., Retterer S.T., Rack P.D., Fowlkes J.D., Joy D.C., Simpson M.L. Surface Characterization and Functionalization of Carbon Nanofibers // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. № 6.
<https://doi.org/10.1063/1.2840049>
57. Zhou X., Wang Y., Gong C., Liu B., Wei G. Production, Structural Design, Functional Control, and Broad Applications of Carbon Nanofiber-Based Nanomaterials: A Comprehensive Review // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 402. P. 126189.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126189>
58. Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., Guillorn M.A., Klein K.L., Lowndes D.H., Simpson M.L. Vertically Aligned Carbon Nanofibers and Related Structures: Controlled Synthesis and Directed Assembly // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 4.
<https://doi.org/10.1063/1.1857591>
59. Minezaki H., Ishihara S., Uchida T., Muramatsu M., Rácz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of Endohedral Iron-Fullerenes by Ion Implantation // *Rev. Sci. Instrum.* 2014. V. 85. № 2.
<https://doi.org/10.1063/1.4850756>
60. Ishaq A., Iqbal S., Ali N., Khurram A.A., Akrajas A.U., Dee C.F., Naseem S., Rafique H.M., Long Y. H⁺, N⁺, and Ar⁺ Ion Irradiation Induced Structure Changes of Carbon Nanostructures // *New Carbon Mater.* 2013. V. 28. № 2. P. 81–86.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(13\)60068-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(13)60068-2)
61. Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Keinonen J. Effects of Ion Irradiation on Supported Carbon Nanotubes and Nanotube-Substrate Interfaces // *MRS Proceedings.* 2001. V. 706. P. Z6.10.1.
<https://doi.org/10.1557/PROC-706-Z6.10.1>
62. Pregler S.K., Sinnott S.B. Molecular Dynamics Simulations of Electron and Ion Beam Irradiation of Multiwalled Carbon Nanotubes: The Effects on Failure by Inner Tube Sliding // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 22. P. 224106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224106>
63. Krasheninnikov A.V., Banhart F. Engineering of Nanostructured Carbon Materials with Electron or Ion Beams // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 10. P. 723–733.
<https://doi.org/10.1038/nmat1996>
64. Ni Z., Ishaq A., Yan L., Gong J., Zhu D. Enhanced Electron Field Emission of Carbon Nanotubes by Si Ion Beam Irradiation // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2009. V. 42. № 7. P. 075408.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075408>
65. Gigax J., Bradford P., Shao L. Ion Beam Modification of Carbon Nanotube Yarn in Air and Vacuum // *Materials.* 2017. V. 10. № 8. P. 860.
<https://doi.org/10.3390/ma10080860>
66. Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Nordlund K. Atomistic Simulations of Irradiation Effects in Carbon Nanotubes: An Overview // *Radiat. Eff. Defects Solids.* 2007. V. 162. № 3–4. P. 157–169.
<https://doi.org/10.1080/10420150601132537>
67. Ishaq A., Ni Z., Yan L., Gong J., Zhu D. Constructing Carbon Nanotube Junctions by Ar Ion Beam Irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* 2010. V. 79. № 6. P. 687–691.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.01.006>
68. Ni Z., Li Q., Gong J., Zhu D., Zhu Z. Structural Change of Carbon Nanotubes Produced by Si Ion Beam Irradiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2007. V. 260. № 2. P. 542–546.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.227>
69. Hulman M., Skákalová V., Krasheninnikov A.V., Roth S. Effects of Ion Beam Heating on Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. № 7.
<https://doi.org/10.1063/1.3077311>
70. Tomizawa H., Suzuki K., Yamaguchi T., Akita S., Ishibashi K. Control of Tunnel Barriers in Multi-Wall Carbon Nanotubes Using Focused Ion Beam Irradiation // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. № 16. P. 165302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6568>
71. Abbas Y., Khan M.U., Ravaux F., Mohammad B., Rezeq M. Focused Ion Beam Engineering of Carbon Nanotubes for Optical Rectenna Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. V. 5. № 12. P. 18537–18544.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.2c04353>
72. Lehtinen O., Nikitin T., Krasheninnikov A.V., Sun L., Banhart F., Khriachtchev L., Keinonen J. Characterization of Ion-Irradiation-Induced Defects in Multi-Walled Carbon Nanotubes // *New J. Phys.* 2011. V. 13. № 7. P. 073004.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/073004>
73. Xue S.-X., Li Q.-T., Zhao X.-R., Shi Q.-Y., Li Z.-G., Liu Y.-P. Carbon Nanofibers from Carbon Nanotubes by 1.2 keV Sputtering at Room Temperature // *J. Nanomater.* 2014. V. 2014. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1155/2014/313095>
74. Krasheninnikov A.V., Nordlund K. Ion and Electron Irradiation-Induced Effects in Nanostructured Materials // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 7.
<https://doi.org/10.1063/1.3318261>
75. Williams S.M., Pinnick R.A., Sun L., Dewey O.S., Headrick R.J., Pasquali M. Measurement of a Diameter-Dependent Charge Transfer in Solution-Phase Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2023. V. 127. № 32. P. 15911–15917.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02914>
76. Acuña J.J.S., Escobar M., Goyanes S.N., Candal R.J., Zanatta A.R., Alvarez F. Effect of O²⁺, H²⁺+O²⁺, and N²⁺+O²⁺ Ion-Beam Irradiation on the Field

- Emission Properties of Carbon Nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 11.
<https://doi.org/10.1063/1.3593269>
77. Wang Y., Cheng X., Zhang K., Chen G., Wang R., Zhang J. Ion-Irradiation of Catalyst and Electrode Materials for Water Electrolysis/Photoelectrolysis Cells, Rechargeable Batteries, and Supercapacitors // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 20. P. 7384–7405.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00547F>
78. Fink D., r. Klett, Szimkoviak P., Kastner J., Palmetshofer L., Chadderton L.T., Wang L., Kuzmany H. Ion Beam Radiation Damage of Thin Fullerene Films // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1996. V. 108. № 1–2. P. 114–124.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00868-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00868-3)
79. Shunaev V.V., Bobenko N.G., Korusenko P.M., Egorushkin V.E., Glukhova O.E. Carboxyl Functionalization of N-MWCNTs with Stone–Wales Defects and Possibility of HIF-1 α Wave-Diffusive Delivery // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 2. P. 1296.
<https://doi.org/10.3390/ijms24021296>
80. Nesov S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Povoroznyuk S.N. Analysis of Structure and Electrochemical Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen Using Ion Irradiation // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* 2022. V. 525. P. 25–33.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.06.006>
81. Sharma P., Singhal R., Vishnoi R., Banerjee M.K., Kaushik R., Kamra K.V., Lakshmi G.B.V.S., Tripathi A., Avasthi D.K. Surface and Structural Studies of Fullerene C70 Under Ion Irradiation // *Surf. Eng.* 2016. V. 32. № 11. P. 846–852.
<https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1185838>
82. Korusenko P.M., Nesov S.N., Iurchenkova A.A., Fedorovskaya E.O., Bolotov V. V., Povoroznyuk S.N., Smirnov D.A., Vinogradov A.S. Comparative Study of the Structural Features and Electrochemical Properties of Nitrogen-Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes after Ion-Beam Irradiation and Hydrochloric Acid Treatment // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 9. P. 2163.
<https://doi.org/10.3390/nano11092163>
83. Watanabe Y., Aono M., Kitazawa N. Nitrogen Ion Beam Irradiation on Amorphous Carbon // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 539–543. P. 3297–3302.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.3297>
84. Belosludtseva A.A., Bobenko N.G., Egorushkin V.E., Korusenko P.M., Melnikova N.V., Nesov S.N. Oxygen Functionalization and Electronic Band Gap Control in the Disordered Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Synth. Met.* 2021. V. 280. P. 116866.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116866>
85. Nesov S.N., Korusenko P.M., Bolotov V.V., Ivlev K.E., Chernikov E.V., Povoroznyuk S.N. Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by an Ion Beam to Increase the Interfacial Adhesion in Tin Oxide Composites // *Tech. Phys. Lett.* 2020. V. 46. № 8. P. 752–755.
<https://doi.org/10.1134/S1063785020080118>
86. Barabashko, M.S., Drozd, M., Szewczyk, D., Jeżowski, A., Bagatskii, M.I., Sumarokov, V.V., Dolbin, A.V., Nesov, S.N., Korusenko, P.M., Ponomarev, A.N., Geidarov V.G., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Sokolov D.V., Smirnov D.A. Calorimetric, NEXAFS and XPS Studies of MWCNTs with Low Defectiveness // *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2021. V. 29. №. 5. P. 331–336.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1819251>
87. Korusenko P.M., Bolotov V.V., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Khailov I.P. Changes of the Electronic Structure of the Atoms of Nitrogen in Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Under the Influence of Pulsed Ion Radiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2015. V. 358. P. 131–135.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.06.009>
88. Nesov S.N., Korusenko P.M., Bolotov V.V., Povoroznyuk S.N., Knyazev E.V. Application of Ion-Beam Irradiation and Heat Treatment to Optimisation of the Structure and Properties of Composites Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Metal Oxide // *AIP Conf. Proceedings.* AIP Publishing. 2019. V. 2141. № 1.
<https://doi.org/10.1063/1.5122135>
89. Okumoto T., Taniguchi J., Kamiya Y. Fabrication of Carbon Nanofibers Using Only Ion Beam Irradiation to Glassy Carbon // *Microelectron. Eng.* 2011. V. 88. № 8. P. 1832–1835.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.02.062>
90. Praver S., Nugent K.W., Biggs S., McCulloch D.G., Leong W.H., Hoffman A., Kalish R. Ion-Beam Modification of Fullerene // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. № 2. P. 841–849.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.841>
91. Hoffman A., Paterson P.J.K., Johnston S.T., Praver S. Ion-beam-Induced Modification of Fullerene Films as Studied by Electron-Energy-Loss Spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 3. P. 1573–1578.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1573>
92. Zeng J., Liu J., Zhang S.-X., Zhai P.-F., Yao H.-J., Duan J.-L., Guo H., Hou M.-D., Sun Y.-M. Irradiation Effects of Graphene and Thin Layer Graphite Induced by Swift Heavy Ions // *Chin. Phys. B.* 2015. V. 24. № 8. P. 086103.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/8/086103>
93. Li H., Daukiya L., Haldar S., Lindblad A., Sanyal B., Eriksson O., Aibel D., Hajjar-Garreau S., Simon L., Leifer K. Site-Selective Local Fluorination of Graphene Induced by Focused Ion Beam Irradiation // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 19719.
<https://doi.org/10.1038/srep19719>
94. Cutroneo M., Torrisi L., Silipigni L., Michalcova A., Havranek V., Mackova A., Malinsky P., Lavrentiev V., Noga P., Dobrovodsky J., Slepicka P., Fajstavr D., Andò L., Holy V. Compositional and Structural Mo-

- difications by Ion Beam in Graphene Oxide for Radiation Detection Studies // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 20. P. 12563.
<https://doi.org/10.3390/ijms232012563>
95. *Kotakoski J., Brand C., Lilach Y., Cheshnovsky O., Mangler C., Arndt M., Meyer J.C.* Toward Two-Dimensional All-Carbon Heterostructures via Ion Beam Patterning of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 9. P. 5944–5949.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02063>
96. *Scardamaglia M., Amati M., Llorente B., Mudimela P.R., Colomer J.-F., Ghijsen J., Ewels C., Gregoratti L., Bittencourt C.* Nitrogen Ion Casting on Vertically Aligned Carbon Nanotubes: Tip and Sidewall Chemical Modification // *Carbon.* 2014. V. 77. P. 319–328.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.035>
97. *Zhao M., Cao Y., Liu X., Deng J., Li D., Gu H.* Effect of Nitrogen Atomic Percentage on N⁺-bombarded MWCNTs in Cytocompatibility and Hemocompatibility // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. № 1. P. 142.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-142>
98. *Lim S.H., Elim H.I., Gao X.Y., Wee A.T.S., Ji W., Lee J.Y., Lin J.* Electronic and Optical Properties of Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 4. P. 045402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045402>
99. *Krashennikov A.V., Nordlund K.* Irradiation Effects in Carbon Nanotubes // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2004. V. 216. P. 355–366.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.11.061>
100. *Elsehly E.M., Chechenin N.G., Shemukhin A.A., Motaweh H.A.* Enhancing the Surface Properties and Structure of MWNTs by Effective Ion Beam Irradiation // *Nanoarchitectonics.* 2021. P. 101–108.
<https://doi.org/10.37256/nat.2220211003>
101. *Zhang Y., Chen L., Xu Z., Li Y., Shan M., Liu L., Guo Q., Chen G., Wang Z., Wang C.* Effects of Ion Irradiation on Carbon Nanotubes: A Review // *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 2012. V. 45. № 1–4. P. 1.
<https://doi.org/10.1504/IJMPT.2012.051328>
102. *Bolotov V.V., Knyazev E.V., Korusenko P.M., Nesov S.N., Sachkov V.A.* Functionalization of Individual Multi-Wall Carbon Nanotubes during Irradiation and Annealing // *Phys. Solid State.* 2020. V. 62. № 11. P. 2173–2183.
<https://doi.org/10.1134/S1063783420110098>
103. *Bangert U., Bleloch A., Gass M.H., Seepujak A., van den Berg J.* Doping of Few-Layered Graphene and Carbon Nanotubes Using Ion Implantation // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 24. P. 245423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245423>
104. *Acosta S., Chafer J.C., Castillo A.S., Llobet E., Snyders R., Colomer J.-F., Quintana M., Ewels C., Bittencourt C.* Low Kinetic Energy Oxygen Ion Irradiation of Vertically Aligned Carbon Nanotubes // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 24. P. 5342.
<https://doi.org/10.3390/app9245342>
105. *Nesov S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Povoroznyuk S.N.* Analysis of Structure and Electrochemical Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen Using Ion Irradiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2022. V. 525. P. 25–33.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.06.006>
106. *Raghuveer M.S., Kumar A., Frederick M.J., Louie G.P., Ganesan P.G., Ramanath G.* Site-Selective Functionalization of Carbon Nanotubes // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 5. P. 547–552.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500181>
107. *Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Smirnov D.A.* Effect of Carbon Nanotubes Irradiation by Argon Ions on the Formation of SnO_{2-x}/MWCNTs Composite // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2017. V. 410. P. 222–229.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.08.040>
108. *Ivlev K.E., Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V.* Modification of Carbon Nanotubes by an Ion Beam of Argon // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1210. P. 012058.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1210/1/012058>
109. *Nesov S.N., Korusenko P.M., Bolotov V.V., Povoroznyuk S.N., Smirnov D.A.* Electronic Structure of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes Irradiated with Argon Ions: XPS and XANES Studies // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. № 10. P. 2030–2035.
<https://doi.org/10.1134/S1063783417100286>
110. *Bolotov V.V., Korusenko P.M., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Knyazev E.V.* The Origin of Changes in the Electronic Structure of Oriented Multi-Walled Carbon Nanotubes Under the Influence of Pulsed Ion Radiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2014. V. 337. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.07.014>
111. *Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V., Kshhkina K.D., Stepanov A.V., Chernysh V.S., Chechenin N.G., Shemukhin A.A.* MWCNT-Based Surfaces with Tunable Wettability Obtained by He⁺ Ion Irradiation // *Surf. Interfaces.* 2021. V. 23. P. 100955.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100955>
112. *Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J.* Gas Discharge Plasmas and Their Applications // *Spectrochim. Acta Part B. At. Spectrosc.* 2002. V. 57. № 4. P. 609–658.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
113. *Ito T., Terashima K.* Thermolectron-Enhanced Micrometer-Scale Plasma Generation // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. № 15. P. 2648–2650.
<https://doi.org/10.1063/1.1468898>
114. *Kareem T.A., Kaliani A.A.* Glow Discharge Plasma Electrolysis for Nanoparticles Synthesis // *Ionics.* 2012. V. 18. P. 315–327.
<https://doi.org/10.1007/s11581-011-0639-y>
115. *Thandavan T.M.K., Wong C.S., Gani S.M.A., Nor R.M.* [O] [H] Functionalization on Carbon Nanotube Using (O₂-H₂) Gas Mixture DC Glow Discharge // *Appl. Nanosci.* 2012. V. 2. № 1. P. 47–53.
<https://doi.org/10.1007/s13204-011-0040-1>

116. *Savilov S., Suslova E., Epishev V., Tveritinova E., Zhitnev Y., Ulyanov A., Maslakov K., Isaikina O.* Conversion of Secondary C3-C4 Aliphatic Alcohols on Carbon Nanotubes Consolidated by Spark Plasma Sintering // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 2. P. 352. <https://doi.org/10.3390/nano11020352>
117. *Mariotti D., Sankaran R.M.* Microplasmas for Nanomaterials Synthesis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. № 32. P. 323001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/32/323001>
118. *Naseh M.V., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Pourfayaz F., Alizadeh O., Maghrebi M.* Fast and Clean Functionalization of Carbon Nanotubes by Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Compared to Acid Treatment // *Carbon N. Y.* 2010. V. 48. № 5. P. 1369–1379. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.027>
119. *Chiang W., Mariotti D., Sankaran R.M., Eden J.G., Ostrikov K.* Microplasmas for Advanced Materials and Devices // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. № 18. P. 1905508. <https://doi.org/10.1002/adma.201905508>
120. *Kelesidis G.A., Pratsinis S.E.* A Perspective on Gas-Phase Synthesis of Nanomaterials: Process Design, Impact and Outlook // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 421. P. 129884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129884>
121. *Jang H.J., Jung E.Y., Parsons T., Tae H.-S., Park C.-S.* A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 13. № 14. P. 2267. <https://doi.org/10.3390/polym13142267>
122. *Koo I.G., Lee M.S., Shim J.H., Ahn J.H., Lee W.M.* Platinum Nanoparticles Prepared by a Plasma-Chemical Reduction Method // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 38. P. 4125. <https://doi.org/10.1039/b508420b>
123. *Hieda J., Saito N., Takai O.* Exotic Shapes of Gold Nanoparticles Synthesized Using Plasma in Aqueous Solution // *J. Vacuum Sci. Technol., A*. 2008. V. 26. № 4. P. 854–856. <https://doi.org/10.1116/1.2919139>
124. *Sato S., Mori K., Ariyada O., Atsushi H., Yonezawa T.* Synthesis of Nanoparticles of Silver and Platinum by Microwave-Induced Plasma in Liquid // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 206. № 5. P. 955–958. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.110>
125. *Nava-Avendaño J., Veilleux J.* Plasma Processes in the Preparation of Lithium-Ion Battery Electrodes and Separators // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 16. P. 163001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6245>
126. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A.* Review on Discharge Plasma for Water Treatment: Mechanism, Reactor Geometries, Active Species and Combined Processes // *J. Water Process Eng.* 2020. V. 38. P. 101664. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>
127. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A., Morent R., Geyter N.D.* Applications of Plasma-Liquid Systems: A Review // *Materials*. 2019. V. 12. № 17. P. 2751. <https://doi.org/10.3390/ma12172751>
128. *Lin L., Starostin S.A., Li S., Hessel V.* Synthesis of Metallic Nanoparticles by Microplasma // *Phys. Sci. Rev.* 2018. V. 3. № 10. P. 20170121. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0121>
129. *Chen Q., Li J., Li Y.* A Review of Plasma–Liquid Interactions for Nanomaterial Synthesis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. № 42. P. 424005. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424005>
130. *Brandenburg R., Bruggeman P.J., Starikovskaia S.M.* Fast Pulsed Discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. № 2. P. 020201. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa5205>
131. *Qin L., Takeuchi N., Takahashi K., Kang J., Kim K.H., Li O.L.* N₂/Ar Plasma-Induced Surface Sulfonation on Graphene Nanoplatelets for Catalytic Hydrolysis of Cellulose to Glucose // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 545. P. 149051. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149051>
132. *Schoenbach K.H., Becker K.* 20 Years of Microplasma Research: A Status Report // *The Eur. Phys. J. D*. 2016. V. 70. № 2. P. 29. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60618-1>
133. *Wang Z., Xu C., Lu Y., Wei G., Ye G., Sun T., Chen J.* Microplasma Electrochemistry Controlled Rapid Preparation of Fluorescent Polydopamine Nanoparticles and Their Application in Uranium Detection // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 344. P. 480–486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.096>
134. *Locke B.R., Thagard S.M.* Analysis and Review of Chemical Reactions and Transport Processes in Pulsed Electrical Discharge Plasma Formed Directly in Liquid Water // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. № 5. P. 875–917. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9403-y>
135. *Al-Jalal A.M., Khan M.A.* Optical Emission and Raman Spectroscopy Studies of Reactivity of Low-Pressure Glow Discharges in Ar–O₂ and He–O₂ Gas Mixtures with Coked Catalysts // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2010. V. 30. № 1. P. 173–182. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9201-3>
136. *Park G., Lee H., Kim G., Lee J.K.* Global Model of He/O₂ and Ar/O₂ Atmospheric Pressure Glow Discharges // *Plasma Process. Polymers*. 2008. V. 5. № 6. P. 569–576. <https://doi.org/10.1002/ppap.200800019>
137. *Ali S., Shah I.A., Ahmad A., Nawab J., Huang H.* Ar/O₂ Plasma Treatment of Carbon Nanotube Membranes for Enhanced Removal of Zinc from Water and Wastewater: A Dynamic Sorption-Filtration Process // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 655. P. 1270–1278. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.335>
138. *Lin C.-C., Huang H.-C.* Radio Frequency Oxygen–Plasma Treatment of Carbon Nanotube Electrodes

- for Electrochemical Capacitors // *J. Power Sources*. 2009. V. 188. № 1. P. 332–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.100>
139. *Ishizaki T., Chiba S., Kaneko Y., Panomsuwan G.* Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction of Oxygen-Containing Nanocarbon Synthesized by Solution Plasma // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 27. P. 10589.
<https://doi.org/10.1039/c4ta01577k>
140. *Ohta S., Suzuki Y., and Sudoh M.* Surface Modification of Activated Carbon with Cold Plasma Treatment for High Power Capacitor // *Electrochemistry*. 2007. V. 75. № 9. P. 702–704.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.702>
141. *Bruggeman P.J., Frontiera R.R., Kortshagen U.R., Kushner M.J., Linic S., Schatz G.C., Andaraarachchi H., Exarhos S., Jones L.O., Mueller C.M., Rich C.C., Xu C., Yue Y., Zhang Y.* Plasma-Driven Solution Electrolysis // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 20.
<https://doi.org/10.1063/5.0044261>
142. *Chokradjaroen C., Wang X., Niu J., Fan T., Saito N.* Fundamentals of Solution Plasma for Advanced Materials Synthesis // *Mater. Today Adv.* 2022. V. 14. P. 100244.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100244>
143. *Wold A.* Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. № 3. P. 280–283.
<https://doi.org/10.1021/cm00027a008>
144. *Schwarz H.A.* Free Radicals Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions // *J. Chem. Educ.* 1981. V. 58. № 2. P. 101.
<https://doi.org/10.1021/ed058p101>
145. *Li O.L., Ikura R., Ishizaki T.* Hydrolysis of Cellulose to Glucose over Carbon Catalysts Sulfonated via a Plasma Process in Dilute Acids // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 20. P. 4774–4777.
<https://doi.org/10.1039/C7GC02143G>
146. *Li O.L., Qin L., Takeuchi N., Kim K., Ishizaki T.* Effect of Hydrophilic/Hydrophobic Properties of Carbon Materials on Plasma-Sulfonation Process and Their Catalytic Activities in Cellulose Conversion // *Catal. Today*. 2019. V. 337. P. 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.025>
147. *Reddy P.M.K., Raju B.R., Karuppiah J., Reddy E.L., Subrahmanyam Ch.* Degradation and Mineralization of Methylene Blue by Dielectric Barrier Discharge Non-Thermal Plasma Reactor // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 217. P. 41–47.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.116>
148. *Liang C., Wang Z.-S., Bruell C.J.* Influence of pH on Persulfate Oxidation of TCE at Ambient Temperatures // *Chemosphere*. 2007. V. 66. № 1. P. 106–113.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.026>
149. *Tan Q., Shi Z., Wu D.* CO₂ Hydrogenation to Methanol over a Highly Active Cu–Ni/CeO₂–Nanotube Catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 31. P. 10148–10158.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01246>
150. *Lusha Q., Lee S., Li O.L.* Fast and Soft Functionalization of Carbon Nanotube with–SO₃H,–COOH,–OH Groups for Catalytic Hydrolysis of Cellulose to Glucose // *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 2020. V. 53. № 3. P. 87–94.
<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.3.87>
151. *Sripada S., Kastner J.R.* Catalytic Esterification Using Solid Acid Carbon Catalysts Synthesized by Sustainable Hydrothermal and Plasma Sulfonation Techniques // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 11. P. 3928–3940.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00086>
152. *Qin L., Ishizaki T., Takeuchi N., Takahashi K., Kim K.H., Li O.L.* Green Sulfonation of Carbon Catalysts via Gas–Liquid Interfacial Plasma for Cellulose Hydrolysis // *ACS Sustain Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 15. P. 5837–5846.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07156>
153. *Rokhum S.L., Changmai B., Kress T., Wheatley A.E.H.* A One-Pot Route to Tunable Sugar-Derived Sulfonated Carbon Catalysts for Sustainable Production of Biodiesel by Fatty Acid Esterification // *Renew Energy*. 2022. V. 184. P. 908–919.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.001>
154. *Guo H., Qi X., Li L., Smith R.L.* Hydrolysis of Cellulose over Functionalized Glucose-Derived Carbon Catalyst in Ionic Liquid // *Bioresour Technol.* 2012. V. 116. P. 355–359.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.098>
155. *Golestanzadeh M., Naeimi H.* Effect of Confined Spaces in the Catalytic Activity of 1D and 2D Heterogeneous Carbon-Based Catalysts for Synthesis of 1,3,5-Triarylbenzenes: RGO–SO₃H vs. MWCNTs–SO₃H // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 6. P. 1909–1921.
<https://doi.org/10.1002/slct.201803626>
156. *Yu H., Jin Y., Li Z., Peng F., Wang H.* Synthesis and Characterization of Sulfonated Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Performance as Solid Acid Catalyst // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 3. P. 432–438.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.017>
157. *Peng F., Zhang L., Wang H., Lv P., Yu H.* Sulfonated Carbon Nanotubes as a Strong Protonic Acid Catalyst // *Carbon*. 2005. V. 43. № 11. P. 2405–2408.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.004>
158. *Riascos L.D.R., Sanabria A.E.R., Rodríguez G.A.T., Sachse A., Muñoz C.D.M.* Sulfonated Reduced Graphene Oxide: An Acid Catalyst that Efficiently Promotes the Esterification of Glycerol // *Top Catal.* 2022. V. 65. № 7–8. P. 957–965.
<https://doi.org/10.1007/s11244-022-01629-y>
159. *He Z., Jiang Y., Li Y., Wang L., Dai L.* Boosting the Electrocatalytic Performance of Carbon Nanotubes toward V(V)/V(IV) Reaction by Sulfonation Treatment // *Int. J. Energy Res.* 2018. V. 42. № 4. P. 1625–1634.
<https://doi.org/10.1002/er.3958>

160. Luo T., Xu H., Li Z., Gao S., Ouadah A., Zhang Z., Zhang Y., Wang F., Jing C., Zhu C. Novel Proton Conducting Membranes from the Combination of Sulfonated Polymers of Polyetheretherketones and Polyphosphazenes Doped with Sulfonated Single-Walled Carbon Nanotubes // *Macromol. Mater. Eng.* 2017. V. 302. № 7. P. 1700095. <https://doi.org/10.1002/mame.201700095>
161. Nakhate A.V., Yadav G.D. Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon-Based Graphene Oxide Monolith by Solvothermal Carbonization for Esterification and Unsymmetrical Ether Formation // *ACS Sustain Chem. Eng.* 2016. V. 4. № 4. P. 1963–1973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01205>
162. Fan H., Huang Y., Yip N.Y. Advancing the Conductivity-Permselectivity Tradeoff of Electrodialysis Ion-Exchange Membranes with Sulfonated CNT Nanocomposites // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 610. P. 118259. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118259>
163. Martínez-Sánchez B., Quílez-Bermejo J., Cazorla-Amorós D., Morallón E. Electrocatalysis with Metal-Free Carbon-Based Catalysts // *Carbon-Based Metal Free Catal.* 2022. P. 213–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88515-7.00007-9>
164. Chen H., He P., Li M., Wen Y., Cao G., Qiu J., Ming H., Zhao P., Zhang S. Bifunctional Sulfonated Graphene-Modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Long-Life and High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. № 6. P. 5963–5972. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00808>
165. Wu B., Li G., Liu F. 3D SnO_2 /Sulfonated Graphene Composites with Interpenetrating Porous Structure as Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 34. P. 21849–21854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.089>
166. Akbar A.R., Hu H., Qadir M.B., Tahir M., Khal-iq Z., Liu Z., Xiong C., Yang Q. Optimized Structure and Electrochemical Properties of Sulfonated Carbon Nanotubes/Co–Ni Bimetallic Layered Hydroxide Composites for High-Performance Supercapacitors // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 4. P. 4648–4658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.032>
167. Tian H., Zhu K., Jiang Y., Wang L., Li W., Yu Z., Wu C. Heterogeneous Assembly of Ni–Co Layered Double Hydroxide/Sulfonated Graphene Nanosheet Composites as Battery-Type Materials for Hybrid Supercapacitors // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. № 10. P. 2924–2933. <https://doi.org/10.1039/D1NA00001B>
168. Salehi E., Taleghani H.G., Lashkenari M.S., Ghorbani M. Synthesis and Electrochemical Properties of Polyaniline/S-Rgo Nanocomposites with Different S-rGO Contents for Hybrid Energy Storage Devices // *J. Electroanal. Chem.* 2022. V. 909. P. 116138. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116138>
169. Akbar A.R., Wu J., Tahir M., Hu H., Yu C., Qadir M.B., Mateen F., Xiong C., Yang Q. Synthesis of the Novel Binary Composite of Self-Suspended Polyaniline (S-PANI) and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitors // *Ionics (Kiel)*. 2021. V. 27. № 4. P. 1743–1755. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03917-1>
170. Zhu Z., Wang G., Sun M., Li X., Li C. Fabrication and Electrochemical Characterization of Polyaniline Nanorods Modified with Sulfonated Carbon Nanotubes for Supercapacitor Applications // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. № 3. P. 1366–1372. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.070>
171. Gao B., Fu Q., Su L., Yuan C., Zhang X. Preparation and Electrochemical Properties of Polyaniline Doped with Benzenesulfonic Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. № 7. P. 2311–2318. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04988-w>
172. Ega S.P., Srinivasan P. Sulfonated rGO from Waste Dry Cell Graphite Rod and Its Hybrid with PANI as Electrode for Supercapacitor // *J. Solid State Electrochem.* 2021. V. 25. № 8–9. P. 2235–2247. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04988-w>
173. Zhou Q., Zhao Z., Chen Y., Hu H., Qiu J. Low Temperature Plasma-Mediated Synthesis of Graphene Nanosheets for Supercapacitor Electrodes // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 13. P. 6061. <https://doi.org/10.1039/c2jm15572a>
174. Dou S., Tao L., Wang R., Hankari S. El., Chen R., Wang S. Plasma-Assisted Synthesis and Surface Modification of Electrode Materials for Renewable Energy // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 21. P. 1705850. <https://doi.org/10.1002/adma.201705850>
175. Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V., Povoroznyuk S.N., Sten'kin Yu.A., Pushkarev A.I., Fedorovskaya E.O., Smirnov D.A. Structure and Electrochemical Characterization of $\text{SnO}_x/\text{Sn}@\text{MWCNT}$ Composites Formed by Pulsed Ion Beam Irradiation // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 793. P. 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.066>
176. Hu J., Jiang L., Zhang C., Zhang X., Meng Y., Wang X. Enhanced Pt Performance with H_2O Plasma Modified Carbon Nanofiber Support // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 15. <https://doi.org/10.1063/1.4871505>
177. Liu Z., Zhao Z., Wang Y., Dou S., Yan D., Liu D., Xia Z., Wang S. In Situ Exfoliated, Edge-Rich, Oxygen-Functionalized Graphene from Carbon Fibers for Oxygen Electrocatalysis // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 18. P. 1606207. <https://doi.org/10.1002/adma.201606207>

УДК 621.762:621.777+620.178.15

СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА: ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

© 2024 г. Ю. В. Богатов¹, В. А. Щербаков^{1, *}, Д. Ю. Ковалев¹,
Н. П. Черезов¹, Т. В. Баринава¹, О. Д. Боярченко¹, М. И. Алымов¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл.,
Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

*e-mail: vladimir@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 12.03.2024 г.

Методом СВС-компактирования получены сплавы никелида титана из порошковой смеси никеля и титана, взятых в эквимолярном отношении. Сплавы синтезировали в «песчаной» пресс-форме с использованием «химической печи» и в жесткой пресс-форме. При втором способе реакционные смеси предварительно подвергали механической активации (МА), что позволило осуществить экзотермический синтез и консолидацию продуктов синтеза без предварительного нагрева. Инертная атмосфера при синтезах не использовалась. Получены образцы из никелида титана диаметром 70 и толщиной 8 мм. Показано, что содержание фазы NiTi зависит от температуры горения порошковой смеси (Ti+Ni), концентрации кислорода и водорода в исходном порошковом титане. Максимальное содержание фазы NiTi (85 об.%) достигается при температуре горения 1400°C и содержании кислорода 0.55 мас.% и водорода 0.14 мас.% в титане. Увеличение содержания кислорода в порошковой смеси (Ni+Ti) в результате МА до 2.3 мас.% приводит к увеличению концентрации в сплаве фазы Ti₂Ni до 53 об.%. При увеличении концентрации водорода в титане до 0.6 мас.% температура и скорость горения уменьшаются и в сплаве остается свободный Ni. Сплавы с максимальным содержанием фазы NiTi обладают минимальной твердостью ($HV = 6.2$ ГПа). С увеличением содержания фаз Ti₂Ni, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃ в сплавах твердость увеличивается до $HV = 11.1$ ГПа.

Ключевые слова: «химическая печь», механическая активация, температура горения, фазовый состав
DOI: 10.31857/S0002337X24040026, **EDN:** NAQQII

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) как метод получения пористых полуфабрикатов из никелида титана с последующей переплавкой и термомеханической обработкой не получил широкого распространения вследствие трудоемкости реализации необходимой структуры [1]. К недостаткам получаемых полуфабрикатов относится наличие вторичных фаз Ti₂Ni и TiNi₃, присутствие которых затрудняет мартенситное превращение и уменьшает эффект памяти формы [2]. Ряд работ [3–5] посвящен получению пористых изделий из NiTi методом СВС для использования в медицинской практике, в частности в качестве материалов для имплантатов. Инструментами, повышающими долю фазы NiTi, претерпевающей морфотропный переход, являются повышение начальной температуры синтеза, изменение химического

состава [6–9], отжиг под растягивающими и сжимающими нагрузками [10–13]. Технология получения изделий из никелида титана методом СВС осложняется необходимостью использования инертной среды и предварительного подогрева смеси Ni+Ti до температуры не менее 300°C [1].

Авторами [14] показана возможность получения плотных образцов из никелида титана методом СВС-компактирования с использованием «химической печи» в качестве дополнительного источника тепла, повышающего начальную температуру синтеза. Основу в полученных сплавах составляли фазы Ti₂Ni и TiNi, также присутствовали вторичные фазы Ni₃Ti и Ni₄Ti₃.

Авторы [15–17] проводили механическую активацию (МА) порошковой смеси Ni+Ti, что позволило реализовать реакционное взаимодействие компонентов смеси без предваритель-

ного подогрева и получить многофазный пористый продукт из никелида титана. Исследования по синтезу никелида титана из порошковой смеси Ni+Ti методом СВС-компактирования были продолжены в работах [18–20].

Цель работы – исследование влияния примесного состава исходных порошковых компонентов и параметров СВС на фазовый состав, микроструктуру и свойства сплавов никелида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходных порошков представлены в табл. 1. Для приготовления смесей Ni+Ti использовали порошок Ni марки ПНЭ-1, порошки титана марок ПТМ и СВС-ГДГ, полученный в ИСМАН методом СВС-гидрирования и дегидрирования [21]. В качестве «химической печи» (ХП) использовали прессовки из порошковой смеси Ti+C_{0.7}, для приготовления которой использовали титан ПТМ и сажу П804Т.

Смесь Ni+Ti в эквимолярном отношении готовили в шаровой мельнице объемом 2.5 л в течение 2 ч при соотношении массы смеси и шаров $M_{ш} : M_{шр} = 1 : 3$ и угловой скорости вращения барабана 60 об./мин. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 20 мм. Смесь Ti+C_{0.7} для ХП получали в тех же условиях в течение 2 ч. Для расчета относительной плотности смесей использовали значения плотностей титана (4.5 г/см³), никеля (8.9 г/см³). Теоретическая плотность смеси Ni+Ti – 6.18 г/см³.

Предварительное прессование в пресс-формах диаметром 70 и 30 мм для смеси Ti+Ni проводили под давлением 250 МПа до относительной плотности 0.6–0.63, а для смеси Ti+C_{0.7} – под давлением 20 МПа до относительной плотности 0.55. Масса прессованных образцов из смеси Ti+Ni диаметром 70 мм составляла 150 г, диаметром 30 мм – 30 г. Плотные образцы из никелида титана с использованием ХП получали методом

СВС-компактирования в «песчаной» пресс-форме с внутренним диаметром 105 мм по схеме, представленной на рис. 1. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса с максимальным усилием 160 тс. Давление прессования 100 МПа прикладывали к образцу после завершения горения прессовок Ni+Ti с выдержкой 20 с.

МА-смесь Ni+Ti готовили также в шаровой мельнице объемом 2.5 л при соотношении $M_{ш} : M_{шр} = 1 : 15$ при скорости вращения барабана 60 об./мин в течение 130 ч. Синтез МА-смеси проводили при насыпной плотности в жесткой пресс-форме диаметром 70 мм без использования ХП (рис. 2). Схема синтеза позволяла не только консолидировать горячий продукт, но и выпрессовывать его из стальной матрицы. Горячий продукт уплотняли с помощью гидравлического пресса с усилием 160 тс. Давление прессования 300 МПа прикладывали к образцу после завершения горения смесей Ni+Ti с выдержкой 5 с.

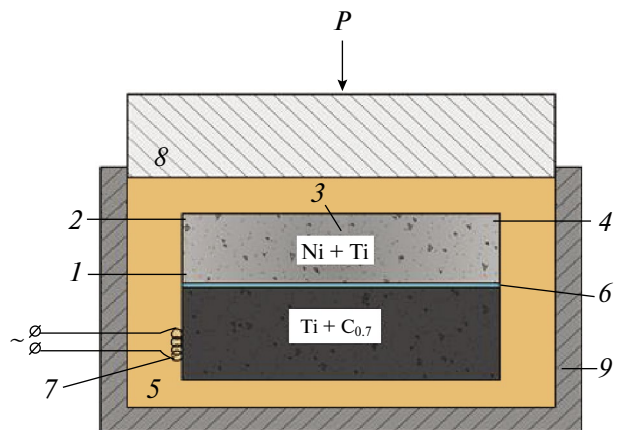


Рис. 1. Схема синтеза и измерения параметров горения в «песчаной» пресс-форме: 1–4 – термопары, 5 – дисперсный теплоизолятор (SiO₂), 6 – W-фольга, 7 – иницирующая спираль, 8 – пуансон, 9 – стальная матрица.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Реагент	Марка порошка		С основного компонента, мас.%	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	[O], мас.%	[H], мас.%
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	98.0	<45	1.48	0.6	0.30
Ti	СВС-ГДГ-1	ИСМАН	98.0	<50	1.24	0.55	0.6
Ti	СВС-ГДГ-2	ИСМАН	98.5	<50	1.19	0.55	0.14
Ni	ПНЭ-1	ГОСТ 9722-97	99.5	<40	3.2	0.08	-
C	П804Т	ТУ 38-1154-88	99.5	<0.1	0.11	0.05	-

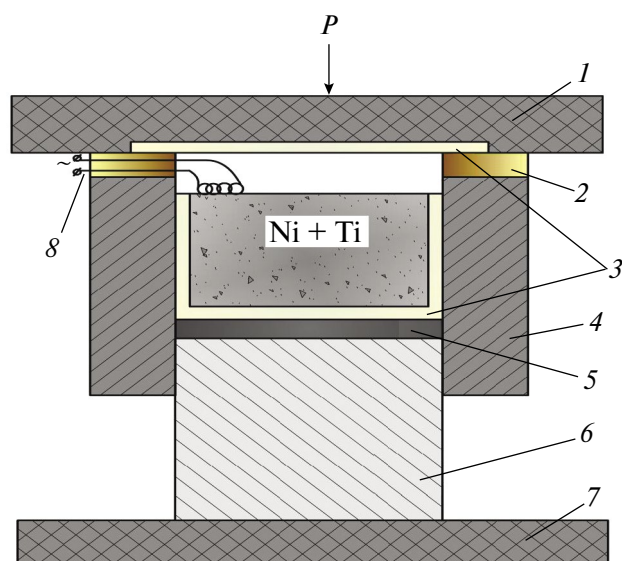


Рис. 2. Схема синтеза МА-смеси Ni+Ti в жесткой пресс-форме: 1 – стальная плита, 2 – промежуточное изолирующее кольцо, 3 – асбестовый теплоизолятор, 4 – стальная матрица, 5 – графитовая вставка, 6 – пуансон, 7 – стол пресса, 8 – иницирующая спираль.

Температуру (t_r) и скорость (U_r) горения определяли с помощью W–Re-термопар диаметром 200 мкм (рис. 1). Использовали программное обеспечение PowerGraph и АЦП с частотой регистрации 1 кГц. Полученные значения U_r и t_r усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%. Среднюю скорость горения определяли по показаниям термопар 1 и 2. Время окончания горения прессовок Ni+Ti, определяющее момент приложения давления горячего прессования продуктов синтеза, измеряли по показанию термопары 4. Термопара 3, заглубленная на 3–4 мм в прессованный

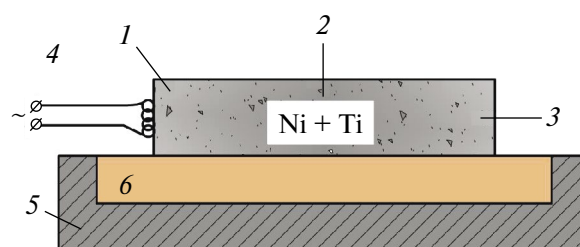


Рис. 3. Схема измерения параметров горения образцов из МА-смеси Ni+Ti на воздухе: 1–3 – термопары, 4 – иницирующая спираль, 5 – стальная матрица, 6 – теплоизолятор из SiO₂.

из смеси Ni+Ti образец, показывала температуру горения при минимальном влиянии теплоотвода с поверхности.

Измерение температуры и средней скорости горения образцов из МА-смесей Ni+Ti проводили на воздухе без использования среды теплоизолятора в соответствии со схемой на рис. 3.

Исходные смеси и синтезированные из них сплавы обозначены 1–7. Характеристики смесей представлены в табл. 2. Сплавы 1, 2, 4, 5 и 6 синтезированы в «песчаной» пресс-форме [22] с использованием ХП. Сплавы 1 и 2 получены из предварительно спрессованных образцов диаметром 70 мм при отношении массы прессовки Ni+Ti к массе ХП ($M_n : M_{ХП}$) = 1 : 0.5 и 1 : 0.3 соответственно. Сплав 3 синтезировали из МА-смеси Ni+Ti в жесткой пресс-форме (рис.2) диаметром 70 мм без ХП. Сплав 4 синтезировали из предварительно спрессованных образцов диаметром 30 мм из МА-смеси Ni+Ti при $M_n : M_{ХП}$ = 1 : 0.5. Для синтеза сплавов 5–7 использовали Ti (СВС-ГДГ) с различным содержанием водорода (см. табл. 1). Сплав 5 синтезировали при исполь-

Таблица 2. Характеристики и параметры горения смесей Ni+Ti

№ смеси (марка Ti)	Условия обработки		$M_n : M_{ХП}$	Относительная плотность	Диаметр образца, мм	Параметры горения	
	$M_{ш} : M_{шр}$	время, ч				U_r , см/с	t_r , °C
1 (ПТМ)	1 : 3	2	1 : 0.5	0.63	70	0.5	1400
2 (ПТМ)	1 : 3	2	1 : 0.3	0.63	70	0.3	1250
3 (ПТМ)	1 : 15(МА)	130	Без ХП	0.38	70	5.5	1150
4 (ПТМ)	1 : 15(МА)	130	1 : 0.5	0.6	30	0.7	1400
5 (ГДГ-1)	1 : 3	2	1 : 1	0.6	30	0.1	1200
6 (ГДГ-2)	1 : 3	2	1 : 0.5	0.60	30	0.15	1100
7 (ГДГ-2)	1 : 3	2	1 : 1	0.60	30	0.25	1400

зовании титанового порошка СВС-ГДГ-1 с максимальным содержанием водорода 0.6 мас.% при $M_{\text{Ti}} : M_{\text{ХП}} = 1 : 1$. Сплавы 6 и 7 получили при использовании Ti СВС-ГДГ-2 с содержанием водорода 0.14 мас.% при $M_{\text{Ti}}/M_{\text{ХП}} = 1 : 0.5$ и $1 : 1$ соответственно.

Рентгенограммы сплавов регистрировали на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру и элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus 55 на базе Ultra с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments.

Объемное содержание фаз определяли по микрофотографиям сплавов с помощью программы анализа и обработки изображений ImageJ.

Микротвердость сплавов по Виккерсу измеряли на твердомере ПМТ-3 (нагрузка 1Па) согласно ГОСТ 2999-75.

Массовую долю кислорода (ГОСТ 27417-98), азота (ГОСТ 17745-90) и водорода (ГОСТ 24956-81) определяли методом восстановительного плавления в графитовом тигле в печи сопротивления в токе несущего газа. В качестве несущего газа для определения кислорода и азота использовали гелий, для определения водорода – аргон. Кислород, азот и водород определяли по содержанию CO , N_2 и H_2 методом газовой хроматографии. Ошибка измерений не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики смесей Ni+Ti. В табл. 2 представлены характеристики смесей 1–7 и параметры горения. Смесей 1, 2 и 5–7 готовили при соотношении $M_{\text{ш}} : M_{\text{шр}} = 1 : 3$ в течение 2 ч. В этих условиях обеспечивалось перемешивание порошков Ni и Ti при минимальном взаимодействии с размольными телами. Перемешивание смесей 3 и 4 происходило под интенсивным воздействием размольных тел на порошковые частицы при соотношении $M_{\text{ш}} : M_{\text{шр}} = 1 : 15$ в течение 130 ч, что сопровождалось эффектом МА частиц смеси. Такая обработка смесей Ni+Ti позволяла добиться реакционного взаимодействия компонентов в режиме СВС без предварительного подогрева смесей. Из смесей 1–3 прессовали образцы диаметром 70 мм, из смесей 4–7 – образцы диаметром 30 мм. Относительная плотность спрессованных образцов из смесей 1, 2 и 4–7 находилась в интервале 0.6–0.63. Горение смеси 3 после МА осуществляли при насыпной плотности 0.38, при которой смесь имела максимальную скорость горения [19], в жесткой пресс-форме (рис. 2). В смесях 1–4 использовали порошковый

титан марки ПТМ, а в смесях 5–7 – СВС-ГДГ (табл. 1).

Максимальная температура горения в случаях использования ХП фиксировалась термопарой 3 (рис. 1). Более высокие температуры горения (1400°C), характерные для сплавов 1, 4, 7, были получены при большей массе ХП ($M_{\text{п}}/M_{\text{ХП}} = 1 : 0.5$ и $1 : 1$). Дальнейшее увеличение массы ХП приводило к плавлению слоя Ni+Ti и растеканию в дисперсном теплоизоляторе (SiO_2), поэтому в работе не рассматривалось.

Для синтеза сплавов 3 и 4 использовали МА-смеси Ni+Ti, способные к реакции СВС без предварительного нагрева. Температура горения смеси 3 составляла 1150°C и не превышала температуру горения смесей 1 и 2 (табл. 2). Скорость горения смеси 3 при относительной плотности 0.38 (насыпка) была максимальна и составляла 5.5 см/с.

В процессе МА порошковых смесей 3 и 4 из барабана шаровой мельницы брали пробы для определения содержания кислорода и азота. На рис. 4 представлены зависимости содержания кислорода и азота в смеси Ni+Ti от времени ее обработки (МА). Видно, что в процессе МА в течение 130 ч концентрация кислорода увеличивается с 0.3 до 2.3%, при этом содержание азота изменяется незначительно.

В процессе МА, при которой порошковая смесь Ni+Ti приобретает способность реагировать в режиме СВС без предварительного подогрева, происходит не только увеличение контактной поверхности и дефектности частиц [19], но и повышение концентрации кислорода. Содержание водорода в процессе МА практически не изменяется и соответствует его концентрации в исходном титане (табл. 1).

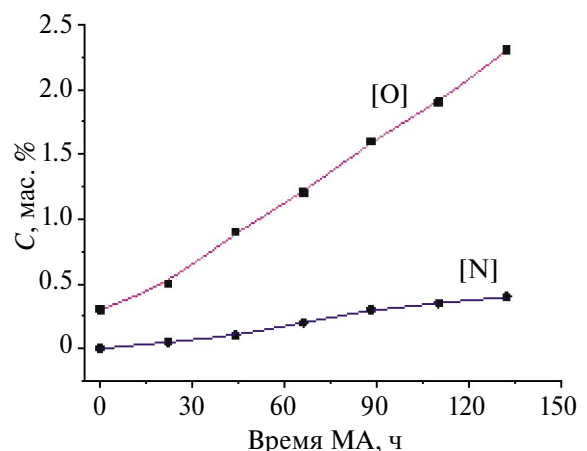


Рис. 4. Зависимости содержания кислорода и азота в смеси Ni+Ti от времени МА.

Характеристики сплавов из никелида титана. Из смесей 1–3 синтезированы образцы диаметром 70 мм. Внешний вид образцов 1 и 3 после шлифовки представлен на рис. 5. Сплав 1 синтезировали в «песчаной» пресс-форме с использованием ХП, сплав 3 – в жесткой пресс-форме без предварительного нагрева. Видно, что компактные образцы после синтеза сохраняют форму, шлифованная поверхность имеет зеркальный блеск. Металлографический анализ показал, что пористость практически отсутствует.

В табл. 3 представлены фазовые составы синтезированных сплавов, содержание в них кислорода, водорода и микротвердость. Основную фазу в сплавах определяли по данным РФА (рис. 6–12) по максимальному дифракционному рефлексу. Максимальное содержание фазы NiTi (85 об.%) получено в сплаве 7, синтезированном при максимальной температуре горения (1400°C) и минимальном содержании кислорода и водорода в исходной смеси (табл. 3). Из сравнения

данных видно, что концентрация кислорода в сплавах напрямую связана с его содержанием в исходной смеси Ni+Ti. Чем выше содержание кислорода в исходных смесях, тем больше его концентрация в сплавах. В смесях 3 и 4 в результате МА содержание кислорода увеличилось до 2.3 мас.%, а в синтезированных из них сплавах до 2.7 мас.%. Аналогичную зависимость можно отметить по содержанию водорода: чем выше его концентрация в исходной смеси, тем выше его содержание в сплаве. Максимальное содержание водорода в исходном титане 0.6 мас.% и в смеси 5 0.3 мас.% соответствует максимальному его содержанию в сплаве – 0.1 мас.% (табл. 3).

Из результатов, представленных в табл. 3, следует, что концентрация фазы NiTi зависит температуры горения смесей Ni+Ti, содержания кислорода и водорода в исходном порошке титана. Чем выше температура горения смеси Ni+Ti и чем ниже содержание кислорода и водорода в Ti, тем выше концентрация фазы NiTi

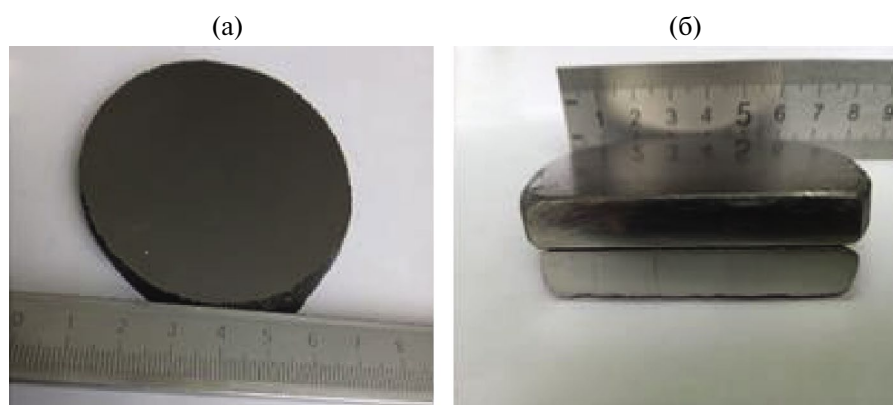


Рис. 5. Фотографии шлифованных образцов из сплава 1 (а), 3 (б) (диаметр 70 мм, толщина 8 мм).

Таблица 3. Характеристики сплавов никелида титана

№ сплава (марка Ti)	Фазовый состав		[O], мас.%		[H], мас.%		HV, ГПа
	основная фаза (РФА) – об.%	другие фазы	в Ti / в смеси	в сплаве	в Ti / в смеси	в сплаве	
1 (ПТМ)	NiTi – 44.5	Ti ₂ Ni, Ni ₃ Ti	0.6 / 0.3	0.5		0.07	7.8 ± 0.8
2 (ПТМ)	NiTi – 38.0	Ti ₂ Ni, Ni ₃ Ti, Ni ₄ Ti ₃	0.6 / 0.3	0.8	0.3 / 0.14	0.08	8.5 ± 0.8
3 (ПТМ)	Ti ₂ Ni – 45.5	NiTi, Ni ₃ Ti, Ni ₄ Ti ₃	0.6 / 2.3	2.7		0.09	11.1 ± 1.2
4 (ПТМ)	Ti ₂ Ni – 53.0	NiTi, Ni ₃ Ti	0.6 / 2.3	2.6		0.08	10.6 ± 1.5
5 (ГДГ-1)	Ni – 22.5	NiTi, Ti ₂ Ni	0.55 / 0.25	0.7	0.6 / 0.3	0.1	9.5 ± 2.1
6 (ГДГ-2)	NiTi – 68.5	Ti ₂ Ni	0.55 / 0.25	0.55		0.04	8.2 ± 0.7
7 (ГДГ-2)	NiTi – 85.0	Ti ₂ Ni	0.55 / 0.25	0.48	0.14 / 0.06	0.02	6.2 ± 0.6

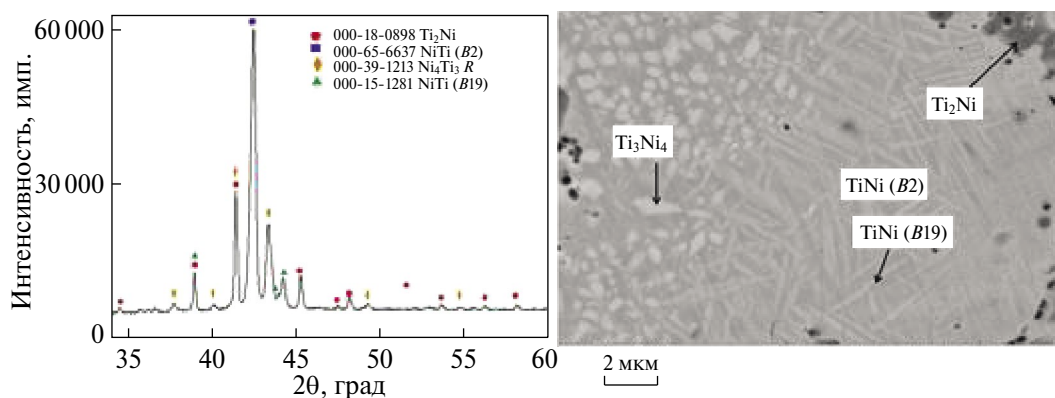


Рис. 6. Дифрактограмма и микроструктура сплава 1.

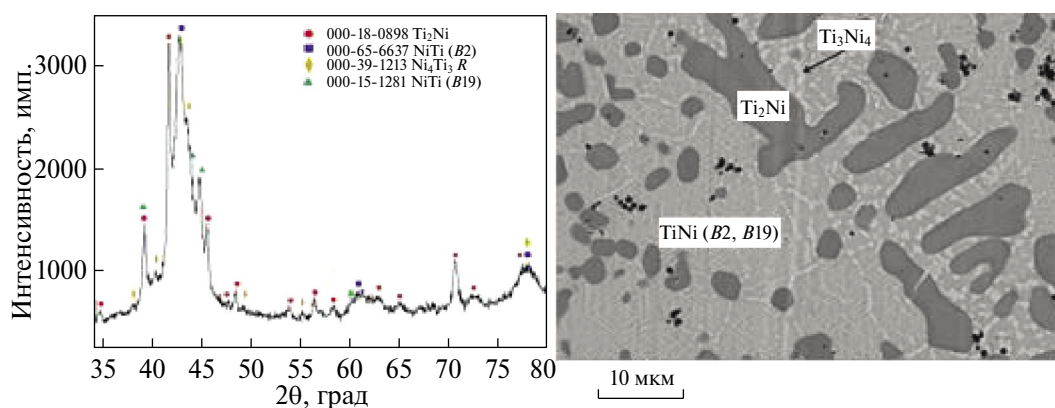


Рис. 7. Дифрактограмма и микроструктура сплава 2.

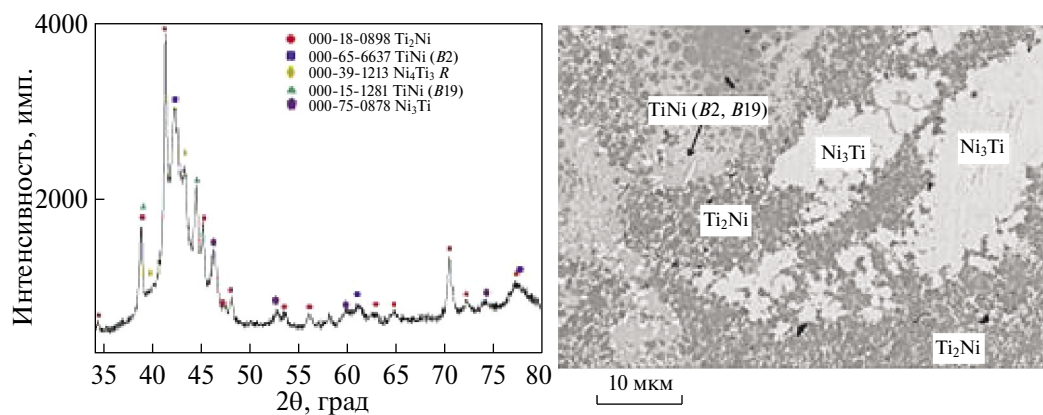


Рис. 8. Дифрактограмма и микроструктура сплава 3.

в сплавах. Сравнивая исходные смеси и полученные из них сплавы по содержанию водорода, можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации водорода в порошке Ti до 0.6 мас.% и, соответственно, в смеси до 0.3 мас.% приводит к уменьшению температуры горения и наличию непрореагировавшего Ni в составе сплава. Так, температура горения смеси 5 – 1200°C, а смесей

1, 7 – 1400°C при содержании водорода в исходном титане 0.6 и 0.14 мас.% соответственно.

Наличие свободного Ni в сплаве 5, вероятно, также связано с повышенным содержанием водорода в исходном порошке Ti, поскольку в сплаве 6, где концентрация водорода в титане ниже, Ni отсутствует. Важно отметить взаимос-

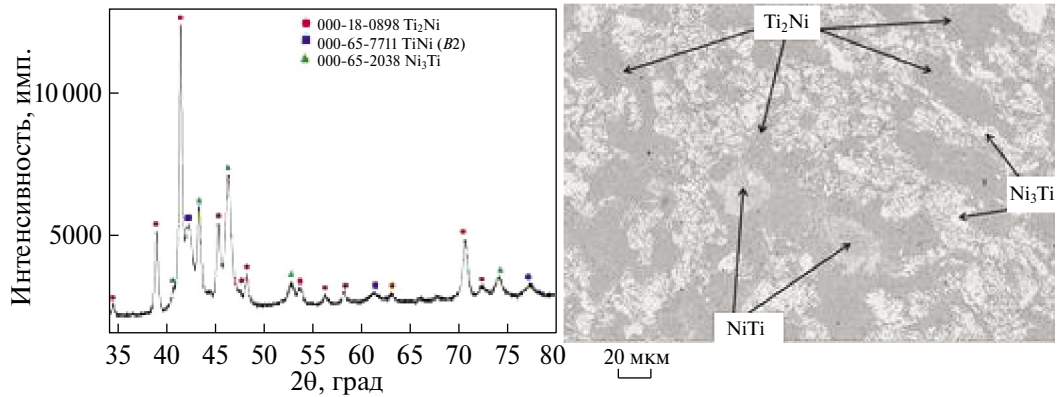


Рис. 9. Дифрактограмма и микроструктура сплава 4.

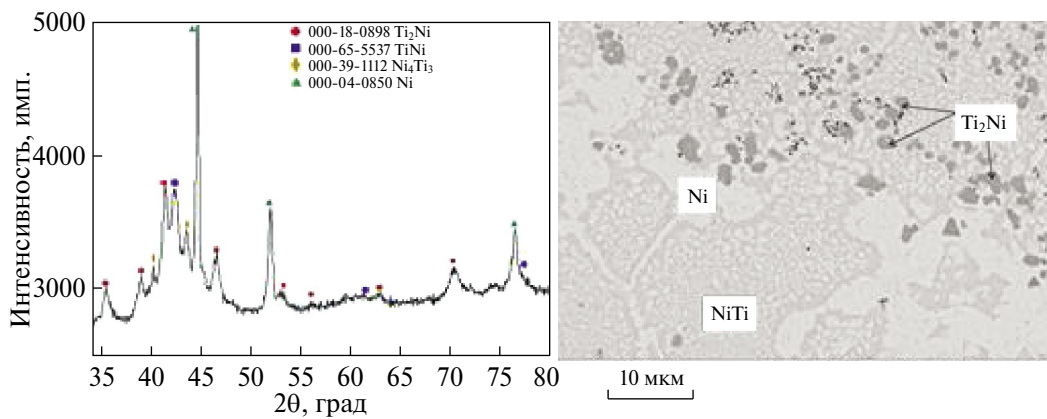


Рис. 10. Дифрактограмма и микроструктура сплава 5.

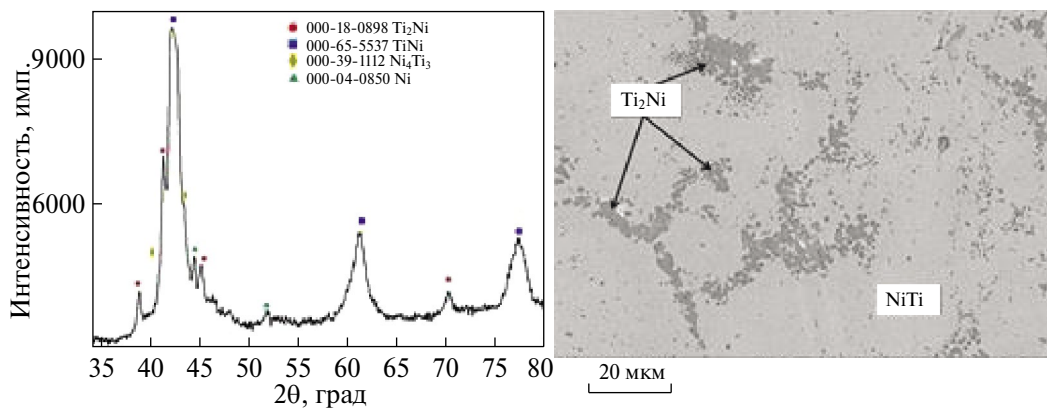


Рис. 11. Дифрактограмма и микроструктура сплава 6.

вязь между содержанием кислорода и водорода в реакционных смесях и синтезированных из них сплавов (табл. 3). Чем больше концентрация примесей в смесях, тем больше их в сплавах.

Измерение микротвердости (HV) сплавов 1–7 (табл. 3) показало, что минимальным значением

(6.2 ГПа) обладает сплав 7 с максимальным содержанием фазы NiTi (85 об.%). Фаза NiTi обладает более высокими пластическими свойствами по сравнению с вторичными фазами (Ti_2Ni , Ni_3Ti , Ni_4Ti_3) и, вероятно, более низкой твердостью. Повышение концентрации вторичных фаз, связанное с повышенным содержанием кисло-

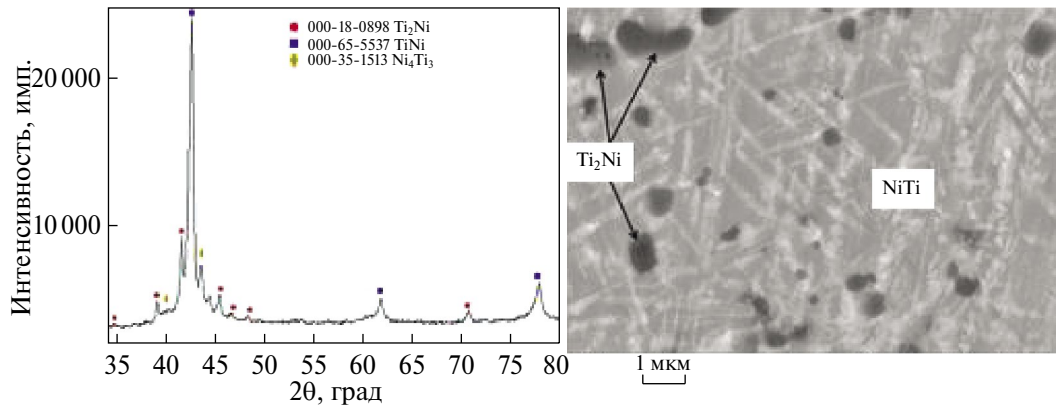


Рис. 12. Дифрактограмма и микроструктура сплава 7.

рода (сплавы 3 и 4) и водорода (сплав 5), охрупчивает сплавы и увеличивает их микротвердость.

Максимальным значением микротвердости ($HV = 11.1$ ГПа) обладает сплав 3 с максимальным содержанием вторичных фаз. Присутствие в составе сплава 5 свободного никеля снижает среднее значение микротвердости и увеличивает отклонение от среднего, что связано с его неоднородной структурой (рис. 10).

На рис. 6–12 представлены дифрактограммы и микрофотографии сплавов 1–7. Полученные данные указывают на формирование многофазных сплавов, содержащих интерметаллиды системы Ni–Ti (табл. 3). Несмотря на заложенный эквимоллярный состав смеси Ni+Ti, времени нахождения образца при температуре, необходимой для протекания процессов диффузии и гомогенизации, недостаточно для формирования равновесного состава сплава. На рис. 6 представлены дифрактограмма и микроструктура сплава 1. Основной фазой, по данным РФА, является NiTi (~44.5 об.%, табл. 3). Также присутствуют Ti_2Ni и Ni_4Ti_3 . Наличие фазы NiTi (B19) иглообразной формы указывает на мартенситный переход фазы NiTi (B2) в NiTi (B19). При снижении температуры горения до $1250^\circ C$ в сплаве 2, полученном с использованием ХМ меньшей массы, интенсивность рефлексов Ti_2Ni увеличивается, а NiTi уменьшается (38 об.%, табл. 3). В сплаве присутствуют крупные зерна фазы Ti_2Ni (рис. 7).

В сплавах 3 и 4, синтезированных из МА-смеси, содержалось максимальное количество фазы Ti_2Ni (45.5 и 53.0 об.%, табл. 3). Микроструктура этих сплавов характеризуется наличием областей фаз Ti_2Ni и Ni_3Ti с размерами до 30 мкм (рис. 8). Увеличение температуры синтеза до $1400^\circ C$ за счет использования ХП при синтезе сплава 4 из МА-смеси практически не повлияло на его

фазовый состав (рис. 9), а содержание фазы Ti_2Ni даже немного увеличилось. Это указывает на взаимосвязь фазового состава с концентрацией кислорода в исходной смеси. Увеличение концентрации кислорода (до 1.9 мас.%) в исходной смеси стабилизирует фазу Ti_2Ni и уменьшает содержание NiTi в сплаве.

Микроструктура сплава 5, полученного с использованием Ti с повышенным содержанием водорода (0.6 об.%, табл. 1), отличается наличием областей с непрореагировавшим Ni. Максимальный пик на дифрактограмме принадлежит Ni (рис. 10).

Уменьшение концентрации водорода в исходном титановом порошке до 0.14 об.% для сплава 6 приводит к увеличению объемного содержания фазы NiTi до 68.5%. Из других фаз, по данным РФА, присутствует только Ti_2Ni (рис. 11). Увеличение температуры синтеза за счет увеличения веса ХП (табл. 2) с $1100^\circ C$ (сплав 6) до $1400^\circ C$ (сплав 7) позволило повысить содержание фазы NiTi до 85 об.%, табл. 3). На дифрактограмме сплава 7 интенсивность рефлексов NiTi также максимальна. Микроструктура характеризуется преимущественно областями, содержащими NiTi (рис. 12), внутри которых присутствуют иглообразные выделения фазы B19.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены компактные образцы сплавов из никелида титана диаметром 70 и толщиной 8 мм. Синтез проводили двумя способами. Первый – с использованием «химической печи» для подогрева смесей Ni+Ti с последующим реакционным взаимодействием в режиме СВС. Второй – с использованием метода МА исходной смеси, после которой смесь приобретала способность реагировать в режиме СВС без предварительного нагрева.

Изучено влияние содержания кислорода и водорода в исходных смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость сплавов никелида титана. Установлено, что чем выше содержание примесей кислорода и водорода в исходных смесях Ni+Ti, тем выше их концентрация в сплавах. Показано, что максимальное содержание фазы NiTi (85 об.%) в сплаве наблюдается при более высокой температуре горения (1400°C) и минимальном содержании кислорода (0.25 мас.%) и водорода (0.06 мас.%) в исходной смеси Ni+Ti.

Сплав с максимальным содержанием фазы NiTi обладает минимальной микротвердостью ($HV = 6.2$ ГПа). При повышении концентрации вторичных фаз (Ti_2Ni , Ni_3Ti , Ni_4Ti_3) в синтезированных сплавах микротвердость увеличивается.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 214 с.
2. *Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Клопотов А.А., Ходоренко В.Н.* Физико-механические свойства и структура сверхэластичных пористых сплавов на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 1. С. 71-75.
3. *Belyaev S., Resnina N., Sibirev A.* Peculiarities of Residual Strain Accumulation During Thermal Cycling of TiNi Alloy // J. Alloys Compd. 2012. V. 542. P. 37-42.
4. *Resnina N., Belyaev S.* Influence of Annealing on Martensitic Transformations in Porous TiNi-Based Alloys Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // J. Alloys Compd. 2013. V. 577. P. 159-163.
5. *Tosuna G., Ozlerb L., Kayac M., Orhand N.* A Study on Microstructure and Porosity of NiTi Alloy Implants Produced by SHS // J. Alloys Compd. 2009. V. 487. P. 605-611.
6. *Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L.* Characteristics and Compressive Properties of Porous NiTi Alloy Synthesized by SHS Technique // Mater. Sci. Eng., A. 2009. V. 515. № 1. P. 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.02.055>
7. *Khodorenko V.N., Gyunter V.É.* Investigations of the Structure of Porous Titanium Nickelide after Thermal Treatment // Russ. Phys. J. 2008. V. 51. № 10. P. 1090-1096. <https://doi.org/10.1007/s11182-009-9146-2>
8. *Resnina N., Belayev S., Voronkov A.* Influence of Chemical Composition and pre-Heating Temperature on the Structure and Martensitic Transformation in Porous TiNi-Based Shape Memory Alloys, Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Intermetallics. 2013. V. 3. P. 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.009>
9. *Osipovich K.S., Vetoshkina N. G., Panchenko E., Chumlyakov Y.* Effect of One Variant of Ti_3Ni_4 Particles on Stress-Induced Martensitic Transformations in <111>-Oriented Ti49.2Ni50.8 Single Crystals // Mater. Sci. Eng. 2015. V. 93. № 1. P. 0120411-0120416. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/93/1/012041>
10. *Panchenko E.Yu., Ovsyannikov A.V., Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I., Aksenov V.B., Kuksa M.P.* Shape Memory Effect, Superelasticity and Elastic Twinning of R-Martensite in Ti-50.8 % at. % Ni Single Crystals Aged under Stress // J. Phys. IV France. 2004. V. 115. P. 21-28.
11. *Jonathan C.Y., Chu C.L., Wang S.D.* Porous TiNi Shape Memory Alloy with High Strength Fabricated by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 11. P. 1683-1686.
12. *Kaya M., Orhan N., Tosun G.* The Effect of the Combustion Channels on the Compressive Strength of Porous NiTi Shape Memory Alloy Fabricated by SHS as Implant Material // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2010. V. 14. P. 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.07.002>
13. *Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K.* Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of TiNi Alloys // Acta Metall. 1986. V. 34. P. 2045-2051.
14. *Bogatov Y.V., Shcherbakov V.A., Karpov A.V., Sytshev A. E., Kovalev D. Yu.* Forced SHS Compaction of NiTi // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2022. V. 31. № 4. P. 247-252. <https://doi.org/10.3103/S1061386222050028>
15. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Боханов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаова А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 60-68.
16. *Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д.* Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан – никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 5. С. 48-51.
17. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С.* Зависимости скорости горения и фазового состава конденсированных продуктов смеси Ti+Ni от времени механической активации // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 63-70. <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>

18. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov A.V., Shcherbakov V.A.* Pressure-Assisted Electrothermal Explosion of Titanium Nickelide // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2023. V. 32. № 4. P. 335–337. <https://doi.org/10.3103/S1061386223040039>
19. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.* Production of NiTi Alloys by MA–SHS Consolidation // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2023. V. 32. № 4. P. 332–334. <https://doi.org/10.3103/S1061386223040027>
20. *Богатов Ю.В., Щербаков А.В., Щербаков В.А., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.* Синтез никелида титана методом электротеплового взрыва под давлением // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 10. С. 1185–1191. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23100019>
21. *Черезов Н.П., Алымов М.И., Загоржевский В.В.* Исследование порошка титана, полученного методом СВС-гидрирования и дегидрирования в вакуумной печи // *Перспективные материалы.* 2022. № 3. С. 70–77. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-3-70-77>
22. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС процессах // *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика.* Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.

УДК 544.014: 546.05

МЕТОДЫ СИНТЕЗА $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© 2024 г. А. А. Гусев^{1, *}, И. П. Раевский²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

²Научно-исследовательский институт физики и физический
факультет Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: gusev@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Исучено влияние механической активации на синтез индия-танталата свинца и на формирование фаз перовскита и пироклора как в процессе механохимического синтеза, так и при последующем обжиге. Для снижения электропроводности керамики в шихту вводился карбонат лития, который стабилизирует структуру перовскита. Синтез образцов $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ проводился при добавках карбоната лития 1–3 мас.% (сверх стехиометрии) и временах обжига 30 мин–2 ч. Описаны условия получения монофазы перовскита при использовании добавок карбоната лития и различных температурах обжига. Показано, что последовательность введения реагентов в шихту и их активация оказывают существенное влияние на синтез продукта и формирование фазы перовскита. Проведено сравнение различных способов такой подготовки, отличающихся режимами механической активации и условиями введения компонентов. Установлены оптимальные условия, позволяющие получить пьезокерамику с наибольшим количеством фазы перовскита и максимальной плотностью. По результатам исследований получен патент на изобретение.

Ключевые слова: механоактивация, механохимический синтез, кристаллическая структура, перовскит, пироклор, спекание, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24040039, **EDN:** NAQAVO

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей нашей работе по данной тематике [1] были рассмотрены ранее описанные в литературе методы синтеза индия-танталата свинца [2–5]. Также были представлены наши результаты исследования влияния механохимической активации и последующего спекания на формирование структуры перовскита $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$. Особенности работы активатора и условия футеровки шаров для предотвращения намола описаны в работах [6, 7]. Были рассмотрены следующие способы синтеза: синтез $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ из оксидов без стабилизирующих добавок; различное время обжига образцов; горячее прессование; синтез $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ с использованием предварительно синтезированного прекурсора InTaO_4 ; синтез стабилизированного оксидом бора $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$.

Целью данного исследования является получение однофазного $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ со структурой перовскита с использованием Li_2CO_3 в качестве

стабилизирующей добавки механохимическим синтезом с последующим спеканием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза указанного материала служили порошки In_2O_3 , Ta_2O_5 , PbO и Li_2CO_3 качества не хуже «х.ч.» Условия активации, спекания порошков и методы анализа подробно описаны в работе [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 2 ч. Данный синтез проводился двумя различными способами.

В способе 1 карбонат лития добавлялся в смесь оксидов индия и тантала, состав тщательно усреднялся в ступке, а затем проводилась активация в течение 10 мин. После этого в полученную смесь добавлялся оксид свинца и активация проводилась еще 10 мин.

В способе 2 оксиды индия и тантала активировались 10 мин. Карбонат лития добавлялся в оксид свинца, все тщательно усреднялось в ступке, а затем их смесь добавлялась в уже активированные оксиды индия и тантала и активация проводилась еще 10 мин.

В результате обжига образцов при температуре 950°C в обоих случаях получились образцы с максимальной плотностью и наибольшим содержанием фазы перовскита. В способе 1 содержание фазы перовскита составляет 79%, а в способе 2 – 93% (см. рис. 1 и 2). Это максимальное количество фазы перовскита, полученного в данных исследованиях. Поэтому в дальнейших исследованиях использовался для подготовки шихты способ 2.

1 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 1 ч. При спекании образцов до 800°C фор-

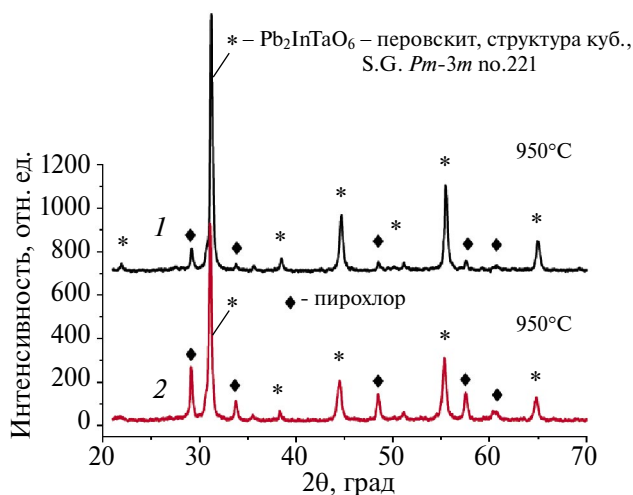


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, приготовленных по способам 1 и 2, после обжига при 950°C.

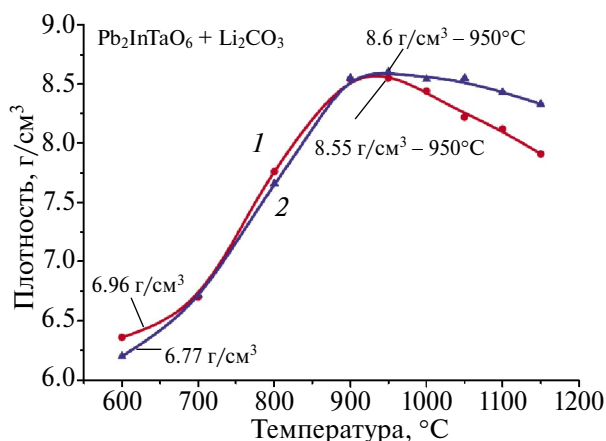


Рис. 2. Плотность образцов, приготовленных по способам 1 и 2, в зависимости от температуры обжига.

мируется двухфазная система перовскит–пирохлор с преобладанием пирохлорной фазы. В случае обжига при 900°C, как следует из рис. 3, формируется преимущественно фаза перовскита с небольшим количеством фазы пирохлора. После шлифования образца появляется заметное количество фазы пирохлора. После обжига в интервале температур от 950 до 1050°C формируется только фаза перовскита, однако после шлифовки появляется фаза пирохлора, при этом чем при больших температурах обжигаются образцы, тем больше фазы пирохлора в них присутствует. При повышении температуры до 1100°C на нешлифованном образце появляется фаза пирохлора, а на шлифованном она преобладает. При обжиге при 1150°C наблюдается только фаза пирохлора с небольшим количеством оксида свинца Pb_3O_4 (фазы 2).

1 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 30 мин. Как следует из полученных результатов (рис. 4, табл. 1), фаза перовскита начинает формироваться с наружной поверхности образца. На поверхности образцов, спеченных в интервале температур от 950 до 1050°C, формируется только фаза перовскита, но на шлифованных образцах присутствует и фаза пирохлора. Вероятно, не хватает времени для формирования фазы перовскита по всей толщине образца. Однако чем при больших температурах обжигаются образцы, тем больше фазы перовскита в них остается. В табл. 1 представлено количество фазы перовскита в зависимости от температуры обжига и величины сошлифовки образца.

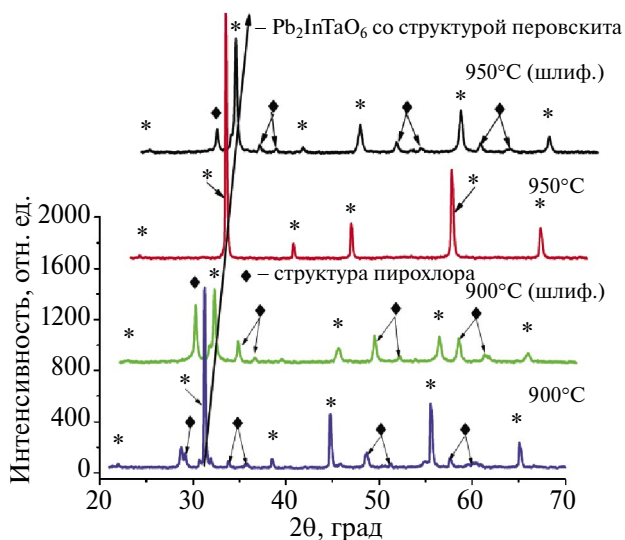


Рис. 3. Дифрактограммы нешлифованных и шлифованных образцов, содержащих 1 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 1 ч при температурах 900, 950°C.

Таблица 1. Количество фазы перовскита в зависимости от температуры обжига и величины сошлифовки образца

Температура обжига, °С	Кол-во фазы перовскита в нешлифованных образцах, %	Величина сошлифовки, мм	Кол-во фазы перовскита после шлифовки, %
900	90	0.05	45
950	100	0.05	78
950	100	0.156	32
1000	100	0.05	90
1050	100	0.05	94

Обжиг образцов при температуре выше 1100°С приводит к сильному налипанию засыпки на поверхность образцов и началу их разрушения.

Как следует из данных, представленных на рис. 5, наиболее плотные образцы получены при спекании в течение 2 ч.

На рис. 6 показана поверхность образцов после обжига при 950 и 1000°С в течение 30 мин.

2 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 2 ч. На рис. 7 представлены дифрактограммы образцов после обжига в интервале температур от 900 до 1150°С. На дифрактограм-

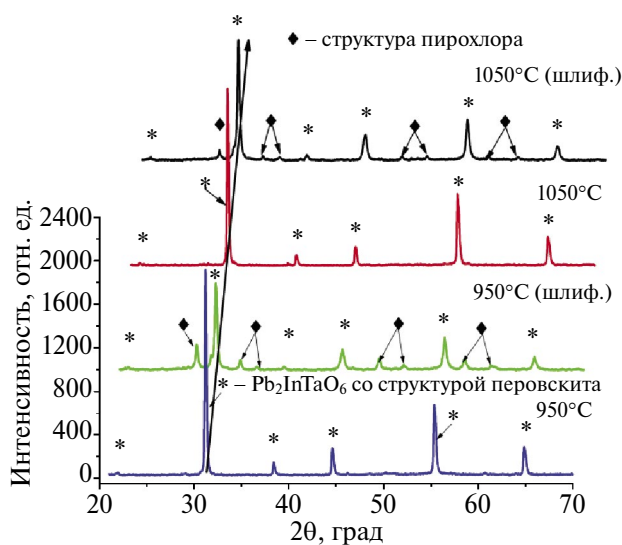


Рис. 4. Дифрактограммы нешлифованных и шлифованных образцов, содержащих 1 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 30 мин при температурах 950, 1050°С.

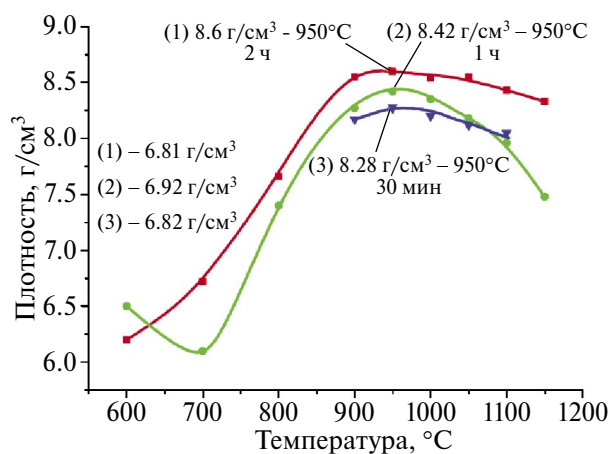


Рис. 5. Зависимости плотности от температуры обжига образцов, содержащих 1 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 30 мин, 1 и 2 ч.

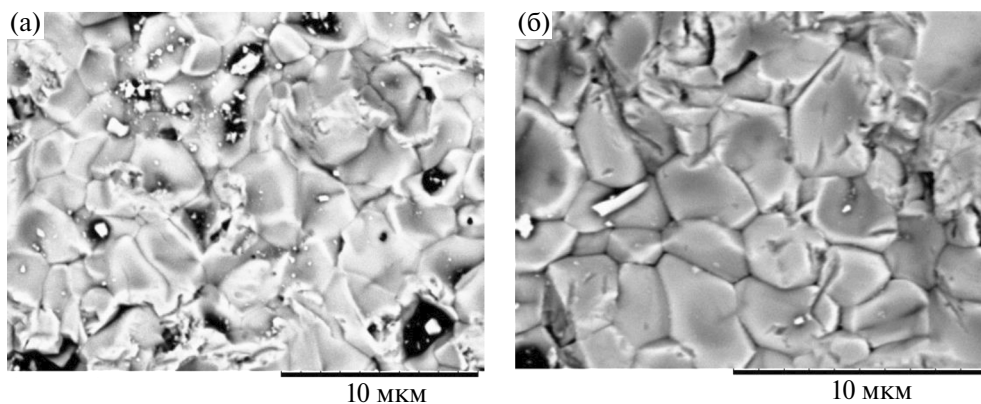


Рис. 6. Микрофотографии образцов после обжига при 950 (а) и 1000°С (б) в течение 30 мин, содержание Li_2CO_3 – 1 мас.%.

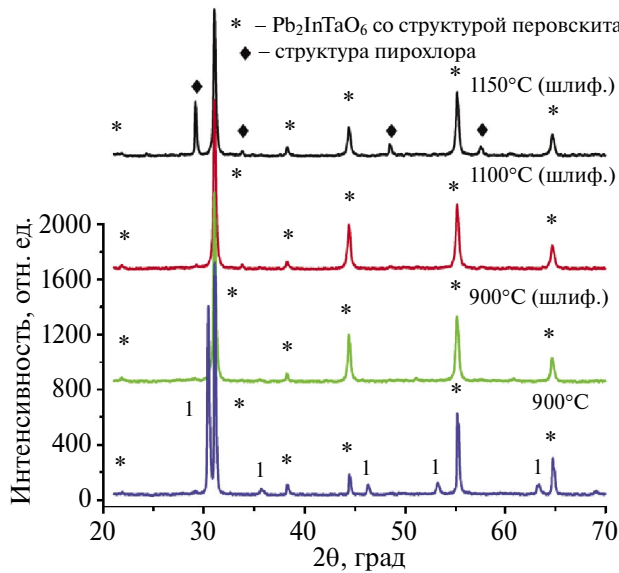


Рис. 7. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 2 ч при 900°C – нешлифованный образец, 900, 1100, 1150°C – шлифованные образцы.

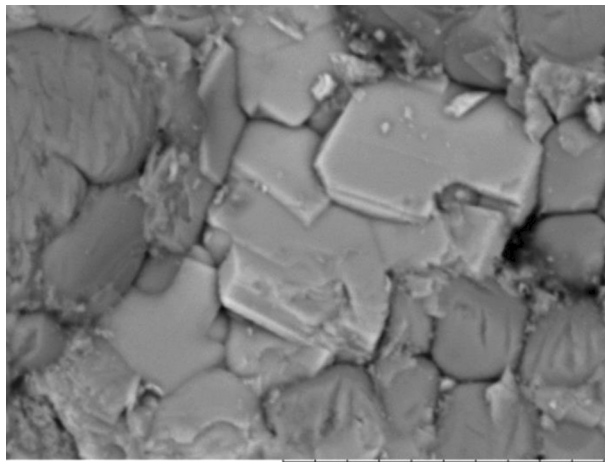


Рис. 8. Микрофотография образца после обжига при 950°C в течение 2 ч.

мах нешлифованных образцов присутствуют две фазы – перовскита и поверхностной фазы 1, рефлексы которой свидетельствуют о формировании тетрагональной структуры перовскита. Количество этой фазы с увеличением температуры обжига заметно снижается. После шлифовки данные образцы имеют только фазу кубического перовскита (на рисунке помечена звездочками). Нешлифованные образцы после обжига при 1150°C двухфазны, при этом содержание фазы перовскита 96%, остальное – фаза пирохлора.

Шлифованные образцы после обжига при 1150°C также двухфазны, при этом содержание фазы перовскита 73%, остальное – фаза пирохлора. Беспримесная фаза перовскита наблюдается у шлифованных образцов в интервале температур от 900 до 1100°C. На рис. 8 показана поверхность образца после обжига при 950°C в течение 2 ч. Светлые кристаллы принадлежат тетрагональной фазе перовскита.

2 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 1 ч. В случае спекания образцов при температуре 800°C (рис. 9) образуются фазы перовскита, пирохлора и фаза 1. Ее количество с ростом температуры спекания снижается, а на шлифованных образцах она отсутствует (т.е. она формируется на поверхности). После обжига при 900°C фаза пирохлора отсутствует, но наблюдаются рефлексы фазы 1, а шлифованный образец имеет структуру кубического перовскита.

При спекании образцов выше температуры 950°C (на рис. 10 представлена фотография этого образца) фаза пирохлора уже не образуется, но фаза 1 присутствует, однако ее количество с ростом температуры спекания снижается, а количество кубического перовскита увеличивается (см. рис. 11). Во всех случаях после шлифовки образцов, начиная с температуры 900°C (этот нешлифованный образец содержит около 1.5% пирохлора), наблюдается только структура перовскита. В случае обжига при 1100°C даже нешлифованный образец имеет структуру перовскита без всяких посторонних фаз. В шлифованных образцах после обжига при 1150°C снова появляется структура пирохлора (около 4%).

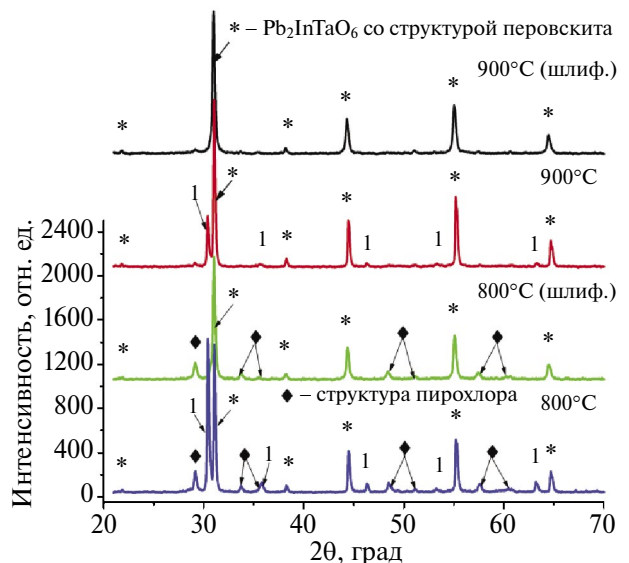


Рис. 9. Дифрактограммы нешлифованных и шлифованных образцов, содержащих 2 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 1 ч при температурах 800, 900°C.

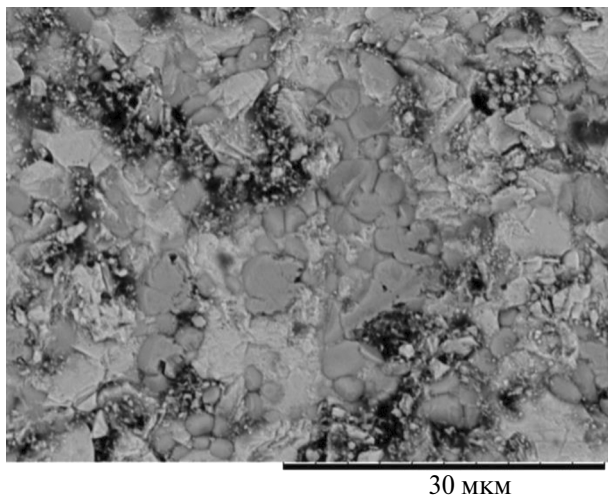


Рис. 10. Микрофотография образца, содержащего 2 мас.% Li_2CO_3 , после обжига при 950°C в течение 1 ч.

На рис. 12 показана поверхность образцов после обжига при 1000°C в течение 1 ч. Это классическая поверхность структуры перовскита. На рис. 13 показана зависимость плотности от температуры обжига образцов, содержащих 2 мас.% Li_2CO_3 , в течение 1 и 2 ч.

Видно, что наиболее плотные образцы получаются после обжига в течение 2 ч.

3 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 2 ч. Образцы обжигались в интервале тем-

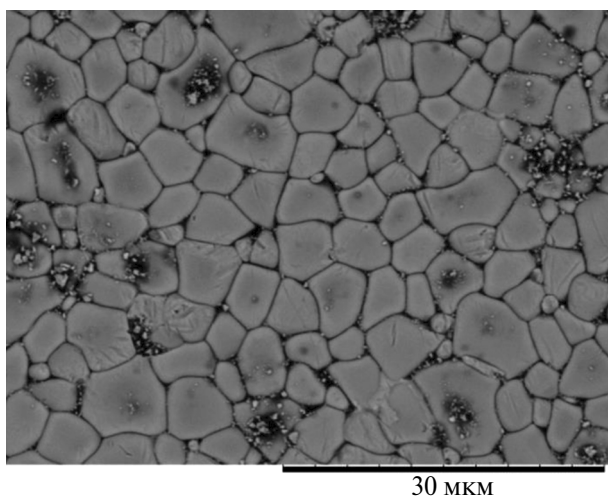


Рис. 12. Поверхность образца, содержащего 2 мас.% Li_2CO_3 , после обжига при 1000°C в течение 1 ч.

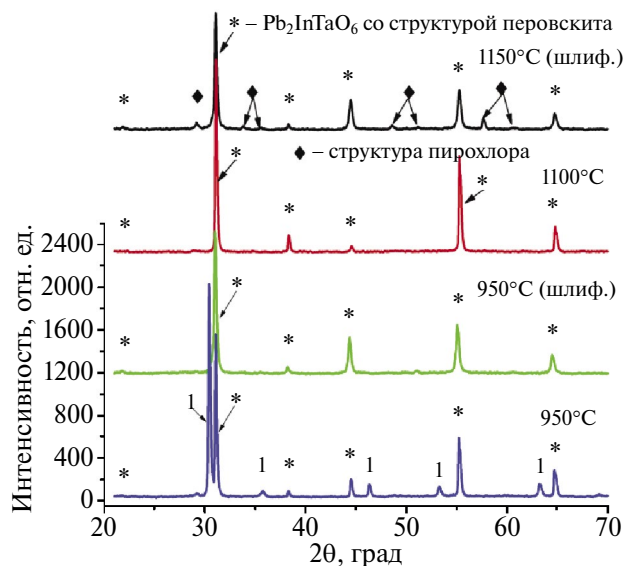


Рис. 11. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 1 ч при температурах 950°C , 1100°C – нешлифованные образцы, 950°C , 1150°C – шлифованные образцы.

ператур от 600 до 1150°C . Максимальное количество фазы перовскита, около 60%, получено после обжига образцов при температуре 1000°C , содержание фазы пироклора 36%, фазы 1 – 4%. После шлифовки образца соотношение фаз следующее: перовскита – 6.5%, пироклора – 85.5%, фазы 1 – 8%.

При данных содержании карбоната лития и временах обжига однофазные образцы со структурой перовскита получить не удалось.

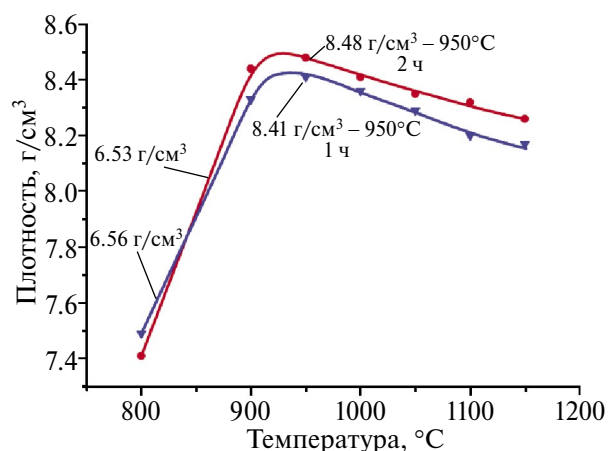


Рис. 13. Зависимости плотности от температуры обжига образцов, содержащих 2 мас.% Li_2CO_3 , после обжига в течение 1 и 2 ч.

3 мас.% Li_2CO_3 сверх стехиометрии, время обжига 1 ч. При данных условиях синтеза фаза перовскита образуется только после обжига образцов при температуре 600°C . Ее количество составляет около 35%. Затем, до 1000°C , она вообще не образуется, а при 1000°C ее количество составляет 41% на нешлифованных образцах и 15% на шлифованных.

Максимальное количество фазы перовскита содержится в нешлифованных образцах после обжига при 1050°C – 82%, а в шлифованных – 62%.

В образцах после обжига в течение 30 мин при 950°C фаза перовскита находится в самом зачаточном состоянии. Наиболее плотный образец получен при температуре обжига 950°C .

Как следует из полученных результатов, синтезировать монофазу перовскита при добавке 3% Li_2CO_3 сверх стехиометрии и времени спекания в интервале от 30 мин до 2 ч не удается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для синтеза фазы перовскита большое значение имеет очередность активации реагентов. Сначала необходимо активировать оксиды индия и тантала. Карбонат лития следует добавлять в оксид свинца, а затем их смесь – в уже активированные оксиды индия и тантала, после чего продолжать активацию.

Монофазу перовскита (без примеси фазы пироклора) удалось получить при обжиге образцов в течение 1 ч и добавке 2% Li_2CO_3 . Во всех случаях после шлифовки образцов, начиная с температуры 900°C (этот нешлифованный образец содержит около 1.5% пироклора), присутствует только структура перовскита. При температуре обжига 1100°C даже нешлифованный образец имеет структуру перовскита без всяких посторонних фаз.

При обжиге образцов в течение 2 ч и при добавке 2% Li_2CO_3 монофаза перовскита наблюдается у шлифованных образцов в интервале температур от 900 до 1100°C .

Во всех остальных описанных случаях получить монофазу перовскита не удалось.

По результатам исследований получен патент на изобретение [7].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500062-4), а также при поддержке Госзадания Минобрнауки РФ, научный проект № FENW-2023-0015 (Грант № ГЗ0110/23-08-ИФ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А. А., Раевский И. П.* Методы синтеза $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ индий танталата свинца // Неорг. материалы. 2024. Т. 60. № 3. С. 345–351. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24030111>
2. *Groves P.* Fabrication and Characterization of Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate // Ferroelectrics. 1985. V. 65. P. 67–77. <https://doi.org/10.1080/00150198508008960>
3. *Kania A.* Crystallographic and Dielectric Properties of Flux Grown $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}'\text{B}''$: InNb, InTa, YbNb, YbTa and MgW) Single Crystals. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2767–2773. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.02.024>
4. *Naohiko Yasuda, Susumu Imamura.* Preparation and Characterization of Perovskite Lead Indium Tantalate // Ferroelectrics. 1992. V.126. № 1. P. 109–114. <https://doi.org/10.1080/00150199208227044>
5. *Naohiko Yasuda, Hiroshi Inagaki and Susumu Imamura.* Dielectric Properties of Perovskite Lead Indium Niobate and Tantalite Prepared by Fast Firing Technique // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P.L574. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L574>
6. *Аввакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин Р.И.* Планетарная мельница. Пат. SU 975068. 1982.
7. *Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.* Способ обработки диэлектрических материалов: Пат. SU 1375328. 1988.
8. *Гусев А.А., Исупов В.П., Раевский И.П., Раевская С.И.* Способ получения монофазного $\text{PbIn}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ индий танталата свинца со структурой перовскита: Пат. РФ 2736947. 2020.

УДК 541.64 546.3-31

СИНТЕЗ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА И ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ НА ИХ ОБРАБОТКУ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. Т. М. Зима^{1, 2, *}, Н. Ф. Уваров^{1, 2}¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, Россия, 630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18²Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073 Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

*e-mail: zima@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 07.04.2024 г.

Принята к публикации 08.04.2024 г.

Одномерные слоистые структуры α - MoO_3 синтезированы из пероксимолибденовых комплексов гидротермальным методом. Показано, что обработка высушенных при 80°C структур в водных растворах сахарозы при гидротермальных условиях приводит к частичному восстановлению их поверхности. Процесс восстановления сопровождается изменением длины связи $\text{M}-\text{O}$ вследствие деформации октаэдров MoO_6 . Локальное пересыщение продуктов восстановления в водном растворе при гидротермальных условиях приводит к образованию новых центров кристаллизации и росту частиц гантелеподобной формы. Образующийся двухфазный наноструктурированный материал α - $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ с двумя морфологическими формами не содержит углерода. Такая стратегия дизайна одномерных структур α - MoO_3 может быть направлена на контроль электрохимической деградации электродов большой емкости и регулирования связанной с ней динамики деформации.

Ключевые слова: триоксид молибдена, наноструктурирование, дизайн α - $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$, регулирование деформации

DOI: 10.31857/S0002337X24040042, **EDN:** NAC0YC

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид молибдена (MoO_3) имеет уникальные структурные, оптические, химические и электрохимические свойства, благодаря чему активно изучается в последние годы. Интерес к синтезу и исследованию этого соединения обусловлен потенциальным применением его в качестве анодного материала перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов [1–3], суперконденсаторов [4], газовых сенсоров [5], катализаторов [6]. Известно [7, 8], что соединение существует в нескольких полиморфных модификациях. Среди наиболее изученных модификаций выделяют термодинамически стабильную фазу α - MoO_3 ($Pnma$), метастабильную β - MoO_3 ($P2_1/c$) и h - MoO_3 ($P6_3/m$) фазы. В качестве основной структурной единицы каждой из модификаций выделяют октаэдры MoO_6 . Формирование структур происходит за счет различного соединения октаэдров друг с другом. Наиболее термодинамически стабильная фаза α - MoO_3 построена из октаэдров MoO_6 , соединенных между собой

общими углами и ребрами. Такое соединение структурных элементов приводит к образованию двойных слоев октаэдров MoO_6 , расположенных параллельно плоскости (010). Благодаря слоистому строению α - MoO_3 характеризуется высокой теоретической емкостью (1117 мАч/г), высокой термической и химической стабильностью. Кроме этого, он имеет низкую стоимость и относится к химически безопасным материалам. Однако, несмотря на это, применение α - MoO_3 ограничено из-за низкой электронной проводимости, медленной диффузии ионов Li^+ и плохой стабильности при циклировании.

Для повышения электрохимических характеристик и улучшения стабильности материала при циклировании предлагаются различные подходы [9–13]. Особое внимание уделяется сокращению диффузионного пути ионов Li^+ за счет наноструктурирования [9], модификации поверхности α - MoO_3 углеродсодержащими компонентами [10, 11] и увеличению электронной проводимости за счет формирования композитов

на основе α -MoO₃ и углеродных наноструктур [12, 13]. Показано, что использование углеродсодержащих компонентов приводит к замедлению объемного расширения α -MoO₃ во время процессов литирования/делитирования. При этом стабильность электродного материала заметно повышается. Кроме этого, авторы [11] сообщают о существенном улучшении динамики диффузии ионов Li⁺ и проводимости материала после пропитки α -MoO₃ водным раствором глюкозы с последующей низкотемпературной вакуумной термообработкой. Установлено, что в этом случае α -MoO₃ спонтанно интеркалируется молекулами органического соединения и встраивается в их матрицу. Благодаря синергетическому эффекту α -MoO₃ и молекул глюкозы, сопровождающемуся расширением межслоевого пространства слоистого соединения, материал демонстрирует новые неординарные свойства.

Несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза и исследования α -MoO₃ с различными углеродсодержащими компонентами, причина, приводящая к повышению их электрохимических характеристик, до сих пор не вполне ясна. С одной стороны, углеродные материалы – восстанавливающие агенты. С другой – взаимодействие между углеродом и α -MoO₃ слабое. Это должно приводить к снижению производительности и сокращению срока службы электродов. Исходя из этого можно предположить, что углеродные компоненты не только выполняют функцию проводящих материалов, но и приводят к частичному восстановлению α -MoO₃ до MoO₂ или MoO_x (2 < x < 3) в тонких интерфейсных слоях на границах зерен, за счет чего регистрируются улучшенные электрохимические характеристики материала. По сравнению с полупроводниковым MoO₃ MoO₂ имеет более высокую температуру плавления, более высокую химическую стабильность и относительно высокую электронную проводимость, демонстрируя теоретическую емкость 838 мАч/г [14], что заметно выше теоретической емкости графита (372 мАч/г).

Целью настоящей работы был синтез одномерных структур α -MoO₃ из пероксимолибденовых комплексов и исследование влияния водного раствора сахарозы на их обработку при гидротермальных условиях. Как органическое соединение сахароза не относится к восстанавливающим агентам, но ее молекулы способны равномерно распределяться по границам зерен MoO₃, формируя углеродсодержащие компоненты в процессе разложения при низкотемпературном прокаливании материала в вакууме. Однако полученные экспериментальные результаты показали, что синтезированные из пероксимолибденовых комплексов одномерные структуры α -MoO₃ могут частично восстанавливаться водным рас-

твором сахарозы до MoO₂. Более того, продукт восстановления при гидротермальных условиях способен кристаллизоваться в виде необычных гантелеподобных структур, в результате чего образуется наноструктурированный материал с двумя морфологическими формами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов при синтезе одномерных структур MoO₃ и их обработки использовали порошок металлического молибдена (Mo, ТУ 48-19-69-80) с диаметром частиц ~5 мкм, 30 %-ный раствор перекиси водорода аналитической чистоты (H₂O₂, ТУ 2611-043-78119972-2014) и порошок сахарозы (C₁₂H₂₂O₁₁, ГОСТ 5833-75).

При синтезе одномерных структур MoO₃ 25 мл перекиси водорода смешивали с 1 г порошка Mo с помощью магнитной мешалки на ледяной бане до образования прозрачного раствора желтого цвета. Полученный раствор переносили в тefлоновую ячейку автоклава, нагревая его до 180°C и выдерживая при этой температуре в течение 6 ч. После окончания гидротермальной реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли центрифугированием, промывали несколько раз дистиллированной водой, затем сушили при 80°C в течение 10 ч.

Обработку высушенного продукта проводили гидротермальным методом в водных растворах сахарозы с концентрацией 0.1, 0.2, 0.4 и 0.6 мас.%. Полученные образцы обозначены НС-0.1S, НС-0.2S, НТ-0.4S и НТ-0.6S соответственно. В типичной процедуре 0.5 г высушенного продукта смешивали с 25 мл водного раствора сахарозы указанной концентрации. Смесь переносили в тefлоновую ячейку автоклава, нагревая его до 180°C и выдерживая при этой температуре в течение 3 ч. После охлаждения автоклава осадок отделяли центрифугированием, сушили при 80°C в течение 10 ч, затем прокаивали в вакууме (~133 Па) при 550°C в течение 2 ч.

Фазовый состав образующихся продуктов изучали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance с монохроматическим излучением CuK_α (λ = 0.15406 нм). Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с помощью микроскопов Hitachi TM1000 и JEM-2200FS. ИК-спектры записывали на спектрометре INFRALUM FT801. Для записи КР-спектров использовали дисперсионный рамановский микроскоп Senterra (длина волны возбуждения аргонового лазера 532 нм, спектральное разрешение 3–5 см⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны типичные СЭМ- и ПЭМ-изображения высушенного осадка, образующегося в результате гидротермальной обработки раствора, содержащего пероксимолибденовые комплексы. Видно, что образующийся продукт состоит из одномерных структур длиной в несколько десятков микрометров и шириной, не превышающей 200–300 нм. Структуры характеризуются слоистой морфологией. Межслоевое расстояние составляет около 0.38 нм.

Дифрактограммы высушенных и прокаленных одномерных структур до и после обработки водным раствором сахарозы показаны на рис. 2. До обработки высушенного порошка водным раствором сахарозы (рис. 2а) рефлексы соответствуют однофазному продукту – α - MoO_3 (JCPDS, № 5-508). После обработки высушенных структур водным раствором сахарозы на дифрактограммах появляются дополнительные низкоинтенсивные рефлексы этого же соединения и новые, соответствующие моноклинной фазе MoO_2 (JCPDS, № 73-1807). С увеличением концентрации сахарозы в растворе интенсивность рефлексов, соответствующих MoO_2 , возрастает. После прокаливания этих же образцов в вакууме (рис. 2б) на дифрактограмме необработанного порошка наблюдаются все рефлексы, соответствующие α - MoO_3 , включая низкоинтенсивные, которые не регистрировались до прокаливания (см. рис. 2а). После обработки порошка водным раствором сахарозы на дифрактограммах прокаленных образцов также регистрируются рефлексы, соответствующие α - MoO_3 (JCPDS, № 5-508) и моноклинной фазе MoO_2 (JCPDS карта, № 73-1807). Однако интенсивность рефлексов MoO_2 заметно увеличивается с повышением концентрации сахарозы в водном растворе.

Типичные СЭМ-изображения высушенных порошков после гидротермальной обработки в водном растворе сахарозы показаны на рис. 3. Можно заметить, что морфология одномерных структур практически не меняется после их обработки в водном растворе с 0.1 мас.% сахарозы (рис. 3а). Обработка структур в водном растворе с 0.2 мас.% сахарозы приводит к образованию новых гантелеподобных структур (рис. 3б). Длина таких структур достигает ~1.5 мкм при ширине, не превышающей 1 мкм (рис. 3б, вставка). На СЭМ-снимке порошка, обработанного водным раствором с 0.4 мас.% сахарозы (рис. 3в), наблюдаются фрагменты одномерных структур и отдельные частицы, имеющие размер в несколько десятков нанометров. После обработки порошка водным раствором с 0.6 мас.% сахарозы на СЭМ-снимках можно увидеть лишь крупные агрегаты, в том числе состоящие и из плотно объединенных одномерных структур, как показано на рис. 3г.

Для того чтобы понять первопричину образования и роста неординарных гантелеподобных структур при гидротермальной обработке наноструктурированного α - MoO_3 , образцы исследовались с помощью методов ИК-, КР-спектроскопии и ПЭМ ВР. На рис. 4 показаны ИК- и КР-спектры для прокаленных одномерных структур до и после обработки в водном растворе с 0.2 мас.% сахарозы. Согласно данным [15, 16], характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах оксидов металлов, как правило, появляются в диапазоне 1750–500 см^{-1} . Из рис. 4а видно, что в этом диапазоне ИК-спектра необработанного порошка регистрируются три сильных полосы при 998, 864 и 552 см^{-1} . Кроме этого, в области ~821 см^{-1} можно выделить плечо. Авторы [15, 16] ИК-полосу при 998 см^{-1} связывают с валентными колебаниями связи

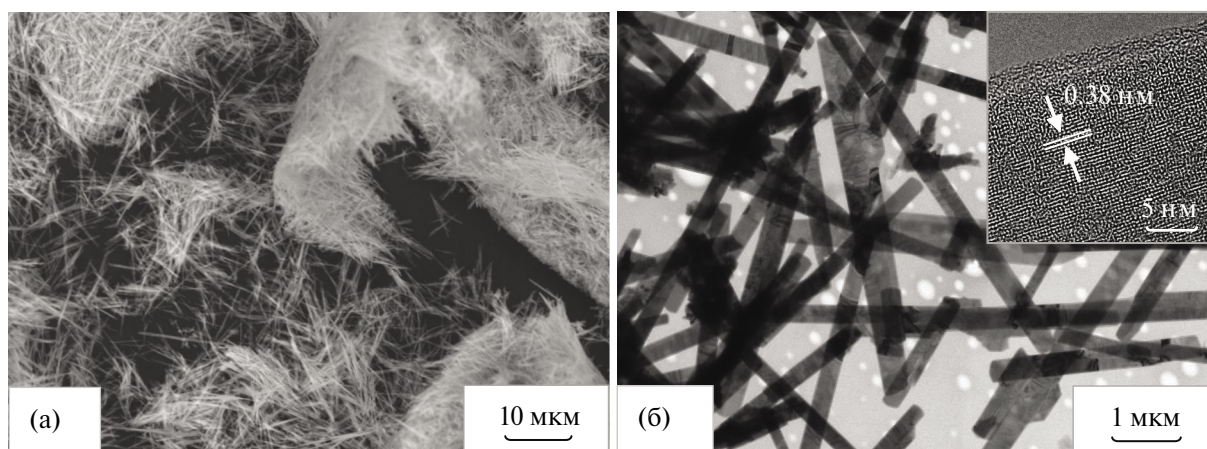


Рис. 1. СЭМ- и ПЭМ-изображения высушенного осадка, синтезированного гидротермальным методом из пероксимолибденовых комплексов.

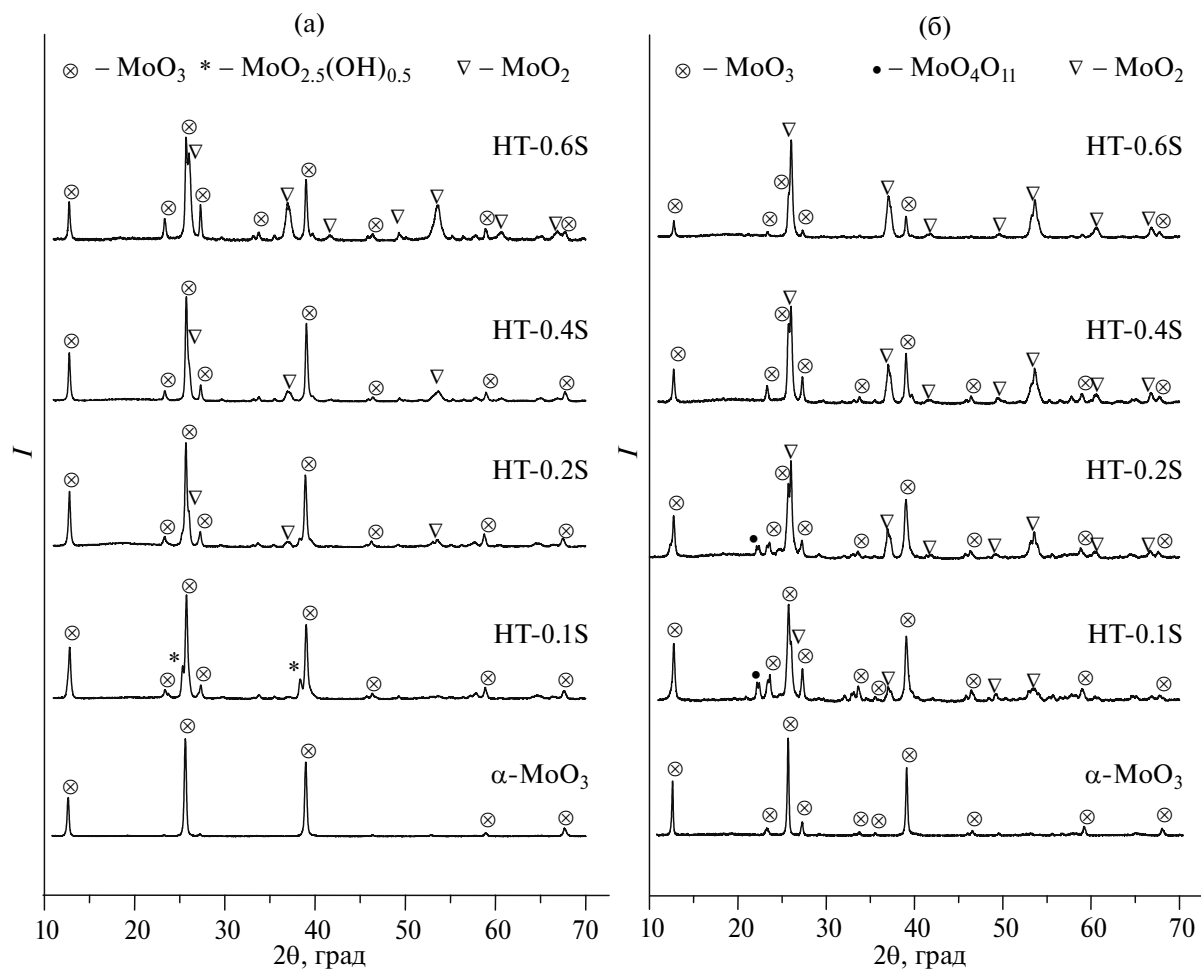


Рис. 2. Дифрактограммы высушенных (а) и прокаленных (б) одномерных структур до и после обработки водным раствором сахарозы.

Mo=O, которые являются индикатором слоистой структуры α -MoO₃. Полосу при 864 см⁻¹ относят к валентным колебаниям атомов кислорода в звеньях Mo—O—Mo. Полоса 552 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями атомов кислорода, связанных с тремя атомами молибдена. Наряду с этими полосами в ИК-спектре образца, обработанного водным раствором сахарозы, дополнительно можно выделить две слабые полосы при 1630 и 740 см⁻¹ и два плеча при ~1007 и ~974 см⁻¹. При этом полоса 552 см⁻¹ смещается в сторону увеличения волновых чисел. Полосу поглощения при 1630 см⁻¹ относят к деформационным колебаниям молекул воды, адсорбированных на поверхности образца. Появление полосы при 740 см⁻¹ объясняют изменением длины связи Mo—O вследствие деформации октаэдров MoO₆ [16]. При этом отмечено, что для концевых двойных связей Mo=O характерны полосы поглощения, возникающие в диапазоне 1007–885 см⁻¹.

Как видно из рис. 4б, в КР-спектре порошка, необработанного водным раствором сахарозы,

регистрируются 14 типичных пиков. Все пики узкие и имеют хорошее разрешение. При этом положения пиков полностью согласуются с ранее опубликованными данными для орторомбической кристаллической структуры MoO₃ [17]. В отличие от этого в КР-спектре образца, обработанного водным раствором сахарозы, регистрируются новые и достаточно интенсивные пики при 730 и 569 см⁻¹. Эти пики можно отнести к модам колебаний связи O—Mo моноклинного MoO₂ [18]. Помимо характеристических пиков при 730 и 569 см⁻¹, в КР-спектре чистого MoO₂ можно наблюдать и другие моды колебаний фотонов при 492, 456, 351, 345, 226 и 200 см⁻¹. Некоторые из этих колебательных мод регистрируются в виде отчетливых пиков в КР-спектре обработанного водным раствором сахарозы образца (см. рис. 4б). При этом интенсивность характеристических пиков α -MoO₃ при 994, 817 и 666 см⁻¹ заметно снижается. Таким образом, из данных ИК- и КР-спектроскопии следует, что наноструктурированный α -MoO₃ после обработки в водном растворе сахарозы с последующим

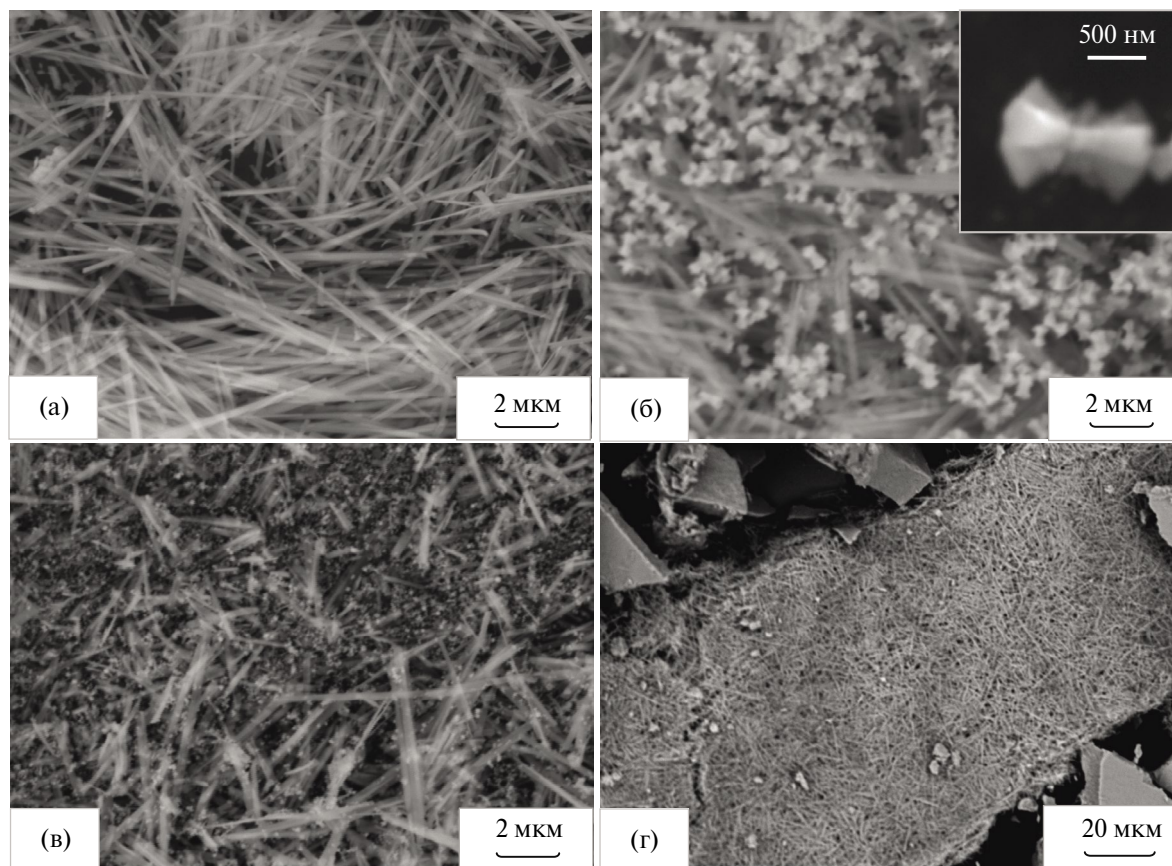


Рис. 3. СЭМ-изображения высушенных порошков после гидротермальной обработки в водном растворе сахарозы: (а) – 0.1, (б) – 0.2, (в) – 0.4 и (г) – 0.6 мас. %.

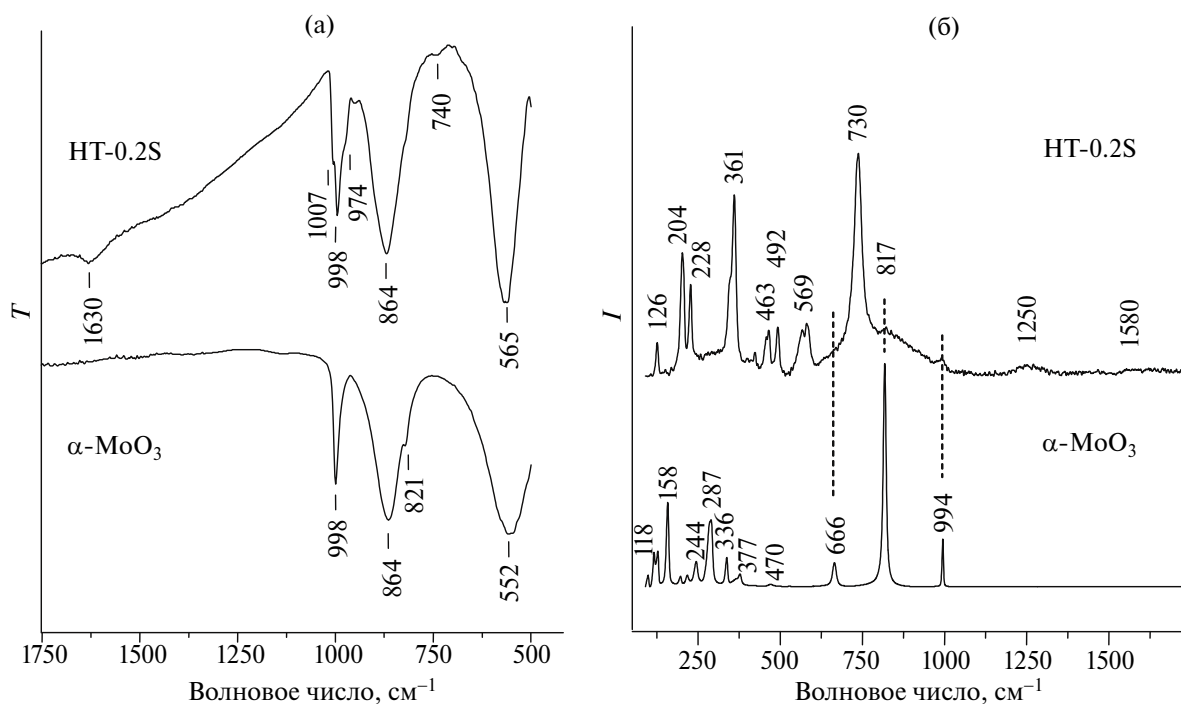


Рис. 4. ИК- (а) и КР-спектры (б) прокаленных в вакууме одномерных структур до и после обработки в водном растворе с 0.2 мас. % сахарозы.

прокаливанием в вакууме частично восстанавливается до моноклинной фазы MoO_2 . Более того, этот процесс восстановления сопровождается изменением длины связи $\text{Mo}-\text{O}$ вследствие деформации октаэдров MoO_6 .

ПЭМ ВР-изображение для прокаленного в вакууме продукта, обработанного водным раствором с 0.2 мас.% сахарозы, и Фурье-дифрактограммы, рассчитанные с выделенных областей этого образца, показаны на рис. 5. Видно, что продукт имеет слоистую микроструктуру и хорошо окристаллизован. При этом на отдельных участках образца можно заметить разные направления роста нанокристаллов, имеющих межплоскостные расстояния, соответствующие ~ 0.38 и ~ 0.48 нм. Эти межплоскостные расстояния можно отнести к плоскостям (110) $\alpha\text{-MoO}_3$ и (101) моноклинного MoO_2 соответственно. Исходя из этого можно предположить, что частичное восстановление поверхности одномерных структур $\alpha\text{-MoO}_3$ происходит за счет химического взаимодействия молекул сахарозы с пероксимolibденными группами. Локальное пересыщение продуктов такого взаимодействия в водном растворе при гидротермальных условиях приводит к образованию новых центров кристаллиза-

ции и росту частиц необычной гантелеподобной формы. Следует отметить, что о синтезе подобных гантелеподобных структур MoO_2 ранее сообщали авторы [18]. Гантелеподобные структуры MoO_2 в этом случае были получены в результате гидротермальной обработки смеси ацетилацетоната молибдена, воды и этилового спирта при 180°C в течение 20 ч. Авторы показали, что гантелеподобные структуры MoO_2 можно успешно использовать в качестве материала для обнаружения следовых количеств ряда химически опасных веществ, включая бисфенол А (БФА), дихлорбензол (ДХБ), пентахлорфенол (ПХФ). Основываясь на полученных результатах, они заключили, что MoO_2 с гантелеподобной морфологией является лучшим среди оксидов металлов сенсорным материалом, поскольку приближается по своим свойствам к сенсорам на основе Au/Ag .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одномерные слоистые структуры $\alpha\text{-MoO}_3$ успешно синтезируются гидротермальным методом из пероксимolibденных комплексов. Обработка высушенных структур в водном растворе сахарозы при гидротермальных услови-

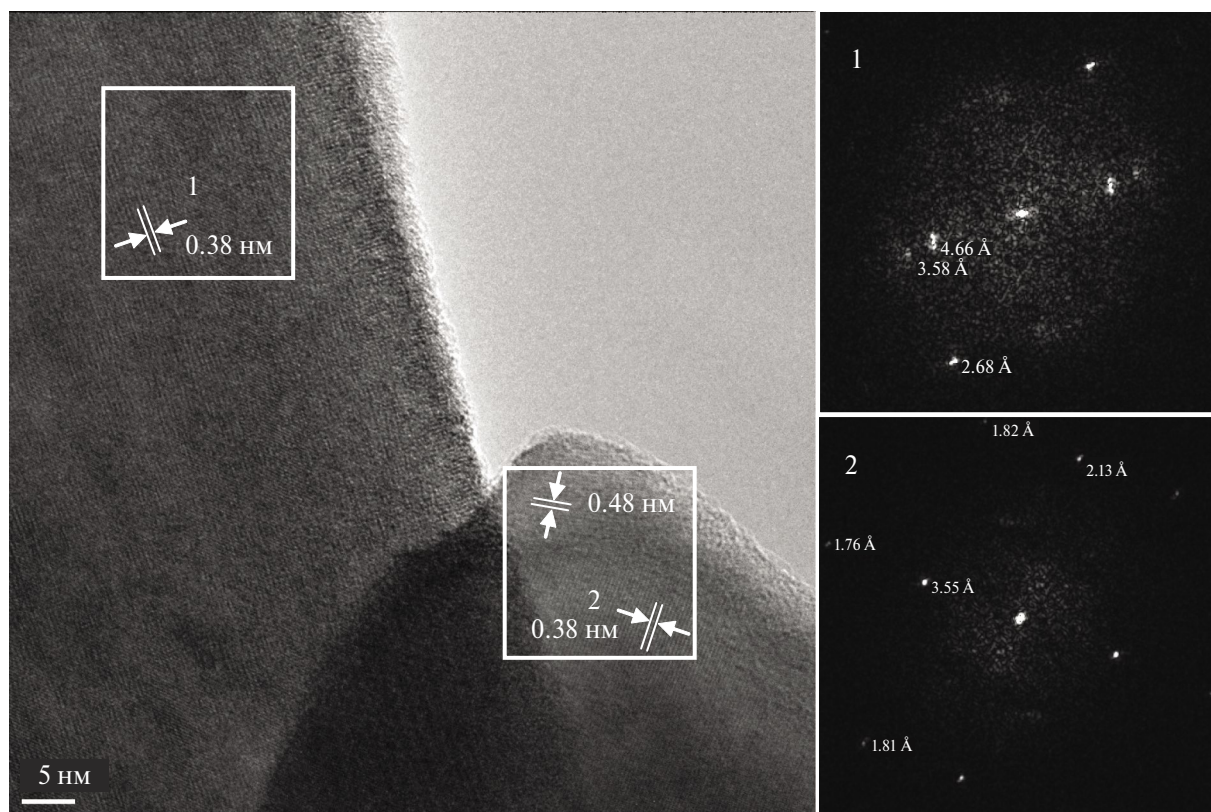


Рис. 5. ПЭМ ВР-изображение прокаленного в вакууме продукта, обработанного водным раствором с 0.2 мас.% сахарозы, и Фурье-дифрактограммы, рассчитанные с выделенных областей этого образца.

ях приводит к их частичному восстановлению. Процесс восстановления сопровождается изменением длины связи Mo—O вследствие деформации октаэдров MoO₆. Локальное пересыщение продуктов восстановления в водном растворе с 0.2 мас.% сахарозы при гидротермальных условиях приводит к образованию новых центров кристаллизации и росту частиц гантелеподобной формы. Образующийся двухфазный наноструктурированный материал α -MoO₃/MoO₂ с двумя морфологическими формами частиц не содержит углерода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН (Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН) за запись КР-спектров образцов и А. Ищенко (Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН) за ПЭМ-анализ образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № 121032500065-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramana C.V., Mauger A., Julien C.M.* Growth, Characterization and Performance of Bulk and Nanoengineered Molybdenum Oxides for Electrochemical Energy Storage and Conversion // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2021. V. 67. P. 100533. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100533>
2. *Paste R., Ali Abbas S., Singh A., Lin H.-C., Chu C.W.* Oxygen-Enriched α -MoO_{3-x} Nanobelts Suppress Lithium Dendrite Formation in Stable Lithium-Metal Batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 507. P. 230306. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230306>
3. *Huang C., Zhang W., Zheng W.* The Debut and Spreading the Landscape for Excellent Vacancies-Promoted Electrochemical Energy Storage of Nano-Architected Molybdenum Oxides // *Mater. Today Energy.* 2022. V. 30. P. 101154. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101154>
4. *Bin X., Sheng M., Luo Y., Que W.* Heterostructures of MoO₃ Nanobelts Assembled on Delaminated V₄C₃T_x MXene Nanosheets for Supercapacitors with Excellent Room/High Temperature Performance // *Electrochim. Acta.* 2023. V. 446. P. 142070. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142070>
5. *Yan H., Song P., Zhang S., Yang Z., Wang Q.* Facile Fabrication and Enhanced Gas Sensing Properties of Hierarchical MoO₃ Nanostructures // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 72728–72735. <https://doi.org/10.1039/C5RA13036K>
6. *Wang Y., Tang C., Ma K., Li X.* Crystal Phase-Mediated Oxidative Dehydrogenation of Lactic Acid to Pyruvic Acid on MoO₃ // *Surf. Interfaces.* 2023. V. 42. P. 103524. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103524>
7. *Wang S., Zhang Y., Ma X., Wang W., Li X., Zhang Z., Qian Y.* Hydrothermal Route to Single Crystalline α -MoO₃ Nanobelts and Hierarchical Structures // *Solid State Commun.* 2005. V. 136. P. 283–286. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.08.002>
8. *Zheng L., Xu Y., Jin D., Xie Y.* Novel Metastable Hexagonal MoO₃ Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 5681–5690. <https://doi.org/10.1021/cm9023887>
9. *Tang K., Farooqi S. A., Wang X., Yan C.* Recent Progress on Molybdenum Oxides for Rechargeable Batteries // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. P. 755–771. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801860>
10. *Ding J., Ali Abbas S., Hanmandlu C., Lin L., Lai C.-S. et al.* Facile Synthesis of Carbon/MoO₃ Nanocomposites as Stable Battery Anodes // *J. Power Sources.* 2017. V. 348. P. 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.007>
11. *Yang C., Lu H., Li C., Wang L., Wang H.* Spatially-Confined Electrochemical Reactions of MoO₃ Nanobelts for Reversible High Capacity: Critical Roles of Glucose // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 337. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.076>
12. *Naresh N., Jena P., Satyanarayana N.* Facile Synthesis of MoO₃/rGO Nanocomposite as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Battery Applications // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 810. P. 151920. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151920>
13. *Sahu S. R., Rikka V. R., Haridoss P., Chatterjee A., Gopalan R., Prakash R.* A Novel α -MoO₃/Single-Walled Carbon Nanohorns Composite as High-Performance Anode Material for Fast-Charging Lithium-Ion Battery // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 2001627. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001627>
14. *Zhuang R., Yao S., Shen X., Li T.* Hydrothermal Synthesis of Mesoporous MoO₂ Nanospheres as Sulfur Matrix for Lithium Sulfur Battery // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 833(15). P. 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.009>
15. *Zakharova G.S., Taschner C., Volkov V.L., Hellmann I., Klingeler R., Leonhardt A., Buchner B.* MoO_{3- δ} Nanorods: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. P. 1028–1032. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.022>

16. *Ivanova T., Gesheva K.A., Popkirov G., Ganchev M., Tzvetkova E.* Electrochromic Behavior of Mo/W Oxides Related to Their Surface Morphology and Intercalation Process Parameters // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 142. P. 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.020>
17. *Dieterle M., Mestl G.* Raman Spectroscopy of Molybdenum Oxides. Part II. Resonance Raman Spectroscopic Characterization of the Molybdenum Oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 822–826. <https://doi.org/10.1039/b107046k>
18. *Zhang Q., Li X., Ma Q., Zhang Q., Bai H., Yi W., Liu J., Han J., Xi G.* A Metallic Molybdenum Dioxide with High Stability for Surface Enhanced Raman Spectroscopy // *Nat. Commun.* 2017. V. 8(1). P. 14903. <https://doi.org/10.1038/ncomms1490>

УДК 544.72.05:546.06

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{CaWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$

© 2024 г. А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева*, А. А. Тушкова,
О. В. Русских, Л. В. Адамова

Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

В работе исследовано влияние размера зерен оксида алюминия и вольфрамата кальция на транспортные свойства композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ с мольной долей оксида алюминия $x \leq 0.35$. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии в совокупности с дифференциальной сканирующей калориметрией. Морфологию исследовали электронно-микроскопическим методом, а элементный состав – рентгеноспектральным микроанализом. Электропроводность композитов, измеренная методом электрохимического импеданса, исследована в зависимости от температуры, давления кислорода в газовой фазе, содержания дисперсной добавки (оксида алюминия), степени дисперсности компонентов. Обнаружено, что проводимость композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида алюминия 5–10 мол.% более чем на порядок выше проводимости CaWO_4 . Варьирование среднего размера зерен нанопорошка Al_2O_3 в пределах 21–82 нм не привело к существенному изменению проводимости композитов, что связано с полидисперсностью оксида алюминия, а уменьшение среднего размера зерен CaWO_4 с 6.4 до 1.6 мкм привело к росту проводимости композитов в 2 раза.

Ключевые слова: вольфрамат кальция, оксид алюминия, дисперсность, композитные твердые электролиты

DOI: 10.31857/S0002337X24040052, **EDN:** MZZWVF

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный оксид алюминия традиционно используется в качестве гетерогенной добавки к ионным проводникам с целью получения композитных материалов с высокой ионной проводимостью [1–6]. Рост ионной проводимости на два порядка при добавлении нанодисперсного оксида алюминия к иодиду лития, обнаруженный Лиангом в 1971 г. [7], положил начало исследованию композитного эффекта: увеличению проводимости ионных проводников при их гетерогенном допировании инертными высокодисперсными добавками, такими как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др.

Среди всего разнообразия добавляемых к твердым электролитам дисперсоидов особое место занимает Al_2O_3 . Это объясняется его доступностью, химической инертностью, сравнительно легкой получением в высокодисперсном состоянии.

Увеличение ионной проводимости композитов по сравнению с проводимостью вещества матрицы (ионного проводника, на основе которого получен данный композит) объясняется повышенными транспортными свойствами межфазных границ матрица/дисперсная добавка [1–3, 7–12]. Высокая проводимость межфазных границ в композите для разных систем и по данным разных авторов обусловлена разными причинами: аморфизацией вещества матрицы вблизи межфазной границы [3, 8], образованием высокопроводящей микрофазы [12], повышением концентрации дефектов [1, 2]. Какова бы ни была причина высокой проводимости межфазных границ матрица/дисперсоид, очевидно, что увеличение их площади должно привести к возрастанию ионной проводимости композита. Действительно, в работах [1, 13, 14] показано, что переход от нано- к микро-размерности оксида алюминия, применяемого в роли дисперсной добавки в композитах галогенид щелочного металла–оксид алюминия, приводит к нивелированию композитного эффекта.

Влияние дисперсности компонентов на транспортные свойства композитов на основе вольфраматов металлов не исследовано.

Цель настоящей работы – исследование влияния размера частиц дисперсной добавки (оксида алюминия) и матрицы (вольфрамата кальция) на электропроводность композитов $\text{CaWO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$. Выбор данной системы обусловлен тем, что в недавней нашей работе [15] обнаружен рост кислородно-ионной проводимости композитов более чем на порядок по сравнению с вольфраматом кальция. Уменьшение размера зерен компонентов также должно привести к увеличению относительной плотности керамики, что является одним из важнейших требований для практического использования материалов в роли твердых электролитов [16]. Для фаз же со структурой шеелита (CaWO_4 , SrWO_4) в работе [17] описан способ получения мелкозернистой керамики с относительной плотностью 99%, что позволяет прогнозировать возможность получения плотной мелкозернистой керамики композитов на основе вольфраматов щелочноземельных металлов. Кроме того, в настоящей работе исследован фазовый состав высокодисперсного порошка оксида алюминия, полученного методом взрывного электролиза, его гигроскопичность, морфология и ее изменение в процессе спекания композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов использовали порошки вольфрамата кальция CaWO_4 и нанодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 .

Вольфрамат кальция CaWO_4 синтезировали по стандартной керамической технологии из CaCO_3 и WO_3 квалификации «ос. ч.». Для удаления гигроскопической влаги исходные вещества отжигали при 400°C в течение 4 ч. Синтез проводили на воздухе согласно уравнению



в 4 стадии с последовательным увеличением температуры с 700 до 1000°C и времени отжига с 10 до 30 ч с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта.

Для приготовления композитов использовали, помимо «обычного» вольфрамата кальция, полученного твердофазным синтезом, также измельченный CaWO_4 . Его готовили помолотом синтезированного вольфрамата кальция на планетарной мельнице Pulverisette в течение 10 ч.

Серии нанодисперсных порошков Al_2O_3 , полученных методом взрывного электролиза алюминиевой проволоки, с площадью удельной поверхности 20,

40, 60, 69, 77 $\text{m}^2/\text{г}$ были предоставлены Институтом электрофизики УрО РАН. Средний размер частиц Al_2O_3 в каждой серии вычисляли по формуле для шарообразных непористых частиц одинакового размера:

$$d = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho}, \quad (2)$$

где $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности частиц Al_2O_3 , $\text{m}^2/\text{г}$; ρ – плотность $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, равная $3.66 \text{ г}/\text{см}^3$ [18]. Результаты расчета диаметра частиц Al_2O_3 представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средний диаметр частиц Al_2O_3

$S_{\text{уд}}, \text{m}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
20	82
40	41
60	27
69	24
77	21

Композиты $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 0\text{--}0.35$ мол. доли, получены механическим смешением исходных компонентов CaWO_4 и Al_2O_3 , взятых в соответствующих пропорциях, в среде этилового спирта. Брикетирование порошков проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме при давлении 50 атм. Спрессованные брикеты медленно нагревали в печи до 1000°C и отжигали в течение 12 ч. Выбор температуры отжига обусловлен тем, что при температуре выше 1000°C происходит рекристаллизация оксида алюминия и переход в неактивную α -модификацию [19, 20]. После спекания брикеты диаметром 1 см и толщиной 2 мм шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей. Средняя относительная плотность брикетов композитов, определенная из их геометрических параметров и массы, составила 72%. Для электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили мелкодисперсную платину, которую припекали при 1000°C в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ вольфрамата кальция, оксида алюминия и композитов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА) сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS и Hitachi S-4100. Изображения поверхности исследуемых

материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE). Морфологию нанодисперсного порошка оксида алюминия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEOL JEM2100.

Средний размер частиц вольфрамата кальция, полученного твердофазным методом и измельченного в планетарной мельнице, определяли на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе лежит метод лазерного светорассеяния. Для исследования порошковый образец помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости проведен расчет распределения частиц по радиусам.

Синхронные термические анализы ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS

403 Aeolos. Для проведения исследований порошки нагревали до 1000°C.

Электропроводность вольфрамата кальция и композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance Parameters Meter IP11 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 500–900°C. Годографы импеданса обрабатывались при помощи программного обеспечения ZView. Для обработки использовались схемы с одним, двумя и тремя элементами постоянной фазы, соединенными параллельно с сопротивлением. Температурную зависимость электропроводности получали в режиме охлаждения со скоростью 1°C/мин.

Математическую обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения Origin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Результаты РФА вольфрамата кальция, оксида алюминия и композита $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек CaWO_4 и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные по методу Ритвельда

Образец		a , Å	b , Å	c , Å
Al_2O_3		7.8956(6)	7.9467(0)	11.6601(3)
CaWO_4		5.2432(8)	5.2432(8)	11.3787(8)
Композит $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	CaWO_4	5.2432(8)	5.2432(8)	11.3787(8)
	Al_2O_3	7.9340(1)	7.9560(1)	11.7110(0)
CaWO_4 Card PDF № 1-0806		5.2400	5.2400	11.3800
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Card PDF № 46-1215		7.934	7.956	11.711

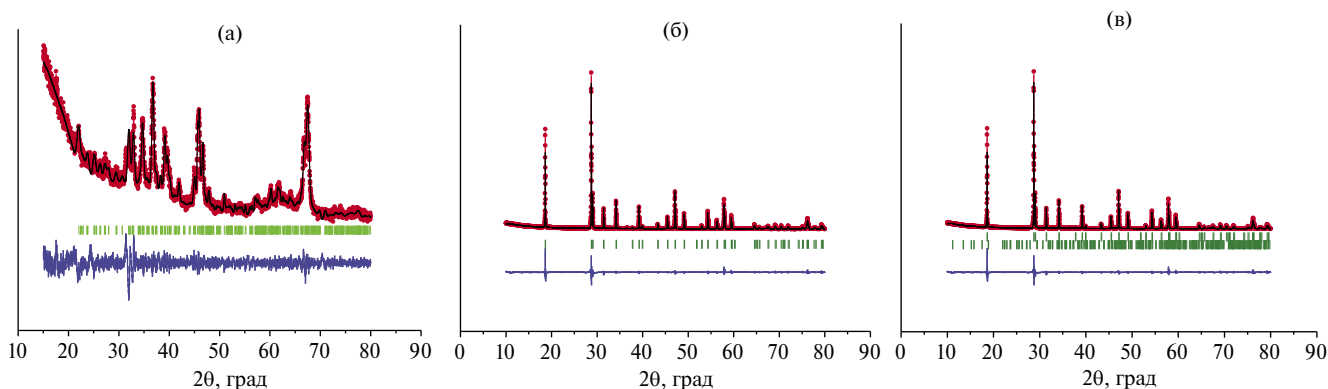


Рис. 1. Рентгенограммы нанодисперсного Al_2O_3 (а), CaWO_4 (б) и композита состава $0.5\text{CaWO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (в), обработанные по методу Ритвельда: точки – экспериментальные данные, зеленые штрихи – угловые положения рефлексов, черная линия – расчетный профиль, синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем.

Вольфрамат кальция получен однофазным. На рентгенограмме исходного нанодисперсного оксида алюминия обнаружены рефлексы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рентгенограмме композита состава $0.50\text{CaWO}_4\text{-}0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ все основные рефлексы принадлежат CaWO_4 . Интенсивность рефлексов оксида алюминия пренебрежимо мала по сравнению с рефлексами вольфрамата кальция, что связано с высокой дисперсностью и низкой отражательной способностью Al_2O_3 по сравнению с CaWO_4 . Кроме того, большинство рефлексов $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ совпадают с рефлексами CaWO_4 . Такая ситуация типична для «вольфраматных» композитов с дисперсными добавками Al_2O_3 и SiO_2 . Подобный эффект уже был обнаружен для композитов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21], $\text{MWO}_4\text{-SiO}_2$ (M – Ca, Sr, Ba) [22, 23], на рентгенограммах которых присутствовали только рефлексы вольфрамата. Поскольку посторонних рефлексов, не принадлежащих вольфрамату кальция и оксиду алюминия, не обнаружено, можно сделать вывод об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита.

ТГ–ДСК. Данные ТГ–ДСК для нанодисперсного оксида алюминия и смеси, содержащей по 50 мол.% CaWO_4 и Al_2O_3 , представлены на рис. 2.

Нанопорошок оксида алюминия, использованный в работе, при температуре до 450°C уменьшается по массе приблизительно на 3.5%, теряя адсорбированную воду и углекислый газ. Экзоэффект при температуре 280°C обусловлен десорбцией углекислого газа. При температуре выше 700°C наблюдаются тепловые эффекты, связанные с переходом оксида алюминия в более стабильные фазы (возможно, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

На ТГ-кривой смеси CaWO_4 и Al_2O_3 (рис. 2 б) наблюдается постепенное уменьшение массы приблизительно на 1% до температуры 450°C ,

связанное, как и для оксида алюминия, с декарбонизацией и дегидратацией. На кривой ДСК при 280°C наблюдается экзоэффект, связанный с десорбцией углекислого газа. В области высоких температур на ДСК-кривой смеси CaWO_4 и Al_2O_3 явные тепловые эффекты отсутствуют, хотя при 680 и 900°C наблюдаются небольшие изломы, соответствующие тепловым эффектам оксида алюминия.

Отсутствие «посторонних» тепловых эффектов (кроме обнаруженных для Al_2O_3) при нагревании смеси CaWO_4 и Al_2O_3 , наряду с данными РФА, свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследование морфологии и элементного состава композитов и их компонентов методами СЭМ-ЭДА и ПЭМ. Результаты ПЭМ для нанодисперсного Al_2O_3 , а также СЭМ-ЭДА для CaWO_4 и композита $0.99\text{CaWO}_4\text{-}0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3.

Данные ПЭМ (рис. 3а) свидетельствуют о том, что размер зерен оксида алюминия варьируется в весьма широких пределах – от 5 до 80 нм, т. е. исходный нанопорошок полидисперсный. Размер зерен вольфрамата кальция по данным СЭМ – от 5 до 10 мкм (рис. 3 б) как в исходном порошке, так и в композите. Размер зерен Al_2O_3 в композите определить не удалось из-за «втягивания» мелких зерен оксида алюминия в приповерхностную область крупных зерен вольфрамата кальция. В результате этого процесса на поверхности зерен CaWO_4 образуются «ямки», содержащие Al_2O_3 (рис. 3 в). Об этом свидетельствуют данные ЭДА: на поверхности крупных зерен фиксируются лишь Ca, W и O, что позволяет идентифицировать их как CaWO_4 , тогда как в спектре «ямок» зафиксированы четыре элемента: Ca, W, Al и O (вставки на рис. 3в). Явление поглощения зернами вольфраматов метал-

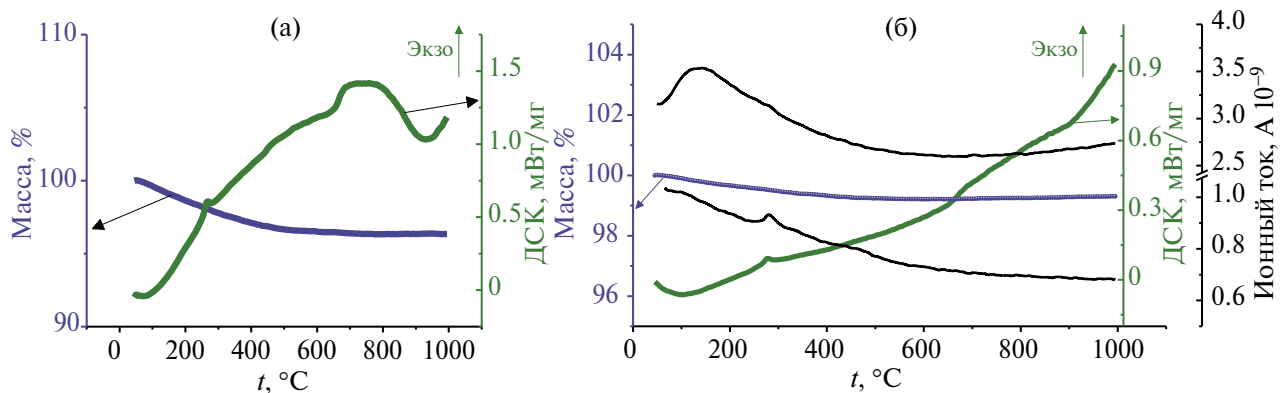


Рис. 2. Данные ТГ–ДСК Al_2O_3 (а) и смеси $0.50\text{CaWO}_4\text{-}0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

лов мелких зерен дисперсных добавок с высокой поверхностной энергией, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , обнаружено ранее для ряда других композитных систем ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{--SiO}_2$) [24, 25] и объясняется разницей поверхностных энергий компонентов композита, вследствие чего становится термодинамически выгодным процесс покрывания вещества дисперсной добавки с высокой поверхностной энергией (Al_2O_3 , SiO_2) веществом матрицы ($\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$) с более низкой поверхностной энергией.

Определение размера частиц CaWO_4 методом лазерного светорассеяния. Размер зерен вольфрамата кальция определяли еще одним независимым методом – светорассеяния. В работе для приготовления композитов использовали две серии порошков CaWO_4 : 1 – неизмельченного (синтезированного по керамической технологии), 2 – измельченного в планетарной мельнице. Результаты исследования распределения частиц по размерам представлены на рис. 4.

Средний размер частиц неизмельченного вольфрамата кальция составляет 6.4 мкм, что близко к данным СЭМ, измельченного – 1.6 мкм.

Исследование электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Электропроводность композитов исследована в зависимости от температуры, степени дисперсности компонентов и количественного состава.

Типичные годографы импеданса для композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ и эквивалентная схема с двумя элементами постоянной фазы, соединенными параллельно с сопротивлением, представлены на рис. 5.

Годографы импеданса композита $0.97\text{CaWO}_4\text{--}0.03\text{Al}_2\text{O}_3$ представляют собой дуги, центры которых лежат ниже оси абсцисс. С увеличением температуры полуокружность уменьшается в размерах и незначительно проявляется в высокочастотной области. В ходе обработки данных обнаружено, что разделение объемной и зернограничной проводимости невозможно. Для полуокружности, выходящей из нуля координат, рассчитанная величина емкости характеризуется значениями $C \sim 10^{-9}$ Ф, что позволяет отнести ее к сумме объемных и зернограничных свойств электролита.

Температурные зависимости электропроводности исследованы для композитов с разным содержанием и разной степенью дисперсности компонентов. В качестве примера на рис. 6 приведены политермы проводимости композитов, приготовленных из измельченного и неизмельченного вольфрамата кальция и нанопорошка

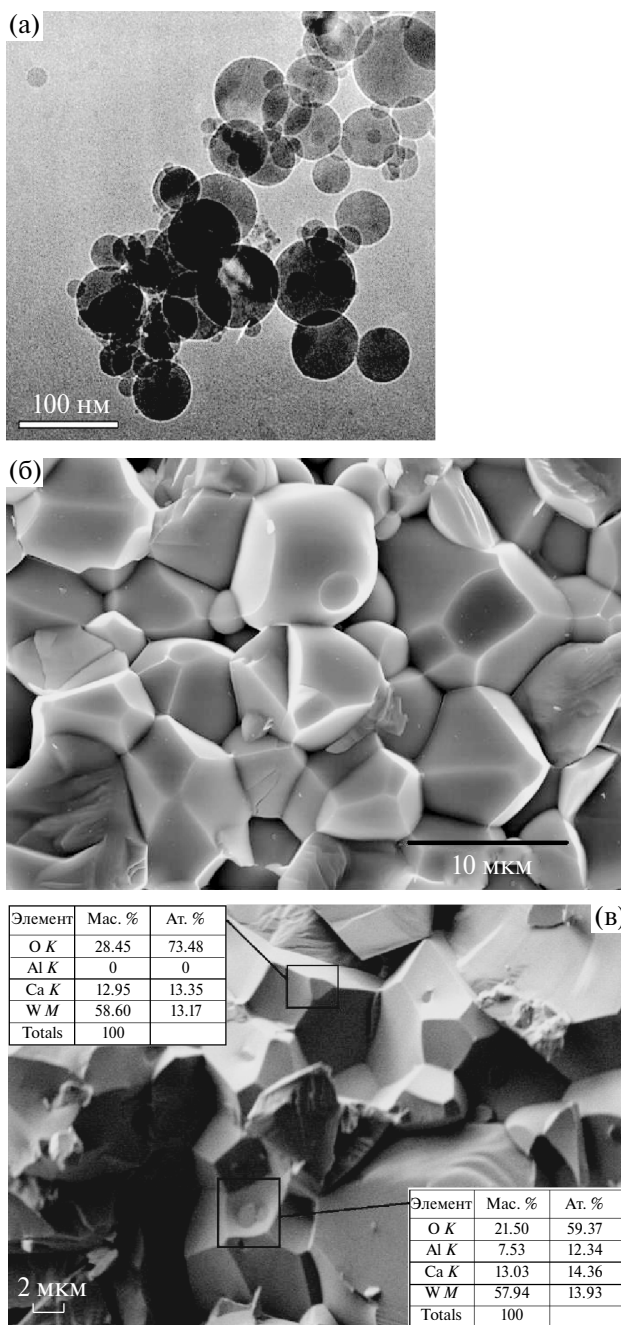


Рис. 3. ПЭМ-изображение нанодисперсного Al_2O_3 ($S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$) (а); СЭМ-изображения сколов брикетов CaWO_4 (б), композита $0.99\text{CaWO}_4\text{--}0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ (в) и результаты ЭДА (в).

Al_2O_3 с площадью удельной поверхности $77 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 21 нм .

Энергия активации электропроводности композитов варьируется от 1.0 до 1.2 эВ, что типично для кислород-ионных проводников [26].

Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ от мольного содержания оксида

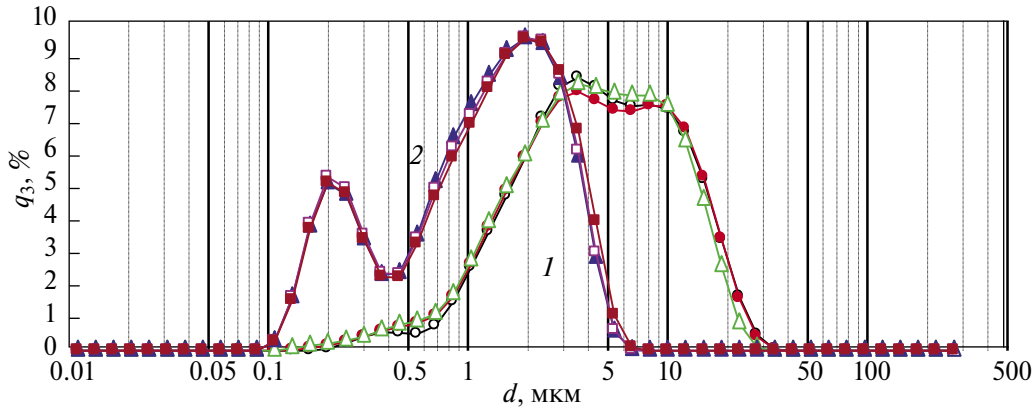


Рис. 4. Распределение частиц по размерам: CaWO_4 – неизмельченный (1) и измельченный в планетарной мельнице (2).

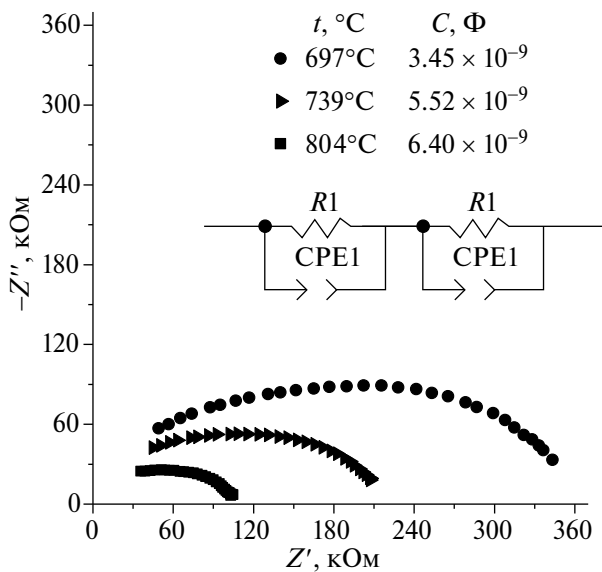


Рис. 5. Годографы импеданса композита состава $0.97\text{CaWO}_4-0.03\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные при различных температурах, с эквивалентной схемой.

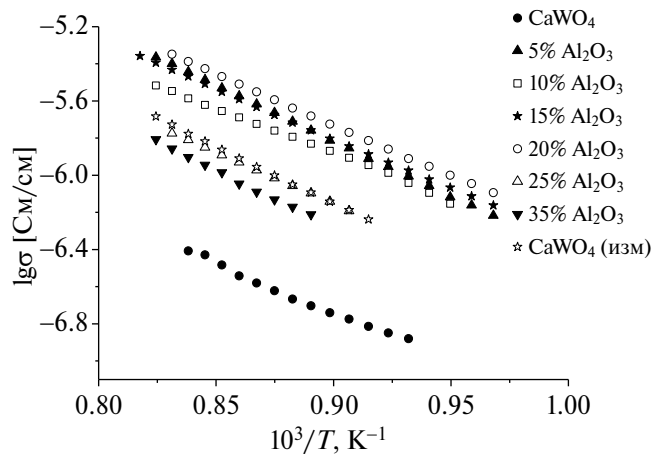


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} \text{Al}_2\text{O}_3 = 77 \text{ м}^2/\text{г}$).

алюминия с разной площадью удельной поверхности Al_2O_3 представлены на рис. 7.

Зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет вид кривой с пологим максимумом. При добавлении 5–10 мол.% Al_2O_3 электропроводность возрастает примерно на 1 порядок. При больших концентрациях оксида алюминия происходит стабилизация значения проводимости с последующим ее уменьшением. Куполообразный ход зависимости проводимости от концентрации дисперсной добавки характерен для композитов «твердый электролит–диэлектрик» и неоднократно описан в литературе [1, 11, 15, 24, 25]. Добавление небольшого количества высокодисперсного диэлектрика

Al_2O_3 к вольфрамату кальция приводит к образованию высокопроводящих межфазных границ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaWO}_4$, вследствие чего электропроводность резко увеличивается. Вблизи $x \approx 0.05$ начинается пологий максимум проводимости. При $x \geq 0.15$ проводимость начинает снижаться, поскольку происходит разрыв сквозной проводящей матрицы двойного слоя зернами диэлектрика Al_2O_3 .

Как видно из рис. 7, изменение площади удельной поверхности оксида алюминия, вопреки ожиданиям, не привело к существенному изменению проводимости композитов. Вероятно, это связано с полидисперсностью используемых в работе порошков.

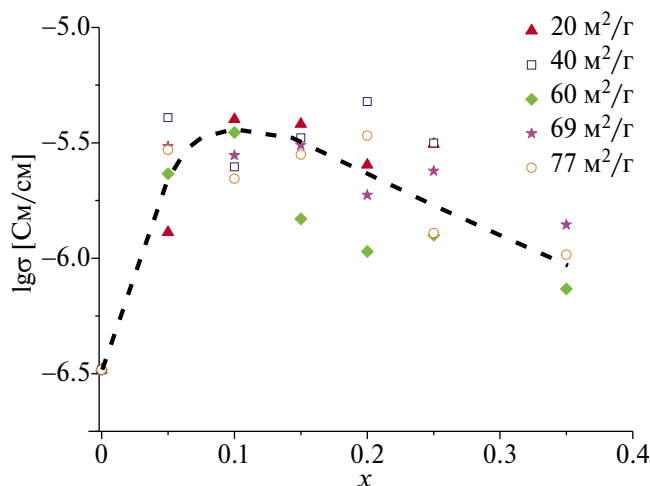


Рис. 7. Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разной площадью удельной поверхности Al_2O_3 от мольного содержания оксида алюминия.

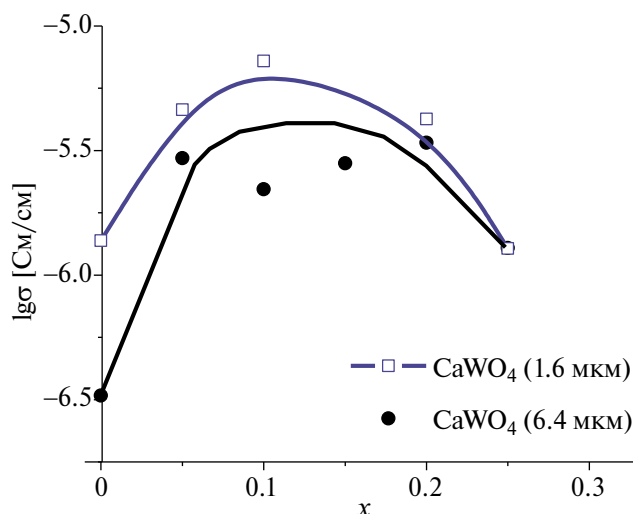


Рис. 8. Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером зерен CaWO_4 от мольного содержания оксида алюминия.

Концентрационные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером зерен вольфрамата кальция представлены на рис. 8.

Установлено, что максимальное значение проводимости композитов, содержащих измельченный вольфрамат кальция (со средним размером зерен 1.6 мкм), приблизительно в 2 раза выше проводимости композитов с неизмельченным CaWO_4 (со средним размером зерен 6.4 мкм). Однако при измельчении возрастает и собственная проводимость вольфрамата кальция. Согласно данным [27], проводимость керамических образцов CaWO_4 , полученных твердофазным синтезом и осаждением из раствора, на полтора порядка выше проводимости монокристаллов, что свидетельствует о преобладании переноса по поверхности и границам зерен. Таким образом, измельчение вольфрамата кальция привело к увеличению вклада зернограничной проводимости. Рост проводимости композита, таким образом, обусловлен увеличением площади двух типов границ: $\text{CaWO}_4/\text{CaWO}_4$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaWO}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получены серии композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером зерен компонентов. Методами РФА и ТГ–ДСК установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов. Морфология композитов и их компонентов, а также элементный состав исследованы методами ПЭМ и СЭМ-ЭДА. Обнаружено «втягивание» наночастиц оксида алюминия в приповерхностные слои зерен вольфрамата кальция, обусловленное разностью поверхностных энергий CaWO_4 и Al_2O_3 .

При последовательном увеличении содержания дисперсной добавки происходит постепенное заполнение приповерхностных слоев вольфрамата кальция мелкими зернами оксида алюминия, что приводит к образованию сплошной матрицы высокопроводящих межфазных границ $\text{CaWO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и росту ионной проводимости композитов.

Изменение площади удельной поверхности порошка оксида алюминия, используемого для получения композитов, в пределах 20–77 $\text{m}^2/\text{г}$ не привело к значимым изменениям проводимости композитов, что, вероятно, связано с полидисперсностью порошков Al_2O_3 . Измельчение порошка вольфрамата кальция (уменьшение размера зерен в 4 раза), используемого для получения композитов, привело к росту ионной проводимости композитов в два раза, что обусловлено увеличением площади границ $\text{CaWO}_4/\text{CaWO}_4$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaWO}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968), поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. 258 с.
2. *Nemudry A., Uvarov N.* Nanostructuring in Composites and Grossly Nonstoichiometric or Heavily Doped Oxides // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 2491-2494.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.002>
3. *Улихин А.С., Уваров Н.Ф.* Ионная проводимость композиционных твердых электролитов $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 608-612.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021080144>
4. *Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Смирнов С.В., Тюткова Ю.Б., Егоров А.А., Смирнов И.В., Коновалов А.А., Баринов С.М., Комлев В.С.* Влияние комплексных добавок на основе оксидов железа, кобальта, марганца и силиката натрия на спекание и свойства низкотемпературной керамики $3Y-TZP-Al_2O_3$ // *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1120-1125.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080195>
5. *Saad A., Fedotov A.K., Svito I.A., Mazanik A.V., Andrievsky B.V., Patryn A.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V.* AC Conductance of $(Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ Nanocomposites // *Prog. Solid State Chem*. 2006. V. 34. P. 139-146.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.011>
6. *Knauth P.* Ionic Conductor Composites: Theory and Materials // *J. Electroceram*. 2000. V. 5. P. 111-125.
<https://doi.org/10.1023/A:1009906101421>
7. *Liang C.C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminium Oxide Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc*. 1973. V. 120(10). P. 1289-1292.
<https://doi.org/10.1149/1.2403248>
8. *Mateyshina Y., Uvarov N.* The Effect of Oxide Additives on the Transport Properties of Cesium Nitrite // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324 P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.017>
9. *Ulihin A.S., Uvarov N.F., Rabadanov K.S., Gafurov M.M., Gerasimov K.B.* Thermal, Structural and Transport Properties of Composite Solid Electrolytes $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ // *Solid State Ionics*. 2022. V. 378. P.115889.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115889>
10. *Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Kovalenko K.A., Fedin V.P.* Ionic Conductivity of Tetra-n-Butylammonium Tetrafluoroborate in the MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework // *Micropor. Mesopor. Mater*. 2022. V. 332. P.111710.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111710>
11. *Уваров Н.Ф., Хайретдинов Э.Ф., Братель Н.Б.* Композиционные твердые электролиты в системе $AgI-Al_2O_3$ // *Электрохимия*. 1993. Т. 29. № 11. С.1406-1410.
12. *Guseva A., Pestereva N., Uvarov N.* New Oxygen Ion Conducting Composite Solid Electrolytes $Sm_2(WO_4)_3-WO_3$ // *Solid State Ionics*. 2023. V. 394. P. 116196.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116196>
13. *Jow T., Wagner J.B.* Effect of Dispersed Alumina Particles on the Electrical Conductivity of Cuprous Chloride // *J. Electrochem. Soc*. 1979. V. 126. P. 1963-1972.
14. *Shahi K., Wagner J.B.* Ionic Conductivity and Thermoelectric Power of Pure and Al_2O_3 -Dispersed AgI // *J. Electrochem. Soc*. 1981. V. 128. P. 6-13.
15. *Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Кузнецов Д.К., Бояришинова А.А., Гардт В.А.* Электропроводность композитов $MeWO_4-Al_2O_3$ ($Me - Ca, Sr$) Al_2O_3 // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 4. С. 208-215.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023040072>
16. *Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K.* Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review // *Prog. Mater. Sci*. 2015. V. 72. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
17. *Потанина Е.А., Орлова А.И., Нохрин А.В., Михайлов Д.А., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Белкин О.А., Ланцев Е.А., Токарев М.Г., Чувильдеев В.Н.* Мелкозернистые вольфраматы $SrWO_4$ и $NaNd(WO_4)_2$ со структурой шеелита, полученные методом искрового плазменного спекания // *Журн. неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 3. С. 243-250.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19030164>
18. *Repelin Y., Husson E.* Etudes Structurales d'Alumines de Transition. I-Alumines Gamma et Delta // *Mater. Res. Bull*. 1990. V. 25. P. 611-621.
19. *Запольский А.К.* Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
20. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
21. *Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф., Василенко Н.А., Бекетов И.В., Селезнёва Н.В.* Транспортные свойства композитов $La_2(WO_4)_3-Al_2O_3$ // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 12. С. 894-904.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023120095>
22. *Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф., Белятова В.А., Корона Д.В.* Кислородно-ионные композиты MWO_4-SiO_2 ($M - Sr, Ba$) // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 8. С. 448-455.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023080066>
23. *Guseva A., Pestereva N., Otcheskikh D., Kuznetsov D.* Electrical Properties of $CaWO_4-SiO_2$ Composites // *Solid State Ionics*. 2021. V. 364 P.115626.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>

24. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Воспротина Е.Л. Электропроводность композитов $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 721-725. <https://doi.org/10.1134/S0424857019060094>
25. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. Синтез и электрические свойства композитов $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3\text{-SiO}_2$ // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 426-432. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2260164X>
26. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
27. Пестерева Н.Н., Сафонова И.Г., Нохрин С.С., Нейман А.Я. Влияние дисперсности MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba) на интерфейсные процессы в ячейках $(+/-)\text{WO}_3|\text{MWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$ и транспортные свойства метакомпозитных фаз // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 940-946.

УДК 546.776

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИОННОГО ЛЮМИНОФОРА $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

© 2024 г. Н. М. Кожевникова*

*Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия***e-mail: nicas@binm.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 24.02.2024 г.

Принята к публикации 25.02.2024 г.

Синтезирован тройной молибдат $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре. Активированием ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ получен ап-конверсионный люминофор, обладающий антистоксовой люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением. Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии, изучены его спектрально-люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: ап-конверсионный люминофор, антистоксовая люминесценция, колебательная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X24040067, **EDN:** MZWMAM

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы и обладающие шеелитоподобными структурами, низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, люминофоры, лазерные устройства, ап-конверсионные материалы, преобразующие излучение с низкой энергией в излучение с более высокой энергией [1–4].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ-возбуждении и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, является актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование их ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [5–18]. Структурные аналогии и кристаллохимические закономерности в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ впервые проанализированы в работе [4]. Синтезирован тройной молибдат $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, который исследован методом рентгенографического анализа. При формиро-

вании структуры $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, производной от шеелита, наблюдается изменение в межатомных расстояниях молибден–кислород и как следствие изменение энергий связей Mo–O при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях по схеме $2\text{Sr}^{2+}=\text{K}^++\text{Gd}^{3+}$. Понижается симметрия MoO_4 -групп, увеличивается число формульных единиц до 9. Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различной природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости.

Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновения локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов способствуют их использованию в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что определяет интенсивные теоретические и экспериментальные исследования этой группы неорганических соединений [1–4, 14–16]. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики

$\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, активированного неодимом или европием, построены эмпирические схемы штарковского расщепления уровней Nd^{3+} в кристаллическом поле шеелита [4].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, бариевых соединений $\text{M}(\text{Ca})\text{BaLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$) [6, 15]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{+3}$ с шеелитоподобной структурой и изучение его люминесцентных и других физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом K_2MoO_4 , SrMoO_4 и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ из K_2CO_3 , SrO , Gd_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400–750°C с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч.

Время прокаливания при 400°C – 15 ч, 500°C – 20 ч, 600°C – 20 ч, 700°C – 40 ч, 750°C – 75 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах. Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_α -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ «Рентген». Колебательные спектры поликристаллических образцов $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 мкм (геометрия обратного рассеяния, разрешение 3–5 cm^{-1}). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с КВг. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды $^{92}\text{MoO}_3$ и $^{100}\text{MoO}_3$ с содержанием основного изотопа не менее 95%. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры составляла 10°C/мин, навеска 0.3–0.4 г. Для введения различных концентраций иона-

активатора оксид гадолиния в $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ эквимоларно замещали на оксид эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол.% Er_2O_3 и 1–9 мол.% Yb_2O_3 . Спектры люминесценции образцов люминофора с различной концентрацией ионов эрбия и иттербия – $\text{KSrGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KSrGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KSrGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KSrGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$ – измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод, $\lambda_{\text{возб}}=977$ нм (0.5 Вт/см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ изучено методом перекрещивающихся разрезов в области температур 450–750°C. Исследование системы $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах. На второй стадии проведена триангуляция системы. Наиболее подробно (через 1–2 мол.%) изучено взаимодействие на разрезе $\text{SrMoO}_4\text{--KGd}(\text{MoO}_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ при 650–750°C. Для достижения равновесия необходимо прокаливать реакционные смеси в течение 140–160 ч с промежуточной гомогенизацией при 750°C в течение 70 ч.

В ограничивающей двойной системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ установлено образование молибдатов состава 1 : 1, 5 : 1, кристаллизующихся в различных структурных типах [1, 6, 14]. При взаимодействии K_2MoO_4 с SrMoO_4 зафиксировано образование $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$, обладающего структурой пальмиерита. В системе $\text{SrMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ синтезирован молибдат $\text{SrGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ с широкой областью гомогенности, принадлежащий к слоистой шеелитоподобной структуре с моноклинным искажением (пр.гр. C2/c) [4].

Разрез $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2\text{--KGd}(\text{MoO}_4)_2$ является эвтектическим.

Методом РФА установлено, что в тройном молибдате $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ растворяется 3 мол.% SrMoO_4 , растворимость тройного молибдата в SrMoO_4 составляет 11 мол.%. Фазовые отношения в системах $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2\text{--KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{SrGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ характеризуются двухфазными областями, системы эвтектические с областью гомогенности тройной фазы до 3 мол.%. Растворимость $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ в $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ составляет 3.2 мол.%,

в $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ растворяется не более 1.5 мол.% $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$. Разрез $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ является простым эвтектическим без заметной растворимости компонентов.

Рентгенографическое исследование показало, что тройной молибдат $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий с рентгенограммой α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$, что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 1 приведены рентгенограммы α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$.

Рентгенограммы $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ проиндексированы в моноклинной сингонии (пр.гр. $P21/n$, $Z=9$). Структуру $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ можно рассматривать как продукт гетеровалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме: 2Sr^{2+} на K^+ + Gd^{3+} в структуре шеелита. Параметры кристаллической решетки $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ равны: $a=13.165(1)\text{\AA}$, $b=11.762(3)\text{\AA}$, $c=16.868(4)\text{\AA}$, $\beta=95.37(4)^\circ$. $V/Z=265.7\text{\AA}^3$. Плавится $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ инконгруэнтно при 985°C , не претерпевая полиморфных превращений.

Измеренные значения колебательных частот ИК- и КР-спектров $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$, α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ приведены в табл. 1. Здесь же даны частоты колебаний SrMoO_4 и их отнесение к внутренним колебаниям групп MoO_4 и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям MoO_4 -групп – R и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла – T) [6, 19]. Представлен-

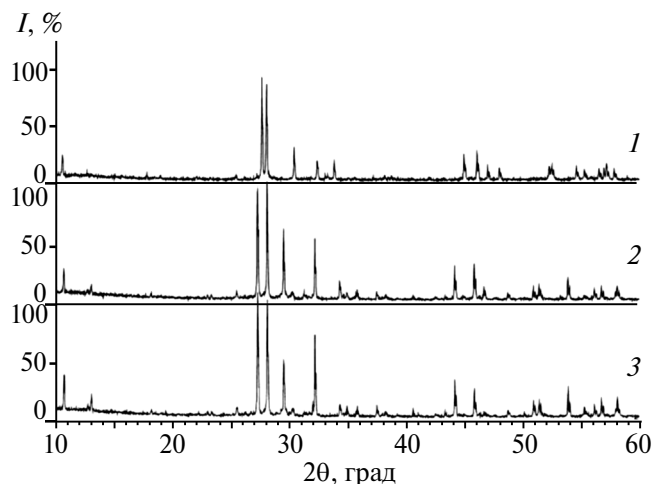


Рис. 1. Рентгенограммы α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ (1), $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ (3).

ные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров SrMoO_4 и $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$, α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$, позволяющей дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия обусловлены изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей $\text{Mo}-\text{O}$ при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Так, границы области частот валентных колебаний групп MoO_4 заметно расширяются как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны, а число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре SrMoO_4 . Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп MoO_4 , полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп MoO_4 . В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний MoO_4 -групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам SrMoO_4 . Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает предполагаемому теории. Соответствующие частоты в ряде случаев претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$, α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ в равной степени участвуют все катионы (рис. 2).

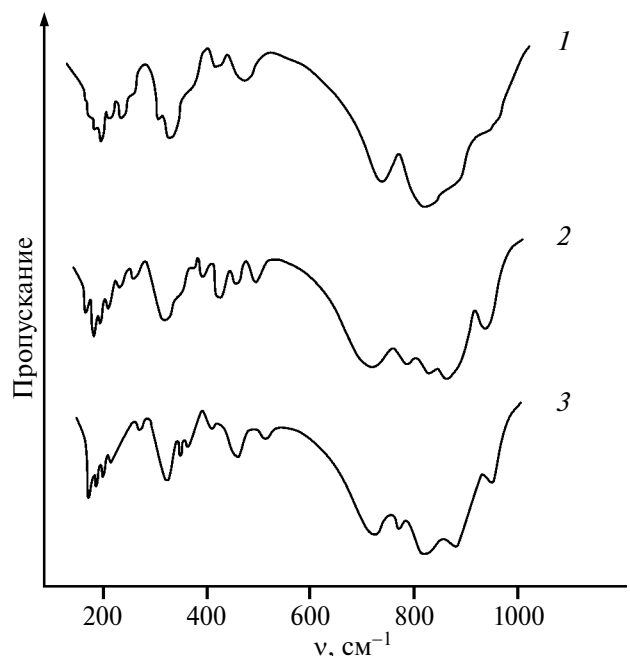


Рис. 2. ИК-спектры α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ (1), $\text{KSrSm}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$ (3).

Таблица. Частоты колебаний (см⁻¹) в КР- и ИК-спектрах KСrGd(МоО₄)₃, KСrSm(МоО₄)₃, α-KСrSm(МоО₄)₂, SrМоО₄

KСrGd(МоО ₄) ₃		KСrSm(МоО ₄) ₃		α-KСrSm(МоО ₄) ₂		SrМоО ₄		Отнесение
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
934	936			944		892		v1
915				929				
895				888	925			
	855	934		869				
		919		840				
842		895	915	815	845	838		
813		867		803				
803				795		792		v3
748		838		767				
737	738	815	840	746	795			
							832	
		774	801		760			
	686	746	760		682			
	474	737			455			
	430			383	417	362		v2
383	372		682	332	386	347		
365					352			
			417					
	320	385	386	320	327	325		v4
	309	364	352		300		371	v2
321	285		327		286			
			300					
285		322			210			R
			286					
228	224					190		T
			210	176	187			
170	168	229		154				R
145	149			100				R
139	137				157	143		R
129	131				139	136		R
126					125			
103						108		T
77						79		

Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

Образцы люминофора KСrGd_{0,97}Er_{0,01}Yb_{0,02}(МоО₄)₃, KСrGd_{0,95}Er_{0,01}Yb_{0,04}(МоО₄)₃, KСrGd_{0,90}Er_{0,01}Yb_{0,09}(МоО₄)₃, KСrGd_{0,91}Er_{0,01}Yb_{0,08}(МоО₄)₃ обладают эффективной ап-конверсионной люминесценцией в ви-

димой области при возбуждении ИК-излучением (рис.3).

Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что

приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [7–13, 17, 18]. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}}=977\text{нм}$) в спектрах ап-конверсионной люминесценции могут быть объяснены следующим образом.

После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня $^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400–700 нм [7–13].

Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения при 525 нм, полосой средней интенсивности при 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения при 655–675 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , а излучение при 655 нм в красной области спектра связано с переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Полоса при 490 нм соответствует переходу $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Полоса излучения при 410 нм обусловлена переходом $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Ионы-активаторы Er^{3+} являются центрами люминесценции люминофора, а сенсibiliзирующее действие

ионов Yb^{3+} увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокого коэффициента поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения $^2H_{9/2}$ -уровня может быть перенос энергии от возбужденного состояния Yb^{3+} на уровень $^4F_{9/2}$ иона Er^{3+} , поскольку разность энергий между уровнями $^4F_{9/2}$ и $^2H_{9/2}$ близка к энергии возбужденного иона иттербия [8–11]. Вследствие низкой заселенности уровня $^4F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного $^4S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb^{3+} с последующим распадом этих высоколежащих уровней в $^2H_{9/2}$ [8–13]. При переходе с высоколежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, равным 8:1 (рис. 3), другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствует повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на шарковскую структуру основного и возбужденного уровней ионов-активаторов. На рис.4 показана схема реализации ап-конверсии в системе ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ по данным [20].

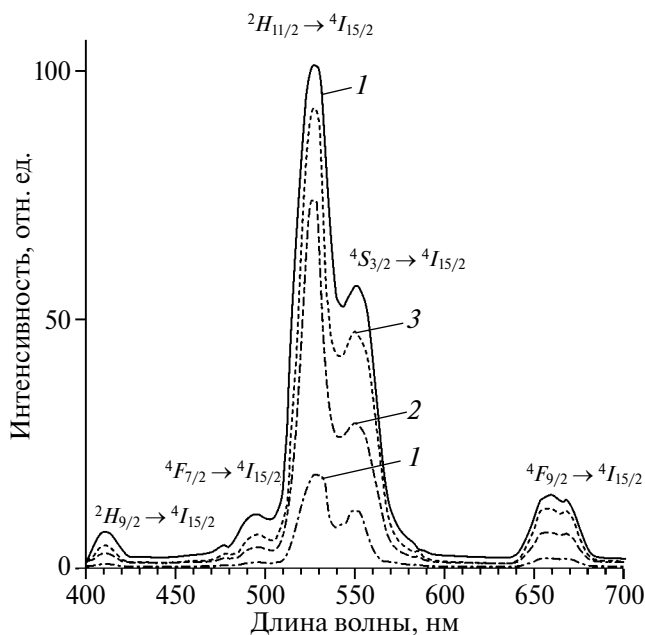


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов люминофора $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ с разной концентрацией ионов активаторов: $\text{KSrGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ (1), $\text{KSrGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{KSrGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$ (3), $\text{KSrGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$ (4), $\lambda_{\text{возб}} = 977\text{нм}$.

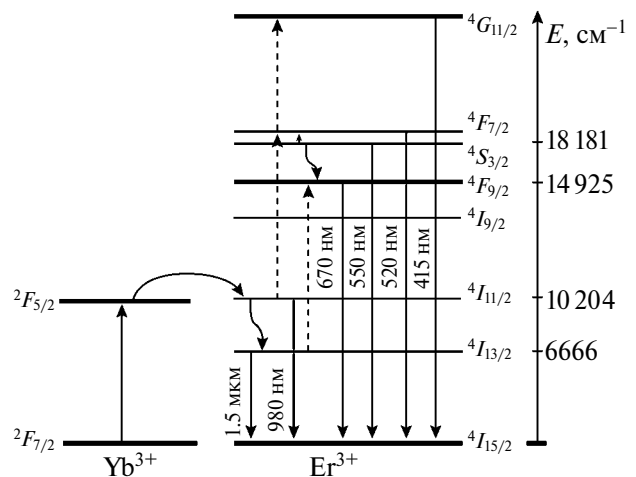


Рис. 4. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ по данным [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован тройной молибдат $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/n$, $Z=9$). Получен ап-конверсион-

ный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ при различном соотношении концентраций ионов активаторов. Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия, высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, равным 8 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Изучены его люминесцентные и физико-химические свойства, Люминофор $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в оптической связи.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. $\text{Na}_2/7\text{Gd}_4/7\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313-5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
3. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
4. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
5. Madirov E., Konyushkin V., Nakladov A.N., Fedorov P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I., Richards B., Kuznetsov S., Turshatov A. An Up-Conversion Lumiphore with High Quantum Yield and Brightness Based on $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493-3503.
6. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-Dependent Quantum Yield of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nano- and Micrometer-Sized Particles – Measurements and Simulations // Nanoscale. 2017. V. 9. № 28. P. 10051-10058.
7. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучения в области 0.8–1.3 мкм // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322-1325.
8. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсбилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471-474.
9. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. Up-conversion Quantum Yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Sub-micron Particles Prepared by Precipitation in Water Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598-604.
10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87-120.
11. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139-173.
12. Lyapin A.A., Ermakov A.S., Kuznetsov S.V. et al. Upconversion Luminescence of $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-ErF}_3$ Single Crystals upon 1.5 μm Laser Excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. P. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
13. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4-65.
14. Евдокимов А.А. Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
15. Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V. Luminescence Materials Based on Re Molybdates // J. Rare Earth. 1991. V. 2. P. 845-849.
16. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бармту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесценция соединений $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963-968.
17. Грузинцев А.Н. Антистоксовая люминесценция $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 64-69. doi: 10.7868/S0002337X14010084
18. Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.
19. Кузнецова Ю.О. Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 4. С. 112-115.
20. Крутько В.А., Рябова А.В., Комова М.Г., Волков В.В., Каргин Ю.Ф. Лощенов В.Б. Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}, \text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} для диагностики рака // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 45-51. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13010041>

УДК 541.123.3 + 537.226.2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ НА ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. С. Н. Мустафаева^{1, *}, С. М. Асадов^{2,3, 4}, М. М. Годжаев⁵¹Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 131²Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия» Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20³Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 113⁴Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20⁵Сумгаитский государственный университет Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан, AZ 5008 Сумгаит, ул. Бадалбейли, 43

*e-mail: solmust@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Синтезированы тройные соединения TlInS_2 и TlGaSe_2 , а также твердые растворы $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$). Методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав и параметры решетки образцов этих составов, выращенных методом направленной кристаллизации. При комнатной температуре образцы имели слоистую структуру и моноклинную сингонию с пр. гр. $C_{2h}^6(C2/c)$. Установлены закономерности в изменениях свойств с изменением состава образцов. В монокристаллических образцах твердых растворов на основе TlInS_2 изучены частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и проводимости в переменных электрических полях (σ_{ac}) поперек слоев кристаллов. Измерения диэлектрических свойств образцов проводили резонансным методом в области частот переменного электрического поля $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Наблюдаемый гиперболический спад $\text{tg}\delta$ с ростом частоты свидетельствует о том, что в изученных твердых растворах имеют место потери на проводимость. Установлен прыжковый механизм переноса носителей заряда в $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ и определены параметры локализованных состояний в запрещенной зоне образцов: плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми ($N_F = 5.8 \times 10^{18} - 1.9 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$), средние значения времени ($\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ с}$) и расстояния прыжков ($R = 86 \text{ \AA}$), а также энергетический разброс локализованных состояний в окрестности уровня Ферми ($\Delta E = 47 \text{ мэВ}$). Установлено, что изученные параметры (ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$ и σ_{ac}) монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) увеличиваются с ростом содержания TlGaSe_2 .

Ключевые слова: монокристаллы $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$, диэлектрическая проницаемость, прыжковая проводимость, диэлектрические потери

DOI: 10.31857/S0002337X24040078, **EDN:** MZR VQI

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые твердые растворы используются в микро- и нанoeлектронике благодаря возможности непрерывного изменения их химического состава и управления свойствами и спектральным диапазоном 0.32–32 мкм. В последнее время в числе фоточувствительных и лазерных материалов появились пятикомпонентные составы, в частности, на основе соединений типа $\text{TlV}^{\text{III}}\text{C}_6^{\text{VI}}$, обладающих уникальными свойствами (оптическими, электрическими, фото-, пьезоэлектрическими и др). Полупрово-

дниковые тройные соединения TlInS_2 и TlGaSe_2 имеют слоистую структуру, малое различие периодов решетки и характеризуются сильной анизотропией физических свойств, высокой фоточувствительностью и оптической прозрачностью. Поэтому эти материалы являются перспективными для применений в фотоприемниках, фотопреобразователях, детекторах импульсного лазерного излучения и рентгенрегистрирующих устройствах. Кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 имеют различные модификации, например в виде двумерных слоев (2D), и в них наблюдается последовательность фазовых переходов [1].

Физические и физико-химические свойства кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 были предметом ряда работ. В частности, результаты низкотемпературных рентгенографических исследований монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 показывают, что в них имеют место фазовые переходы. При комнатной температуре они принадлежат к слоистому структурному типу β - TlInS_2 [2]. В таком кристалле период решетки в направлении оси c содержит монослой, что приводит к анизотропии свойств. Это подтверждается изучением температурной зависимости степени анизотропии проводимости монокристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 на постоянном токе [3, 4]. В направлении оси c кристаллов $2D$ - TlInS_2 сильно чувствительны также и другие свойства. Диэлектрические свойства и проводимость на переменном токе монокристаллов TlInS_2 , а также влияние на них γ -облучения изучены в [5].

Методом спектроскопии в работе [6] исследована собственная фотолюминесценция (ФЛ) нелегированных и легированных В-, Ag- или Eg-слоистых монокристаллов TlInS_2 . Обнаружено, что положение и интенсивность спектрального пика ФЛ при 2.4 эВ сильно зависят от падения возбуждающего света и его поляризации относительно кристаллографических направлений. Показано, что присутствие примесей В и Ag в TlInS_2 не влияет на собственную эмиссию ФЛ, а введение примеси Eg усиливает и модифицирует тонкую экситонную структуру в сегнетоэлектрической фазе TlInS_2 при низких температурах. Электронные и оптические свойства слоистого кристалла TlInS_2 исследованы в рамках теории функционала плотности [7]. Зонный электронный спектр и парциальная плотность состояний рассчитаны с учетом дисперсионной поправки. На основе расчетов зонной структуры были получены оптические характеристики TlInS_2 , такие как действительная и мнимая части диэлектрической функции, показатель преломления и коэффициент поглощения. Сравнение теоретических и экспериментальных данных по оптическим свойствам TlInS_2 показывает хорошее согласие. В работе [8] исследовано влияние рентгеновского облучения на проводимость постоянного тока сегнетоэлектриков политипов C и $2C$ кристалла TlInS_2 в интервале температур 100–300 К. Рентгеновское облучение (поглощенные дозы 0.9 и 2.7 кГр) приводит к увеличению электропроводности как C -, так и $2C$ - TlInS_2 пропорционально поглощенной дозе. Проводимость этих образцов снижается при охлаждении в интервале температур 100–300 К.

Изучено влияние электронов на свойства поверхности, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и структуру монокристалла TlInS_2 [9]. Облучение TlInS_2 электронами с энергией

2 МэВ и флюенсом 2×10^{17} эл/см² приводит к изменению поверхности образца. Радиационная обработка TlInS_2 электронами указывает на появление новых пиков при 204, 224 см⁻¹ в спектрах КРС и стимулирует образование однофазного слоя на поверхности с гексагональной структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$).

Полупроводниковые монокристаллы TlGaSe_2 характеризуются высокой fotocувствительностью и эффектом памяти [10]. Кристаллы TlInS_2 и TlGaSe_2 также чувствительны к различным внешним электрическим полям и облучениям, что подтверждает изучение дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов TlGaSe_2 при радиочастотах [11]. Это подтверждается также изучением влияния γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов TlGaSe_2 как при комнатной [12], так и при низких температурах [13].

Помимо вышеуказанных двумерных ($2D$) кристаллических материалов TlInS_2 и TlGaSe_2 , в последнее время значительно возрос интерес к $2D$ -твердым растворам. Благодаря своей атомно-тонкой геометрической структуре и уникальным электронным и оптическим свойствам $2D$ -твердые растворы и гетероструктуры [14] актуальны для потенциального применения в интегральных устройствах нано- и оптоэлектроники.

Исследование диэлектрических и электрических откликов в полупроводниковых многокомпонентных халькогенидах таллия, в частности в TlGaSe_2 – TlInS_2 [15–18], представляет собой сложную задачу. Результаты физико-химического анализа указывают на то, что T – x -диаграмма фазового равновесия системы TlGaSe_2 – TlInS_2 относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [18]. Эвтектическая точка располагается ниже температур плавления компонентов. Из расплава кристаллизуются два твердых раствора: α (на основе TlGaSe_2) и β (на основе TlInS_2). Эвтектика плавится при 953 К и имеет состав 50 мол.% TlInS_2 .

Для получения комплексного объяснения закономерного изменения чувствительных свойств от состава твердых растворов важны как экспериментальные, так и теоретические работы. Так, например, монотонные отклики диэлектрических свойств от состава наблюдаются в образцах твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) на основе TlGaSe_2 [18]. Однако не проведен рентгеновский анализ параметров решетки и не изучены диэлектрические свойства твердых растворов системы TlInS_2 – TlGaSe_2 на основе моноклинной фазы TlInS_2 .

Цель настоящей работы – получение слоистых кристаллов с регулируемыми свойствами различного состава, изучение параметров решетки и электрических свойств монокристаллов твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) и установление в них механизма токопрохождения в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования по синтезу, росту монокристаллов твердых растворов системы TlGaSe_2 – TlInS_2 с различными составами на основе TlGaSe_2 ранее представлены в работах [15–18]. Твердые растворы системы TlGaSe_2 – TlInS_2 на основе TlInS_2 синтезировали аналогичным способом. При синтезе тройных соединений TlInS_2 и TlGaSe_2 использовали таллий марки Тl-000, индий In-000, галлий Ga-000, серу ОСЧ-15-3 и селен ОСЧ-16-4 с содержанием примеси не выше 5×10^{-4} мас.%. Тройные соединения TlGaSe_2 и TlInS_2 получали сплавлением стехиометрических навесок соответствующих элементов в вакуумированных до 10^{-3} Па и запаянных кварцевых ампулах. Продуктами синтеза были компактные поликристаллические слитки на дне ампулы, из которых затем получали твердые растворы $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$). О завершении синтеза, образовании твердых растворов, их структуре судили по результатам рентгенографических исследований и дополнительно – по результатам термографических исследований.

Образцы твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) получали также сплавлением стехиометрических навесок соединений TlInS_2 и TlGaSe_2 в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Ампулы с образцами ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) при периодическом перемешивании выдерживали 6–8 ч в электропечи при температуре на 25–30 К выше ликвидуса. Затем печь отключали, образцы охлаждали до 830 К и отжигали в течение 100 ч. Температуру плавления TlInS_2 и TlGaSe_2 и гомогенизирующего отжига образцов брали из T – x -диаграммы системы TlInS_2 – TlGaSe_2 . Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для получения однородной структуры $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ после отжига образцы охлаждали со скоростью 25 К/мин до комнатной температуры.

Индивидуальность и фазовый состав кристаллов контролировали методами ДТА и РФА. Рентгенограммы порошковых образцов записывались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение) при комнатной температуре. Из синтезированных твердых растворов замещения $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены слоистые монокристаллы.

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ измерены резонансным методом [19]. Интервал частот переменного электрического поля составлял 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц. Монокристаллические образцы $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов для образцов использована серебряная паста. Диэлектрические свойства образцов измерены в направлении, перпендикулярном слоям монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$. Толщина изученных образцов составляла от 650–800 мкм, а площадь обкладок – 6.5×10^{-2} – 10^{-1} см². Толщину кристаллических образцов определяли с помощью микроскопа Olympus LEXT OLS 3100. Диэлектрические измерения проведены при комнатной температуре. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы. Наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для ϵ и 7% для $\text{tg}\delta$. Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведена уточненная нами методами РФА и ДТА фазовая диаграмма системы TlInS_2 – TlGaSe_2 . Результаты РФА порошковых образцов на основе TlInS_2 показали, что при комнатной температуре стабильна моноклинная сингония (рис. 1б). Данные РФА образцов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ приведены в табл. 1. При определении параметров элементарной ячейки погрешности были порядка ± 0.002 Å для параметров a , b и ± 0.004 Å для c .

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$. Форму наблюдаемой частотной зависимости $\epsilon'(f)$ для твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ в отличие от зависимости $\epsilon'(f)$ для TlInS_2 можно объяснить наличием у твердых растворов двух времен релаксации [20], тогда как TlInS_2 характеризуется одним временем релаксации. Видно, что с ростом x значение ϵ' для образцов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ увеличивается. На рис. 3 показана зависимость ϵ' от состава изученных твердых растворов при частоте $f = 5 \times 10^4$ Гц.

На рис. 4 приведены частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2). Величина ϵ'' твердых растворов (кривые 2 и 3) претерпевала существенную частотную дисперсию по сравне-

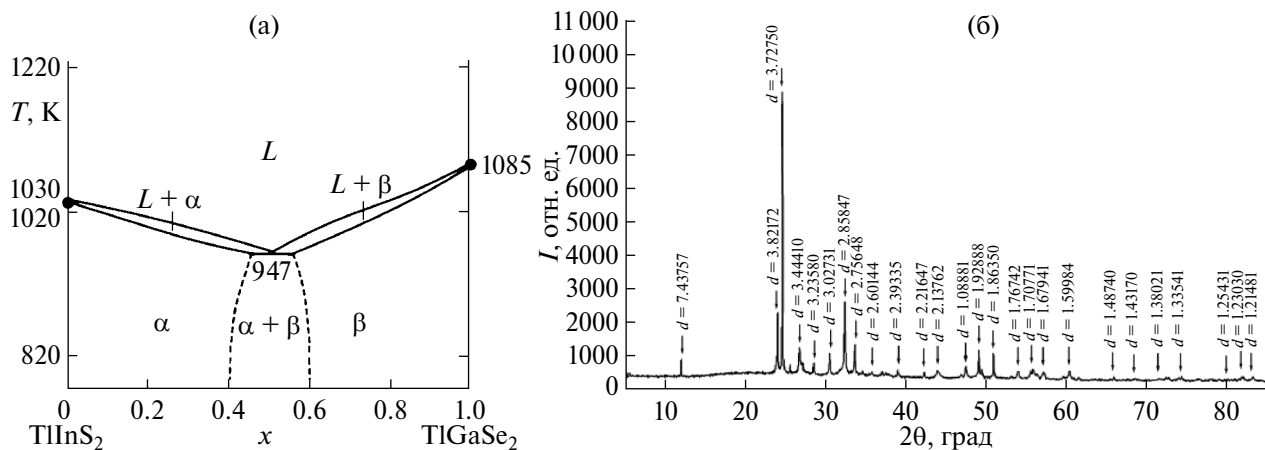


Рис. 1. Уточненная нами по данным ДТА и РФА фазовая диаграмма системы TlGaSe₂–TIInS₂ (а), рентгенограмма TIInS₂ (б).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки полученных образцов (TIInS₂)_{1-x}(TlGaSe₂)_x (x = 0, 0.2, 0.4, 1) моноклинной сингонии с пр. гр. C_{2h}⁶(C2/c) при T = 298 К

Состав	Параметры элементарной ячейки			
	a, Å	b, Å	c, Å	β, град
TIInS ₂	10.942	10.484	15.606	100.7
(TIInS ₂) _{0.8} (TlGaSe ₂) _{0.2}	10.720	10.738	15.493	100.7
(TIInS ₂) _{0.6} (TlGaSe ₂) _{0.4}	10.866	10.703	15.531	100.6
TlGaSe ₂	10.722	10.722	15.636	100.6

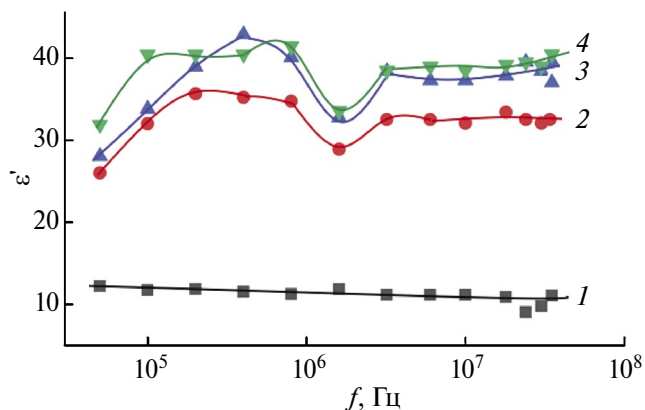


Рис. 2. Частотные зависимости действительной составляющей (ε') комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов твердых растворов (TIInS₂)_{1-x}(TlGaSe₂)_x при x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4) (T = 300 К).

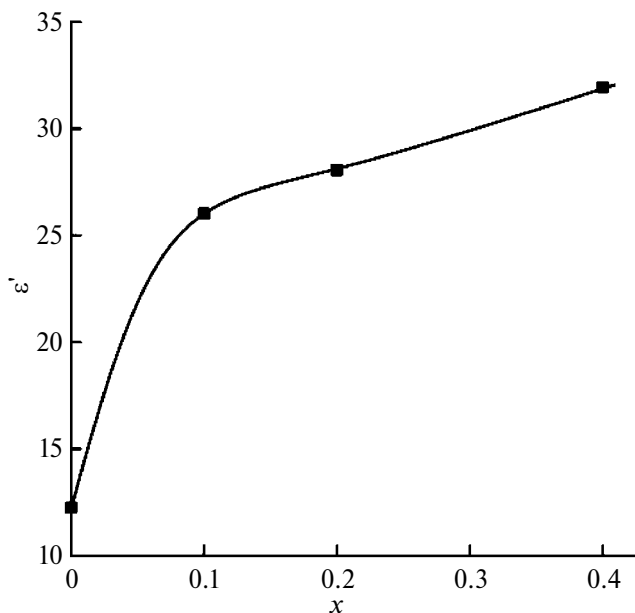


Рис. 3. Зависимость действительной составляющей (ε') комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов (TIInS₂)_{1-x}(TlGaSe₂)_x от их состава при частоте электрического поля f = 5 × 10⁴ Гц.

нию с частотной зависимостью ε''(f) монокристалла TIInS₂ (кривая 1). Эта величина уменьшалась в 5.7 раз при x = 0.1 и в 5.9 раз при x = 0.2 по мере увеличения частоты от 5 × 10⁴ до 3.5 × 10⁷ Гц. При этом значения ε'' твердых растворов (TIInS₂)_{1-x}(TlGaSe₂)_x (x = 0.1 и 0.2) не сильно отличались друг от друга, но более чем на порядок (в 12–13 раз) превышали значение ε'' монокристалла TIInS₂ при f = 5 × 10⁴ Гц. По мере увеличения частоты это отличие уменьшалось и при f = 3.5 × 10⁷ Гц было примерно в 8 раз. Данные по частотной зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости для образца с x = 0.4 не приведены на рис. 4 в силу того, что полученная зависимость ε''(f) для x = 0.4 почти сливалась с кривой 3 для образца с x = 0.2.

На рис. 5 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) в мо-

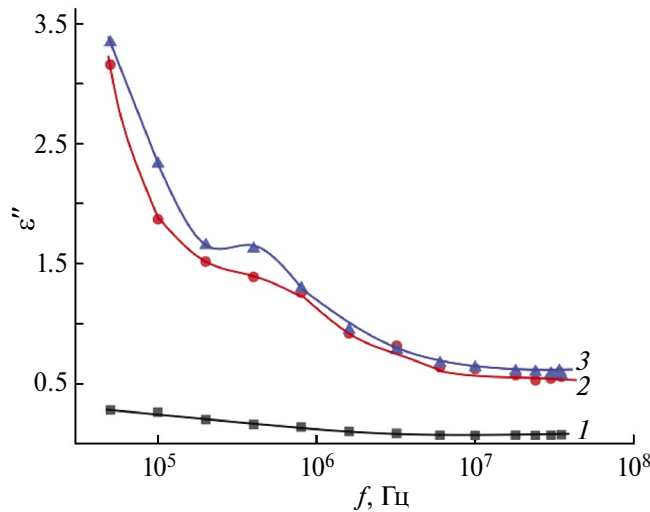


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой составляющей (ϵ'') комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) ($T = 300$ К).

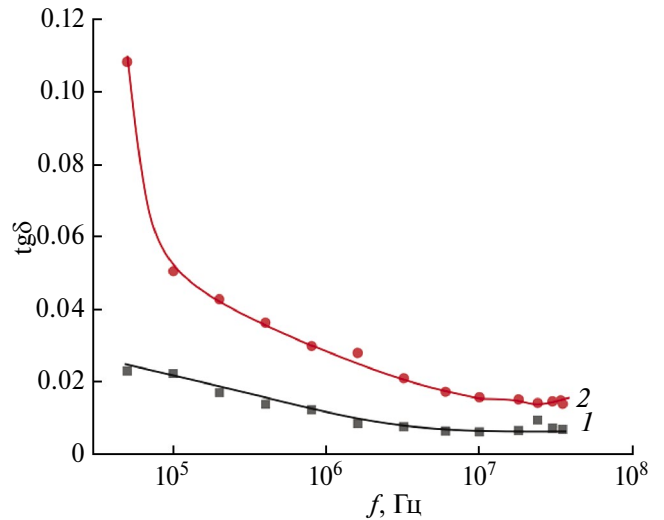


Рис. 5. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в монокристаллах $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ от частоты при $x = 0$ (1), 0.4 (2) ($T = 300$ К).

нокристалле TlInS_2 (кривая 1) и твердом растворе $(\text{TlInS}_2)_{0.6}(\text{TlGaSe}_2)_{0.4}$ (кривая 2). Зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ с $x = 0.1$ и 0.2 располагались между кривыми 1 и 2. Во всех случаях кривые $\text{tg}\delta(f)$ носили спадающий характер с увеличением частоты, что сви-

детельствует о потерях сквозной проводимости [20] в кристаллах $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$. С увеличением концентрации TlGaSe_2 диэлектрические потери в кристаллах $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ возрастали.

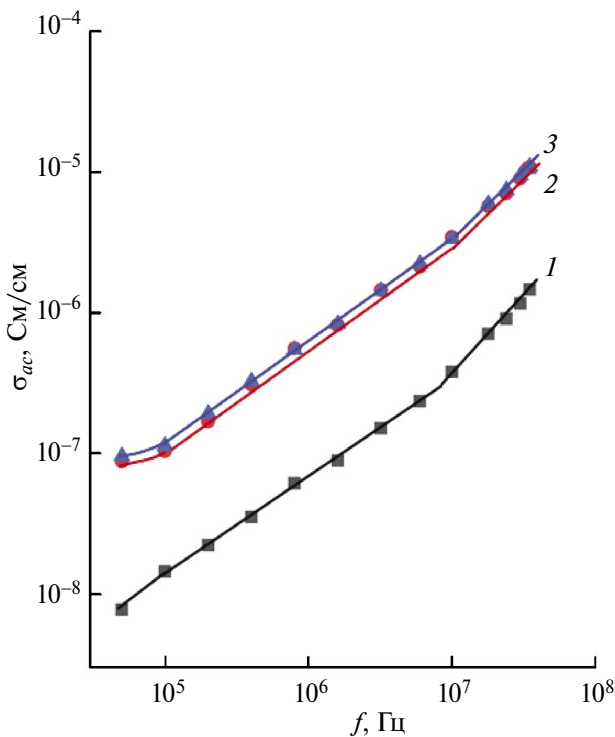


Рис. 6. Проводимость на переменном токе (σ_{ac} -проводимость) монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.4 (3) ($T = 300$ К).

На рис. 6 приведены частотные зависимости проводимости на переменном токе (σ_{ac} -проводимость) монокристаллов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$. Для монокристалла TlInS_2 зависимость $\sigma_{ac}(f)$ состояла из длинного участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ вплоть до частоты $f = 10^7$ Гц, сменяющегося суперлинейной областью при дальнейшем увеличении частоты до $f = 3.5 \times 10^7$ Гц. В твердых растворах $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ проводимость вначале слабо зависела от частоты. Начиная с $f = 10^5$ Гц и вплоть до 10^7 Гц зависимость $\sigma_{ac}(f)$ описывалась закономерностью $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, переходящей затем в суперлинейный участок. Значения σ_{ac} -проводимости твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ мало отличались друг от друга, но почти на порядок превышали σ_{ac} монокристаллов TlInS_2 .

Вид экспериментальной зависимости $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ для твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaSe}_2)_x$ свидетельствует о прыжковом переносе заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть состояния, локализованные как вблизи краев разрешенных зон, так и вблизи уровня Ферми [21]. В силу того, что в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ отражает прыжковый механизм переноса в окрестности уровня Ферми [18,22]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, N_F – плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, $a = 1/\alpha$ – радиус локализации, α – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$, v_{ph} – фононная частота.

Согласно формуле (1), ac -проводимость зависит от частоты как $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$. Используемый нами диапазон частот соответствует условию $f \ll v_{ph}$. При этом условии величина σ_{ac} приблизительно пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми: N_F для монокристаллов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ были близки и составляли $N_F = 1.6 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$. Полученное значение N_F в $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ было больше, чем в $TlInS_2$ ($5.8 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$), а также на порядок превышало значение в твердых растворах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ на основе $TlGaSe_2$ [18]. При вычислениях N_F для радиуса локализации в кристаллах $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ взято значение $a = 14 \text{ \AA}$, а $v_{ph} = 10^{12} \text{ Гц}$ по аналогии с монокристаллом $TlInS_2$ [5].

Теория прыжковой проводимости на переменном токе позволяет определить среднее расстояние прыжков (R) носителей заряда между локализованными состояниями по следующей формуле [21]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

Полученные по формуле (2) значения R для кристаллов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ составляли $R = 86 \text{ \AA}$, что примерно в 6 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных кристаллах.

Из формулы

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определено среднее время прыжков носителей заряда в кристаллах $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$, которое составило $\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ с}$.

Формула [21]

$$\Delta E = 3/(2\pi R^3 \cdot N_F) \quad (4)$$

позволила оценить энергетический разброс локализованных в окрестности уровня Ферми состояний: $\Delta E = 47 \text{ мэВ}$.

На рис. 7 показаны концентрационные зависимости ac -проводимости твердых растворов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ различных составов как со стороны $TlInS_2$, так и со стороны $TlGaSe_2$ при $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$. Видно, что все составы твердых растворов имеют мало различающиеся значения ac -проводимости. При этом в твердых растворах $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ на основе $TlInS_2$ с увеличением x ac -проводимость увеличивалась примерно на порядок. На рис.7 данные по составам со стороны $TlGaSe_2$ – это результаты нашей предыдущей работы [18]. В $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ на основе $TlGaSe_2$ увеличение концентрации $TlInS_2$ приводило к уменьшению на порядок значения σ_{ac} . Это связано с тем, что проводимость монокристаллов $TlInS_2$ примерно на два порядка ниже, чем проводимость $TlGaSe_2$, поэтому добавление $TlGaSe_2$ в $TlInS_2$ увеличивает проводимость полученных твердых растворов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$. Соответственно, добавление $TlInS_2$ в $TlGaSe_2$ уменьшает проводимость.

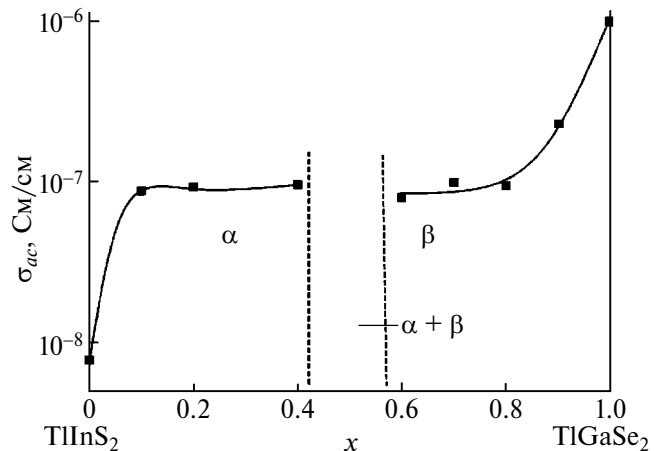


Рис. 7. Зависимость ac -проводимости твердых растворов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ от состава при $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и выращены полупроводниковые монокристаллы исходных тройных соединений и твердых растворов $(TlInS_2)_{1-x}(TlGaSe_2)_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0$) с пр. гр. $C_{2h}^6(C2/c)$ при $T = 298 \text{ К}$ и моноклинной структурой. Результаты измерений в диапазоне $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7 \text{ Гц}$ частотных зависимостей действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и проводимости на переменном токе (σ_{ac}) от состава кристаллов

(TlInS₂)_{1-x}(TiGaSe₂)_x показывают, что они изменяются закономерно. В изученных кристаллах имеют место потери на электропроводность.

Установлен прыжковый механизм переноса заряда по локализованным в окрестности уровня Ферми состояниям в образцах (TlInS₂)_{1-x}(TiGaSe₂)_x ($x = 0.1, 0.2, 0.4$). Рассчитанная плотность локализованных состояний (N_F) в твердых растворах на основе TlInS₂ ($N_F = 1.6 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$) выше, чем в TlInS₂ ($N_F = 5.8 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$) и TiGaSe₂ ($N_F = 7.5 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$). При этом средние значения времени ($\tau = 2 \times 10^{-7} \text{ с}$) и расстояния ($R = 86 \text{ \AA}$) прыжков, а также энергетический разброс локализованных состояний в окрестности уровня Ферми $\Delta E = 47 \text{ мэВ}$ в твердых растворах ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) по сравнению с TlInS₂ почти не претерпевали изменений. С увеличением концентрации TiGaSe₂ значения ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$ и σ_{ac} в твердых растворах увеличиваются, также увеличивается частотная дисперсия этих диэлектрических параметров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTF1/2017-21/05/l-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az_a 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плющ О. Б., Шелег А.У. Политипизм и фазовые переходы в кристаллах TlInS₂ и TiGaSe₂ // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 873-877. <https://doi.org/10.1134/1.171106>
2. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS₂, TiGaS₂ и TiGaSe₂ // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 11. С. 39-42.
3. Mustafaeva S.N. The Interlayer Energy Barrier in the Anisotropic TlB^{III}C₂^{VI} Monocrystals // Fizika. 2005. V. 11. № 1-2. P. 36-37.
4. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Температурная зависимость степени анизотропии проводимости слоистых монокристаллов TlB^{III}C₂^{VI} (B^{III} = In, Ga; C^{VI} = S, Se) // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 8. С. 26-29.
5. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Исмаилов А.А. Влияние γ -облучения на диэлектрические свойства и ас-проводимость монокристалла TlInS₂ // ФТТ. 2009. Т. 51. № 11. С. 2140-2143.
6. Korolik O.V., Kaabi S.A.D., Gulbinas K., Mazanik N.V., Drozdov N.A., Grivickas V. Band Edge Photoluminescence of Undoped and Doped TlInS₂ Layered Crystals // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 507-512. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.065>
7. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N., Lukichev V.F. Modeling of Structural Properties and Transport Phenomena in Doped Multicomponent 2D Semiconductors // Rus. Microelectron. 2024. V. 53. No 6. P. 519-542. <https://doi.org/10.1134/S106373972460081X>
8. Borovyi M., Gololobov Y.P., Isaieva K., Isaiev M. The Effect of X-Ray Irradiation on Conductivity of C and 2C Polytype TlInS₂ Ferroelectrics // Phys. Status Solidi B. 2021. V. 258. P. 2000556. <https://doi.org/10.1002/pssb.202000556>
9. Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Yuldashova I.I., Nuritdinov I., Umarov S.Kh. Study of the Influence of Electronic Radiation on the Surface, Structure and Raman Spectrum of a TlInS₂ Single Crystal // Phys. B: Condens. Matter. 2021. V. 613. P. 412879. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412879>
10. Мустафаева С.Н., Мамедбейли С.Д., Асадов М.М., Мамедбейли И.А., Ахмедли К.М. Релаксационные электронные процессы в монокристаллах TiGaSe₂ // ФТП. 1996. Т. 30. № 12. С. 2154-2158.
11. Мустафаева С.Н. Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов TiGaSe₂ при радиочастотах // Журн. радиоэлектроники. 2015. № 1. С. 1-11.
12. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Исмаилов А.А. Радиационные эффекты в монокристаллах TiGaSe₂ // Прикладная физика. 2012. № 3. С. 19-23.
13. Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф. Влияние γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов TiGaSe₂ при низких температурах // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1328-1331.
14. Li H., Wu X., Liu H., Zheng B., Zhang Q., Zhu X., Wei Z., Zhuang X., Zhou H., Tang W., Duan X., Pan A. Composition-Modulated Two-Dimensional Semiconductor Lateral Heterostructures via Layer-Selected Atomic Substitution // ACS Nano. 2017. V. 11. № 1. P. 961-967. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07580>
15. Рустамов П.Г., Абдулаева С.Г., Алиев О.М., Годжаев М.М., Наджафов А.И., Сеидов Ф.М. Взаимодействие тройных таллиевых халькогенидов галлия и индия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 3. С. 479-481.
16. Гусейнов Г.Д., Абдинбеков С.С., Годжаев М.М., Агамалиев Д.Г. Параметры элементарной ячейки твердых растворов (TiGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x // Изв.

- АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 1. С. 144-145.
17. Курбанов М.М., Годжаев М.М., Мамедов С.Д., Магеррамов А.Б., Мамедов Э.Г. Корреляция между тепловым расширением, изотермической сжимаемостью и фотопроводимостью в твердых растворах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ ($x = 0.1, 0.2$) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 884-886.
18. Мустафаева С.Н., Асадов С.М., Годжаев М.М., Магеррамов А.Б. Комплексная диэлектрическая проницаемость и проводимость твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ в переменных электрических полях // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1168-1174.
19. Мустафаева С.Н. Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74-79.
20. Пасынков В.В. Сорокин В.С. Материалы электронной техники. 6-е изд. СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2004. 368 с.
21. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
22. Pollak M. Frequency Dependence of Conductivity in Amorphous Solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519-542.
<https://doi.org/10.1080/14786437108216402>

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИНКЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2024 г. М. В. Папезжук^{1,*}, С. Н. Иванин¹, В. А. Волынкин¹,
П. П. Якупов², Л. В. Васильева¹

¹Кубанский государственный университет,
Россия, 350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9

*e-mail: marina-marina322@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2023 г.

После доработки 20.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

В работе получены гидроксиапатит (ГА) и цинкзамещенный (ZnГА) гидроксиапатит методом осаждения из раствора. Значения кристаллографических параметров для ZnГА (a , $b = 9.41766 \text{ \AA}$, $c = 6.88048 \text{ \AA}$) по отношению к кристаллографическим параметрам ГА (a , $b = 9.41866 \text{ \AA}$, $c = 6.88158 \text{ \AA}$) уменьшаются примерно на 0.001 \AA . Изменение кристаллографических параметров исследованного ZnГА подтверждает частичное замещение ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} в кристаллической решетке ГА. По ИК-спектрам определено наличие функциональных групп (OH^- , PO_4^{3-}) в составе ГА. По данным растровой электронной микроскопии, размер частиц порошка ZnГА, полученного методом осаждения с последующей термообработкой при 900°C , составляет $200\text{--}400 \text{ нм}$. Методом энергодисперсионного микроанализа определены соотношения Ca/P и $(\text{Ca}+\text{Zn})/\text{P}$ для ГА и ZnГА, равные 1.68 и 1.66 соответственно. В среде физиологического раствора увеличение растворимости ZnГА в 2 раза по отношению к ГА указывает на перспективу хорошей резорбции в организме. Исследование образцов в виде дисков в растворе SBF показало, что на поверхности происходит активное формирование нового кальций-фосфатного слоя за счет химической адсорбции ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- из раствора. Состав ZnГА показал активность как к грамположительным: *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, так и к грамотрицательным микроорганизмам: *Escherichia coli*, *Acinetobacter calcoaceticus*.

Ключевые слова: гидроксиапатит, ионное замещение, рентгенофазовый анализ, бактерицидная активность, раствор SBF

DOI: 10.31857/S0002337X24040084, **EDN:** MZOYKK

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) благодаря структурному сходству с минеральным компонентом кости является биоактивным материалом и рассматривается как подходящий для использования в имплантологии [1–5]. ГА является превалирующим неорганическим компонентом костной ткани и эмали зубов человека (60–70% в костной ткани). Он обладает высокой биосовместимостью, отсутствием иммуногенности, канцерогенности и медленным разрушением [6–8]. Кроме того, ГА способен к стимуляции костеобразования [9].

После имплантации в организм материала на основе как биогенного, так и синтезированного ГА могут возникнуть воспалительные

процессы, вызванные грамположительными бактериями *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) [10]. Поскольку сам ГА не обладает обеззараживающими свойствами, целесообразно его применение с бактерицидными агентами. Так как использование антибиотиков не всегда оправдано, в последние годы внимание исследователей привлекают неорганические антимикробные агенты из-за их стабильности и безопасности [11]. По большей части это неорганические антимикробные агенты [12] — ионы меди [13], серебра [14,15] и цинка [16, 17], которые способны замещать ионы кальция в кристаллической решетке. Замещающие ионы могут провоцировать изменения параметров кристаллической решетки, симметрии кристаллов, морфологии, растворимости, биологических характеристик [18, 19]. Введение в состав ГА катионов металлов придает

керамическим материалам бактерицидные свойства и улучшает пролиферацию остеобластов [9, 20, 21].

Ион Zn^{2+} в отличие от вышеперечисленных ионов является важным компонентом, способствующим метаболической активности в организме человека и поддерживающим здоровье костей. Деление клеток, рост клеток и заживление ран являются важными функциями Zn^{2+} . Большинство исследований [22, 23], проведенных с цинксодержащими ГА, указывают на концентрацию цинка в диапазоне от 0.1 до 4%. Наилучшие результаты биосовместимости и остеокондукции достигаются при концентрации Zn^{2+} ~1–2% [24]. При более высоких концентрациях Zn^{2+} (свыше 2%) в ZnГА эффективность в отношении бактерий эмали (*S. mutans*, *Lactobacillaceae* и *Streptococcus sobrinus*) сохраняется, в то время как биосовместимость нарушается.

Цель работы – проведение комплексного химического исследования ГА $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и ZnГА $Ca_{9,9}Zn_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$ с целью установления структуры, а также изучение растворимости образцов в физиологическом растворе, способности формирования кальций-фосфатного слоя на их поверхности в модельной среде биологической жидкости и антибактериальной активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ («х.ч.», ГОСТ 4142-77), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («х.ч.», ГОСТ 5106-77), NaCl («ч.д.а.», ГОСТ 4233-77), стандарт-титр Трилон Б (0.1 Н, ТУ 2642-002-62931140-2014), NaCl («х.ч.» ГОСТ 4233), HCl («х.ч.», 1 моль/л, ГОСТ 3118), $CaCl_2$ («х.ч.», ТУ 6-09-4711-81), Na_2SO_4 («х.ч.», ГОСТ 4166), трис(гидроксиметил)аминометан (ТРИС) $(HOCH_2)_3CNH_2$ («х.ч.», ТУ 6-09-4292-76) – «ЛенРеактив» (Санкт-Петербург, Россия), $(NH_4)_2HPO_4$ («ч.д.а.», ГОСТ 3772-74), NH_4OH 25% («ос.ч.», $NaHCO_3$ («х.ч.», ГОСТ 4201), KCl («х.ч.», ГОСТ 4234), $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ («ч.д.а.» ГОСТ 2493), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.» ГОСТ 4209), – «Ареолаб» (Москва, Россия), Эриохром черный Т («ч.д.а.», ТУ 6-09-1760-87).

Рентгенофазовый анализ для определения фазового состава образцов ГА и ZnГА проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 X-RAY Diffractometer. Образцы исследовались в диапазоне углов 2θ от 20° до 60° с шагом сканирования 0.01° и временем экспозиции 2 с на CuK_α -излучении, измерения проводились при комнатной температуре. Функция разрешения рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 определялась в специальном дифракционном эксперименте на порошке Si (стандарт-

ный эталонный порошок Silicon powder, 99%, 325 mesh фирмы Shimadzu Corporation). Оценка размера и микронапряжений исследуемых порошков ГА осуществлялась по методу Вильямсона-Холла, в соответствии с которым FWHM зависит от θ согласно уравнению

$$FWHM \cdot \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin \theta, \quad (1)$$

где FWHM – ширина на полувысоте интегральных пиков, рад; $\lambda = 1.5406$ – длина волны CuK_α -излучения, Å; D – искомый размер ОКР, нм; ε – безразмерное значение микронапряжения; θ – брэгговский угол, рад.

Функциональные группы, присутствующие в образце ZnГА, определяли с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) с использованием спектрофотометра VERTEX 70 (BRUKER, Германия) в среднем инфракрасном диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

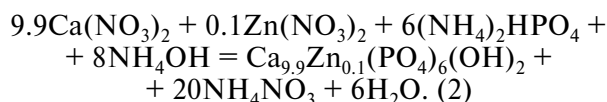
Анализ морфологии поверхности порошков и дисков ГА и ZnГА проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения JEOL JSM-7500F (Япония). Содержание элементов в образцах ГА и ZnГА определяли с использованием энергодисперсионной приставки Inca X-sight. Для проведения энергодисперсионного анализа синтезированные образцы прессовали в виде дисков под давлением 500 МПа.

Растворимость порошков ZnГА и ГА была оценена по суммарному содержанию ионов Ca^{2+} в физиологическом растворе ($\omega(NaCl) = 0.9\%$), в котором выдерживался образец при 20 ± 1 и $37 \pm 1^\circ C$ в течение 7 суток. Объем раствора и массы образцов определяли согласно рекомендациям ГОСТ ISO 10993-5-2023. Содержание Ca^{2+} в растворе определено методом трилонометрического титрования в присутствии эриохрома черного Т с аммиачным буфером, pH 9–10. Для отбора проб использовали шприцевой мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм.

Биологическую активность ГА оценивали по формированию кальций-фосфатного слоя (КФС) на поверхности образцов ГА в модельном SBF-растворе (SBF – Simulated Body Fluid), имитирующем плазму крови человека, по методике, предложенной Кокубо [25]. Исходный состав реагентов для SBF соответствует работе [26]. Каждый образец помещали в стерильную закрывающуюся пластиковую пробирку с раствором и выдерживали в термостате при $37 \pm 1^\circ C$ в течение 28 суток с ежедневным обновлением раствора.

Анализ антибактериальной активности порошков ГА проводили методом серийных разведений (ГОСТ Р ИСО 20776-1 – 2022). Для анализа образцов были выбраны 4 штамма микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*. Определение чувствительности бактерий к антимикробному воздействию образцов проводили в планшетах для иммуноферментного анализа на 96 лунок. В лунки вносился питательный мясо-пептонный бульон + 0.2 % глюкозы. Последовательным разбавлением формировался градиент концентраций исследуемых образцов. Опыт проводился в трех повторениях. Для посева из суточных бактериальных культур готовили бактериальные взвеси в 0.15 М NaCl с мутностью 1 по Мак-Фарланду ($\approx 3.0 \times 10^8$ КОЕ). Полученными взвесями контаминировались лунки с образцами и контрольными лунками. Инкубацию проводили при температуре 37°C в течение 24 ч.

Синтез ГА и ZnГА. Для получения образцов ГА готовили стехиометрически необходимое количество нитрата кальция(II) из расчета, что концентрация ионов кальция составляет 0.5 моль/л. В случае ZnГА готовили раствор, содержащий суммарно 0.5 моль/л нитратов кальция(II) и цинка(II). Затем при интенсивном перемешивании в обоих случаях прибавляли раствор гидрофосфата аммония с концентрацией 0.3 моль/л, после чего pH доводили до 10 концентрированным раствором аммиака ($\rho = 0.91$ г/мл). Процесс получения ZnГА приведен ниже:



Полученный осадок вместе с раствором подвергли обработке ультразвуком (UL TRANSONIC CLEANER TC-50, частота 40кГц, мощность 60 Вт) в течение 30 мин. Осадок отстаивали 48 ч, после чего его отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали горячей (60°C) водой на фильтре, высушивали 2 ч при 100°C, а затем в течение 1 ч при 250°C. После сушки образец отжигали в муфельной печи при 900°C в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания механизма замещения ионов Ca^{2+} на Zn^{2+} необходимо рассмотреть структуру ГА [27]. Известны две кристаллические формы ГА: моноклинная в пр. гр. $P2_1/b$ и гексагональная в пр. гр. $P6_3/m$ (рис. 1а). Гексагональная фаза встречается чаще, поскольку моноклинная форма легко дестабилизируется присутствием примесей и посторонних веществ [28]. Гекса-

гональная структура содержит два положения Ca1 и Ca2 и фосфатные ионы, пересеченные параллельными каналами, заполненными ионами OH^- . На рис. 1б, 1в можно увидеть, что Ca2 расположены в шахматном порядке треугольной формы, тогда как Ca1 расположены в столбцах параллельно OH^- -каналам [27, 29, 30]. Длины связей составляют: Ca1–P – 3.2 Å, Ca2–P – 3.0 Å, Ca1–H – 5.4 Å, Ca2–H – 2.8 Å.

На рис. 2 приведены данные рентгенофазового анализа синтезированных образцов ГА (а) и ZnГА (б) в диапазоне $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Полученные образцы демонстрируют хорошо разрешенные дифракционные картины, соответствующие фазе ГА в гексагональной форме. Для уточнения параметров кристаллической решетки и влияния ионов Zn^{2+} на структуру ГА был проведен анализ образцов по методу Ритвельда. Это проверенный метод, обычно используемый для анализа кристаллической структуры [31, 32]. Уточнение выполнено на основании cif-файла ГА с гексагональной кристаллической решеткой и пр. гр. $P6_3/m$, полученного авторами [33]. Фон, масштаб, форма линии профиля, параметры кристаллической решетки уточнялись постепенно до получения наименьшего значения параметра соответствия (Goodness of Fit – GOF).

Оценка размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и микронапряжений исследуемых порошков ГА и ZnГА осуществлялась по методу Вильямсона–Холла [34, 35] (рис. 3).

Определенные значения кристаллографических параметров, размер кристаллитов, величина микронапряжений и параметра соответствия (Goodness of Fit) приведены в табл. 1.

Искажения параметров элементарной ячейки в образце ZnГА вызваны встраиванием модифицирующего иона в кристаллическую решетку ГА. Это явление связано с меньшим значением ионного радиуса цинка (0.74 Å) по отношению к кальцию (0.99 Å) [36]. Изменение параметров элементарной ячейки ГА в образце ZnГА на 0.001 Å является доказательством вхождения ионов Zn^{2+} в кристаллическую решетку ГА, что согласуется с данными [37–39].

На основании данных [2, 40, 41] для синтезированного образца ZnГА определены основные характеристические частоты колебаний групп PO_4^{3-} и OH^- . ИК-спектры образцов ГА и ZnГА приведены на рис. 4.

Полосы поглощения в ИК-спектрах соединений совпадают. Полосы поглощения функциональных групп ГА и ZnГА приведены в табл. 2.

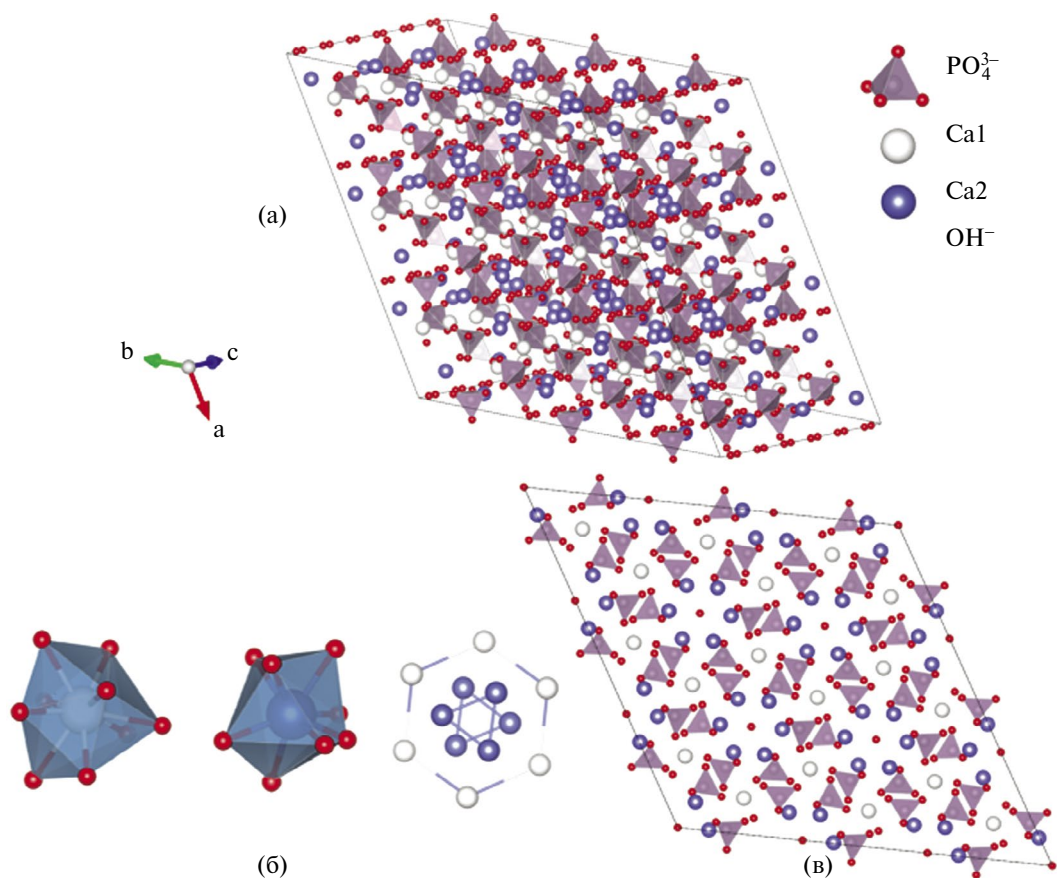


Рис. 1. Решетка ГА с узлами Са (а), координационные полиэдры (б), вид структуры ГА по оси *c* (в), полученные с помощью программы VESTA 3.

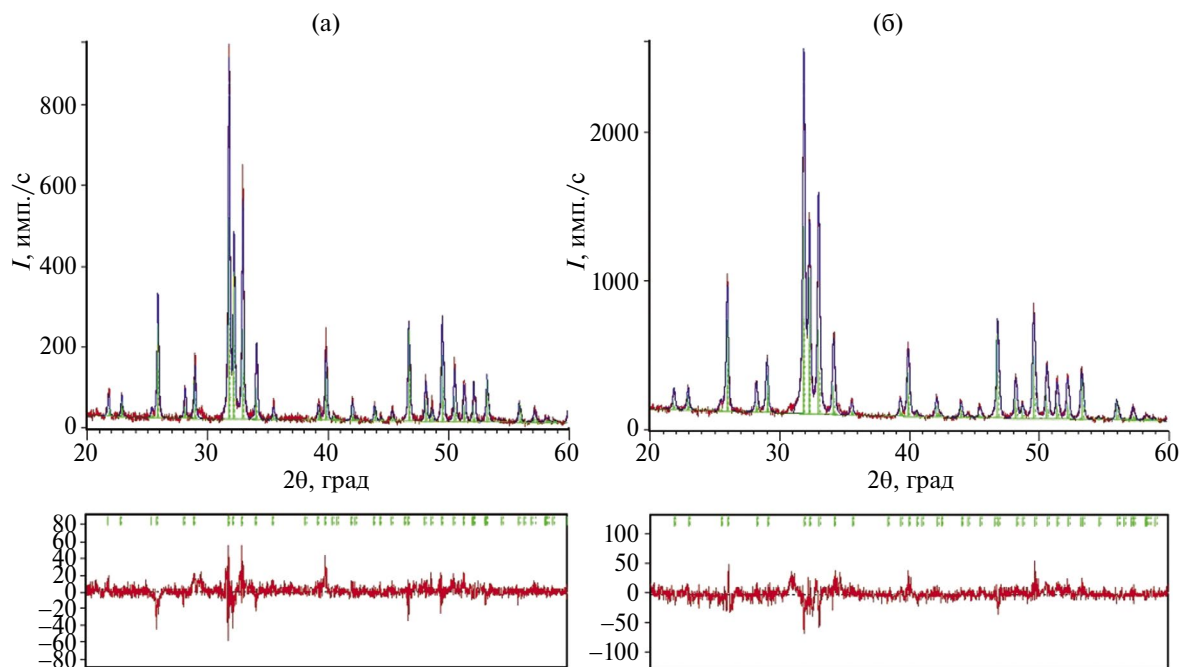


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов ГА (а) и ZnГА (б) и аппроксимация методом Ритвельда: экспериментальные данные представлены красной сплошной линией, расчетный профиль – синяя сплошная линия, кривая разницы (экспериментальная минус рассчитанная) – сплошная красная линия .

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки, размеры кристаллитов, величины микронапряжений и параметра соответствия (GOF)

Образец	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$D, \text{ нм}$	$\varepsilon \times 10^4$	GOF
ГА	9.4187 ± 0.0006	6.8816 ± 0.0005	85	1.25	1.69
ZnГА	9.4177 ± 0.0006	6.8805 ± 0.0005	55	1.75	1.71

Таблица 2. Полосы поглощения функциональных групп ГА и ZnГА в ИК-спектрах

Функциональная группа	Полоса поглощения, см^{-1}	Литературные данные
ОН ⁻ структурная	3572, 631	[42]
PO ₄ ³⁻ изгиба ν^4	600	[19, 43]
PO ₄ ³⁻ изгиба ν^2	474	[44]
PO ₄ ³⁻ растяжения ν^1	962	[45]
PO ₄ ³⁻ изгиба ν^3	1024, 1087	[46, 47]

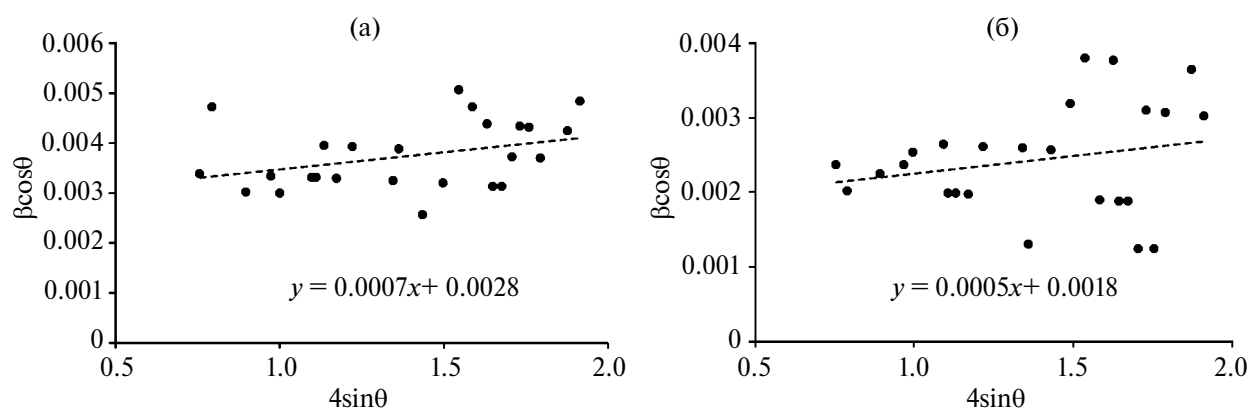


Рис. 3. Зависимости уширения пиков (β) порошков ГА (а) и ZnГА (б) от угла отражения (θ) (ур-е 1), представленные в линеаризованных координатах в соответствии с методом Вильямсона – Холла.

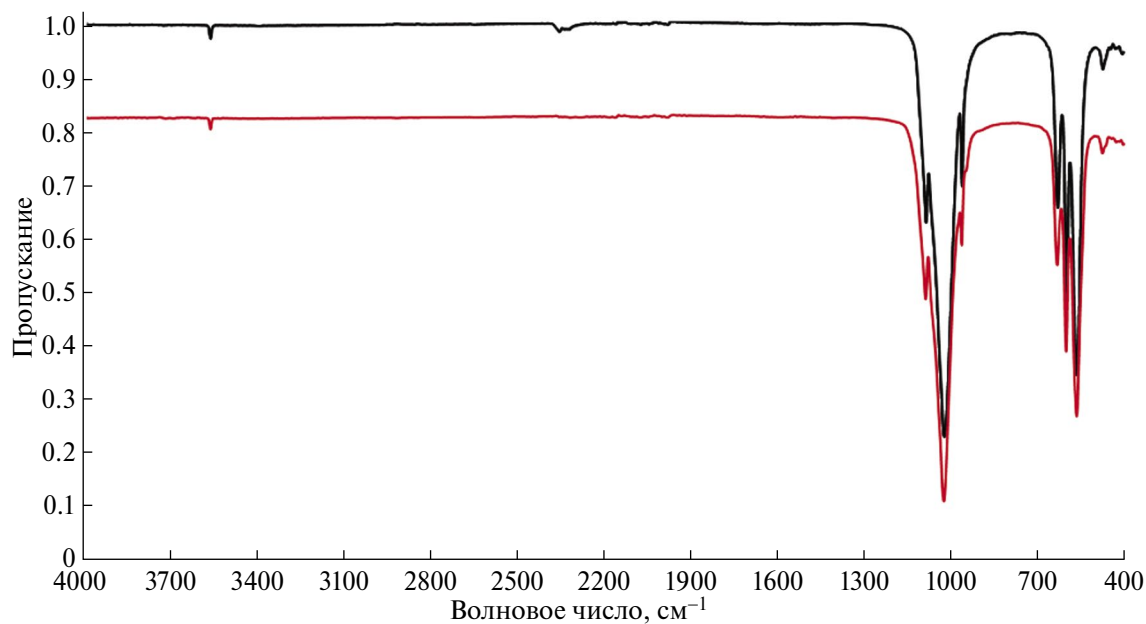


Рис. 4. ИК-спектры образцов ГА (красная линия), ZnГА (черная линия).

Растровая электронная микроскопия использовалась для оценки структуры, размеров частиц и изучения морфологии поверхности образцов на основе ГА и ZnГА в форме дисков. Микроструктура была исследована в режиме детектирования вторичных электронов. Преимущество использования режима регистрации вторичных электронов заключается в возможности исследования морфологии поверхности с зависимостью контрастности от рельефа [48].

На рис. 5а и 5б приведены микрофотографии ГА при увеличении в 2500 и 10000 раз соответственно. Синтезированный образец представляет собой агломераты микрометрового размера, состоящие из более мелких частиц размером 300–500 нм. Анализируя структуру образца ZnГА при увеличении в 2500 и 10000 раз (рис. 5в, 5г), можно сделать вывод, что агломераты образца состоят из спеченных частиц сферической формы с размером 200–400 нм.

На рис. 6 представлены область сканирования 30×20 мкм (а), ЭДА-спектр образца ZnГА (б),

карты распределения элементов в образце ZnГА (в). Аналогичное исследование выполнено для ГА. Результаты энергодисперсионного микроанализа ZnГА приведены в табл. 3. По результатам ЭДА, для исследуемого образца ГА характерно наличие следующих элементов: Са, Р и О. В образце ZnГА присутствует сигнал Zn, который по отношению к пикам других элементов имеет низкую интенсивность, поскольку степень замещения кальция на цинк в ходе синтеза составляет порядка 1%. В результате анализа были рассчитаны соотношения Са/Р и (Са+Zn)/Р, равные 1.68 и 1.66 соответственно. Полученные кальций-фосфатные соотношения близки к значению в стехиометрическом ГА (1.67) [46, 49, 50].

Способность материала к резорбции можно определить с использованием величин растворимости. В табл. 4 приведены значения растворимости порошков ГА и ZnГА в физиологическом растворе при температурах 20 ± 1 и $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Растворимость ZnГА при комнатной температуре и 37°C выше растворимости незамещенного

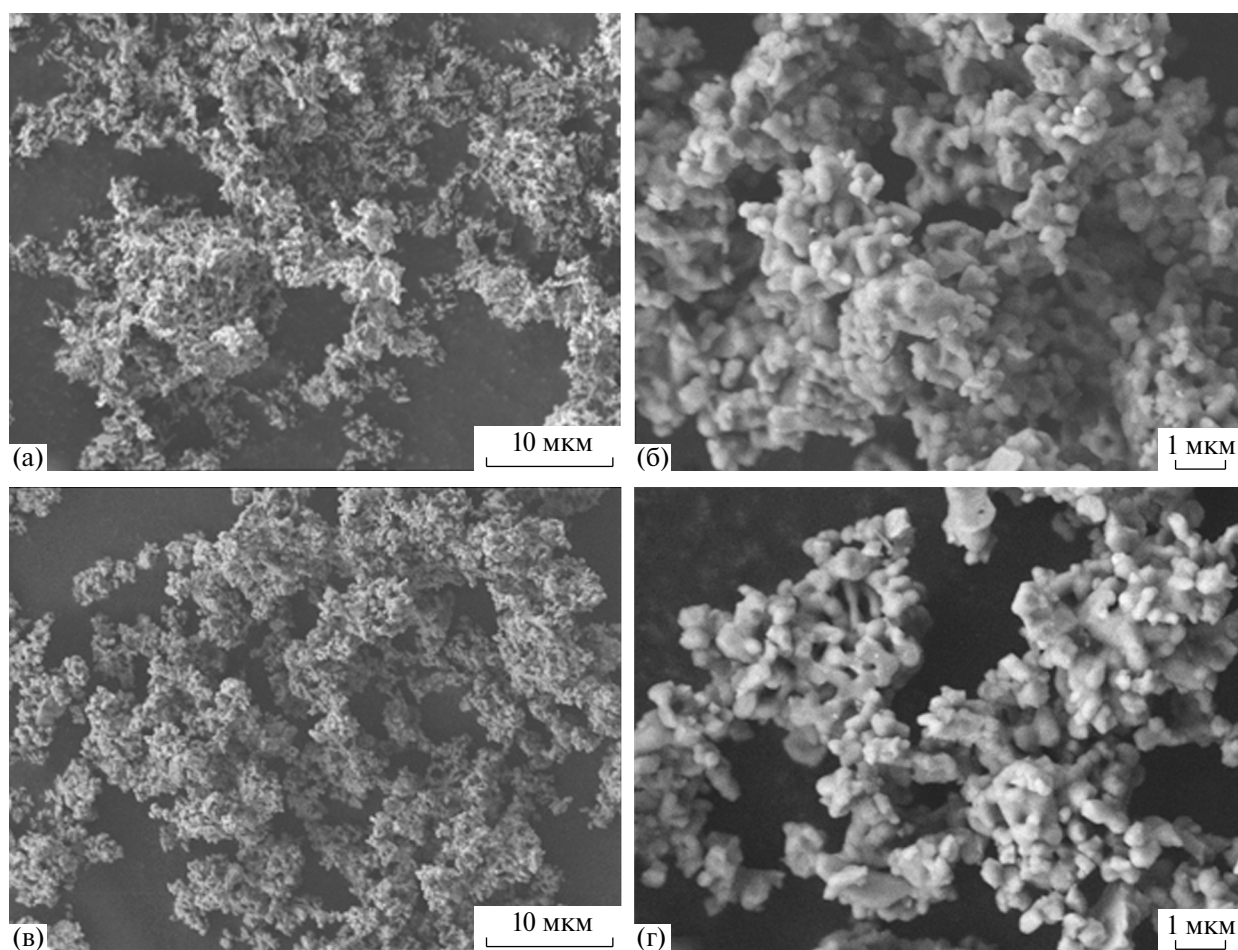


Рис. 5. Микрофотографии образцов ГА (а, б) и ZnГА (в, г) при разных увеличениях.

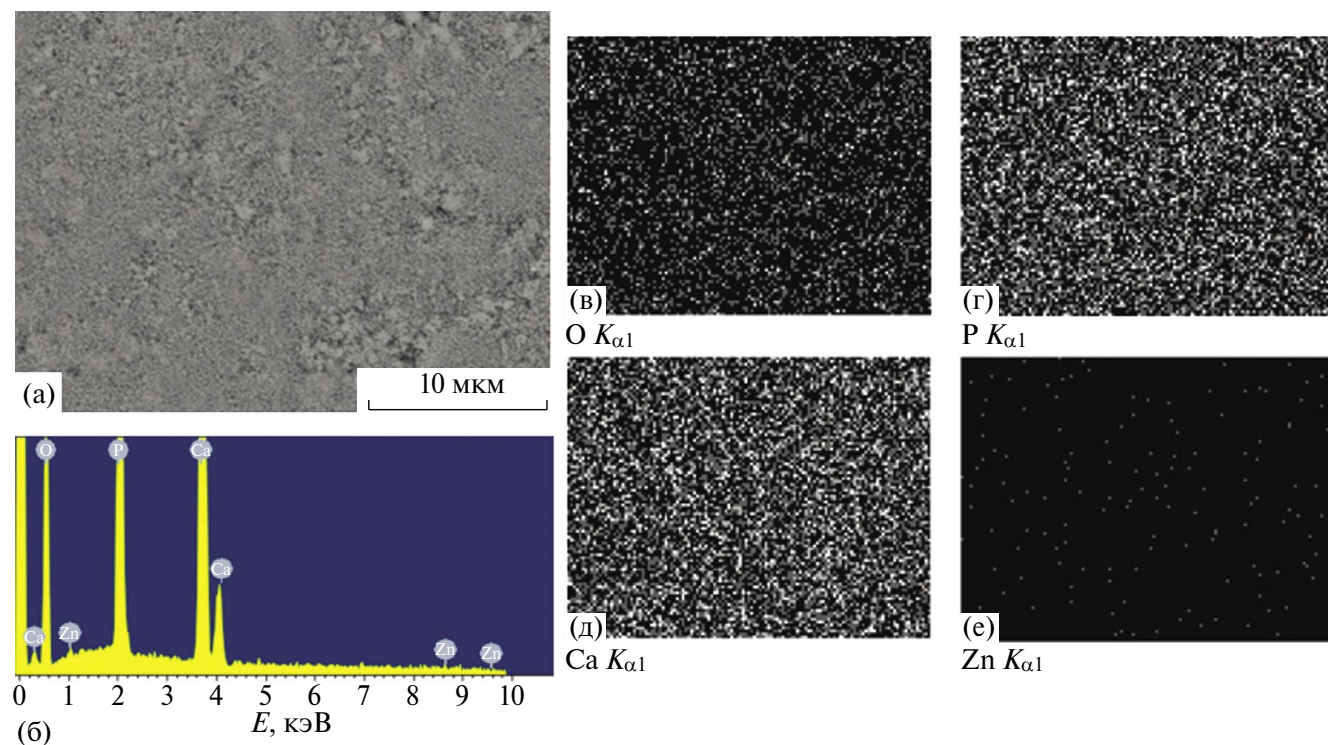


Рис. 6. Область сканирования образца (а), ЭДА-спектр образца ZnГА, карта распределения элементов в образце ZnГА (в–е).

Таблица 3. Элементный состав синтезированных образцов ГА

Элемент	С, ат.%	
	ГА	ZnГА
O	65.42	71.20
P	12.88	10.81
Ca	21.70	17.81
Zn	-	0.18
Ca/P	1.68	-
(Ca+Zn)/P	-	1.66

Таблица 4. Растворимость порошков ГА и ZnГА в физиологическом растворе при pH 7, ω (NaCl) = 0.9%

Образец	Концентрация ионов $\text{Ca}^{2+} \times 10^3$, моль/л	
	20°C	37°C
ГА	1	1.5
ZnГА	2	3

ГА в 2 раза. Увеличение растворимости связано с уменьшением размера кристаллитов на 35% (табл. 1), а также с микронапряжениями, возникающими при встраивании ионов Zn^{2+} в структуру ГА в модифицированном образце [51, 52]. В свою очередь увеличение растворимости ZnГА положительно повлияет на резорбируемость материалов на его основе [53].

Способность вещества связываться с костями нередко оценивается при изучении способности апатита образовываться на поверхности материала в моделируемом растворе SBF, содержащем концентрацию ионов, почти равную концентрации ионов плазмы крови человека. Скорость формирования КФС на поверхности таблеток ZnГА, ГА оценена по уменьшению суммарной концентрации ионов кальция и магния ($\Delta C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, моль/л) в растворе SBF. На основании измеренной суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе построены кинетические кривые ($\Delta C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, моль/л – τ , сут) их накопления на поверхностях подложек из раствора SBF (рис. 7). В ежедневно отбираемых пробах комплексометрическим титрованием определяли суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в связи с близкими значениями констант устойчивости комплексов кальция и магния с ЭДТА.

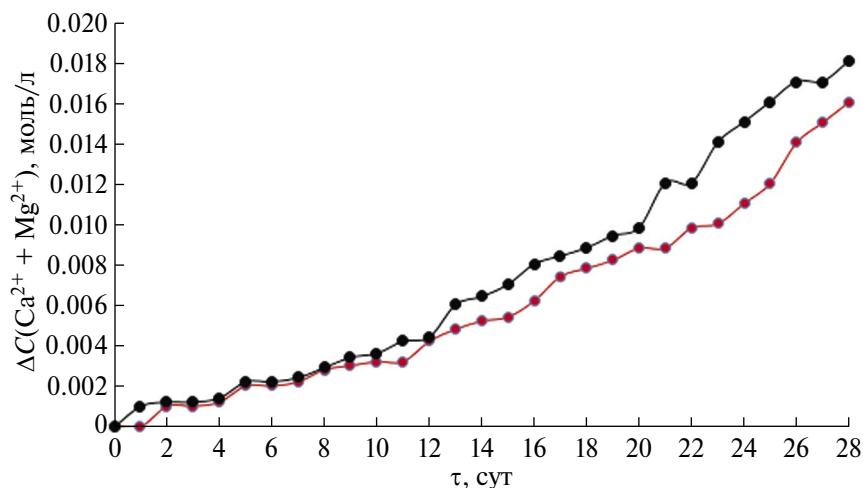


Рис. 7. Кривые накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности таблеток ГА (красная линия), ZnГА (черная линия) из раствора SBF.

Согласно данным [54–56], выдерживание образцов ГА в растворе SBF приводит к адсорбции ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- и образованию нового КФС.

Элементный состав и морфология поверхности дисков, выдержанных в растворе SBF, были оценены перед экспериментом (0 суток), на 14- и 28-е сутки. На рис. 8 можно увидеть, что после выдерживания образца ZnГА в растворе SBF на 14-е сутки происходит укрупнение частиц

вследствие образования апатитового слоя. Размер зерен составляет около 300–400 нм. К 28-м суткам наличие КФС становится явным, размер зерен фосфатов кальция на поверхностном слое составляет 400–600 нм. По истечении 14 суток в спектре ЭДА можно увидеть характерный пик Mg^{2+} , свидетельствующий о его сорбции из раствора.

Для анализа антибактериальной активности образцов были выбраны 4 штамма микроорганиз-

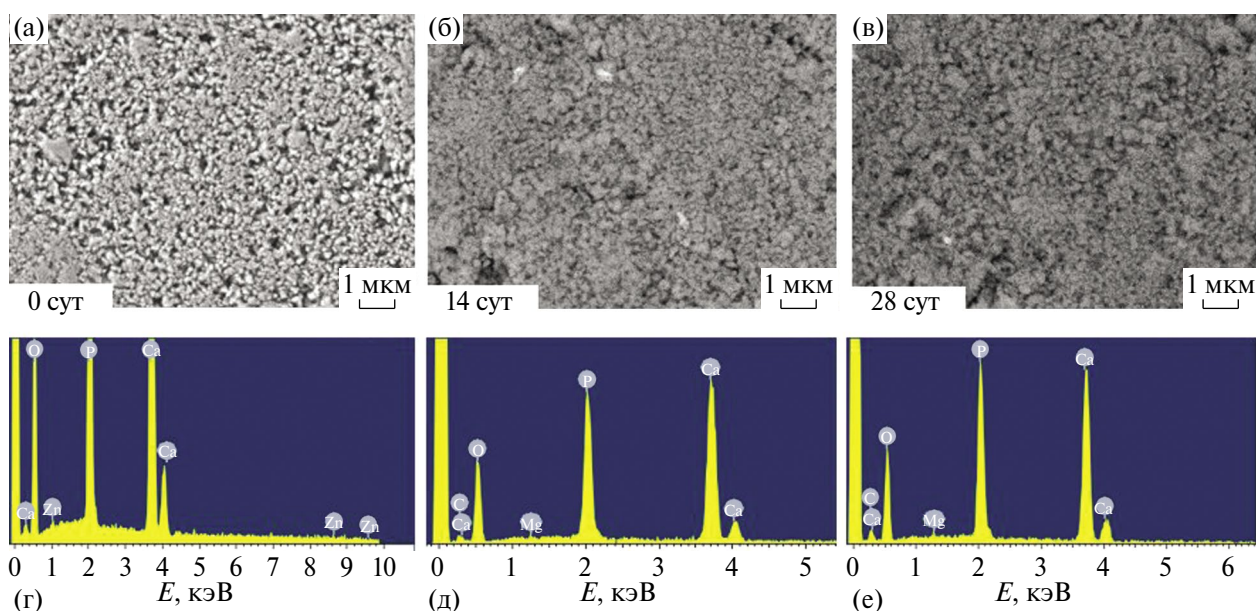


Рис. 8. Микрофотографии поверхности образца ZnГА при увеличении в 10000 раз (а–в), показывающие динамику роста КФС, и ЭДА-спектры (г–е) образца ZnГА, выдержанного в растворе SBF в течение 0, 14, 28 суток.

мов. Два штамма грамотрицательных: *Escherichia coli*, *Acinetobacter calcoaceticus* (клеточная стенка состоит из двух мембран и монослоя пептидогликана), два штамма грамположительных: *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus* (клеточная стенка состоит из одной мембраны и множественного слоя пептидогликана). Штаммы микроорганизмов выращивали на плотных питательных средах при 37°C в течение одних суток. Минимальная концентрация образца, которой достаточно для подавления жизнедеятельности бактерии (минимальная ингибирующая концентрация МИК), определялась по отсутствию прорастания бактерий в соответствующих лунках.

Используя метод разведений в бульоне (табл. 5), обнаружили, что образец ZnГА обладает слабыми антибактериальными свойствами [13, 57, 58]. Образец ГА активности не показал.

Образец ZnГА эффективен при концентрации 4000 мкг/мл к *Bacillus cereus*, *S. aureus*, *E. coli*. По отношению к *Ac. calcoaceticus* эффективность проявляется при концентрации 5000 мкг/мл.

Таблица 5. Значения МИК для различных штаммов

Образец	МИК, мкг/мл			
	<i>Bacillus cereus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>Ac. calcoaceticus</i>	<i>E. coli</i>
ZnГА	4000	4000	5000	4000
ГА	-	-	-	-

В статье [59] приводится близкое значение МИК препарата Цефтриаксон, которое равно 0.12 мг/мл по отношению к *E. coli* и от 4 до 64 мг/мл для *St. aureus*. Материал на основе ZnГА можно рассматривать как биоматериал, предназначенный для костной имплантации и обладающий локальным антибактериальным эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{9,9}\text{Zn}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Снижение параметров кристаллической решетки ZnГА относительно незамещенного образца ГА на 0.001 Å указывает на замещение ионов Zn^{2+} в кристаллической решетке ГА. Полученный порошок ZnГА имеет равномерное распределение элементов по поверхности, а соотношение (Ca+Zn)/P составило 1.66. ZnГА показал более высокие значения растворимости по сравнению с ГА в физиологическом растворе. При выдерживании ГА в растворе SBF происходит образование КФС

на поверхности. Исследование антибактериальной активности показали, что ГА не обладает антибактериальными свойствами, а ZnГА имеет слабую антибактериальную активность по отношению к грамотрицательным (*Escherichia coli*, *Acinetobacter calcoaceticus*) и к грамположительным микроорганизмам (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*), поэтому материал на основе ZnГА в перспективе может применяться как биоактивный с антибактериальными свойствами для костной имплантации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на оборудовании НОЦ ЦКП “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” и ИЛ УНПК “Аналит” ФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023-0006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Currey J. Biomaterials: Sacrificial Bonds Heal Bone // Nature. 2001. V. 414. P. 699–708. <https://doi.org/10.1038/414699a>
2. Bakan F., Laçin O., Sarac H. A Novel Low Temperature Sol–Gel Synthesis Process for Thermally Stable Nano Crystalline Hydroxyapatite // Powder Technol. 2013. V. 233. P. 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.030>
3. Chatakun P., Nunez-Toldra R., Diaz Lopez E.J., Gil-Recio, C., Martinez-Sarra E., Hernandez-Alfaro F., Ferres-Padro E., Giner-Tarrida L., Atari M. The Effect of Five Proteins on Stem Cells Used for Osteoblast Differentiation and Proliferation: A Current Review of the Literature // Cell Mol. Life Sci. 2014. V. 71. P. 113–142. <https://doi.org/10.1007/s00018-013-1326-0>
4. Папезжук М.В., Иванин С.Н., Якупов Р.П., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Гнеуш А.Н. Синтез микрокристаллического гидроксиапатита с полимерными органическими добавками и получение волокон на его основе методом электроформования // Журн. СФУ. Химия. 2024. Т. 17. № 1. С. 138–150.
5. Ковылин Р.С., Алейник Д.А., Федюшкин И.Л. Современные пористые полимерные имплантаты: изготовление, свойства и применение // Высокомолекулярные соединения (серия С). 2021. Т. 63. № 1. С. 33–53. <https://doi.org/10.31857/S2308114721010039>

6. Папежук М.В., Пилунова Е.М., Иванин С.Н., Якунов Р.П. Синтез микрокристаллического гидроксиапатита и получение волокон методом электроформования на его основе // Тр. КНИЦ РАН. Сер.: Технические науки. 2023. Т. 14. № 2. С. 192-196. <https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.2.036>
7. Писарева Е.В., Власов М.Ю., Волова Л.Т. Показатели обмена костной ткани кроликов при введении «Аллогенного гидроксиапатита» // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Т. 17. № 5(3). С. 908-912.
8. Романова Д.А., Писарева Е.В., Даниэль М.А., Власов М.Ю. Исследование безопасности применения аллогенного гидроксиапатита при моделировании глюкокортикоидной остеорезорбции в эксперименте на крысах // Остеопороз и остеопатии. 2020. Т. 23. № 2. С. 139-140.
9. Velasco Barraza R., Alvarez Suarez A.S., Villarreal Gomez L.J., Paz González J.A., Iglesias A.L., Vera Graziano R. Designing a Low-Cost Electrospinning Device for Practical Learning in a Bioengineering Biomaterials Course // Rev. Mex. Ing. Bioméd. 2016. V. 37. № 1. P. 7-16. <https://doi.org/10.17488/RMIB.37.1.1>
10. Thomas M., Puleo D. Infection, Inflammation, and Bone Regeneration: a Paradoxical Relationship // J. Dent. Res. 2011. V. 90. № 9. P. 1052-1061. <https://doi.org/10.1177/0022034510393967>
11. Korai H. Current Situation and Future of Inorganic Antimicrobial Agent // J. Inorg. Mater. Jpn. 1999. V. 6. P. 428-436. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800068>
12. Singh A., Dubey A.K. Various Biomaterials and Techniques for Improving Antibacterial Response // ACS Appl. Bio Mater. 2018. V. 1. P. 3-20. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00033>
13. Shanmugam S., Gopal B. Copper Substituted Hydroxyapatite and Fluorapatite: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 15655-15662. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.086>
14. Rameshbabu N., Sampathkumar T.S., Prabhakar T.G., Sastry V.S., Murty K.V. G.K., Prasad Rao K. Antibacterial Nanosized Silver Substituted Hydroxyapatite: Synthesis and Characterization // J. Biomed. Mater. Res. A. 2007. V. 80. № 3. P. 581-591. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30958>
15. Zhang Y., Huang X., Ding Q., Pang X. Antibacterial and Bioactivity of Silver Substituted Hydroxyapatite/TiO₂ Nanotube Composite Coatings on Titanium // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.027>
16. Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Комлев В.С., Медвецкий Л., Фолин А.С., Гурин А.Н. Цинк и серебросодержащие гидроксиапатиты: синтез и свойства // Докл. Академии наук. 2012. Т. 442. № 6. С. 780-783. <https://doi.org/10.1134/S0012500812020097>
17. Thian E. S., Konishi T., Kawanobe Y., Lim P.N., Choong C., Ho B., Aizawa M. Zinc-substituted Hydroxyapatite: a Biomaterial with Enhanced Bioactivity and Antibacterial Properties // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2013. V. 24. № 2. P. 437-445. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4817-x>
18. Shi D. Introduction to Biomaterials. World Scientific Publishing, 2006. 253 p.
19. Berzina-Cimdina L., Borodajenko N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy // Infrared Spectrosc. – Mater. Sci., Eng. Technol. 2012. V. 6. P. 124-148. <https://doi.org/10.5772/36942>
20. Yang L., Perez-Amodio S., Barrere-de Groot F.Y., Everts V., Avan Blitterswijk C., Habibovic P. The Effects of Inorganic Additives to Calcium Phosphate on in Vitro Behavior of Osteoblasts and Osteoclasts // Biomaterials. 2010. V. 31. № 11. P. 2976-2989. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.002>
21. Медков М.А., Грищенко Д.Н., Руднев В.С., Шулепин И.В., Череповский А.С., Пономаренко А.И., Дюйзен И.В. Особенности остеорепарации при использовании биоматериалов на основе гидроксиапатита и стронций-замещенного гидроксиапатита // Тихоокеанский медицинский журн. 2015. № 4. С. 48-52.
22. Samani S., Hossainipour S.M., Tamizifar M., Rezaie H.R. In Vitro Antibacterial Evaluation of Sol-gel-derived Zn-, Ag-, and (Zn+Ag)-doped Hydroxyapatite Coatings Against Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2013. V. 101. P. 222-230. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34322>
23. Anwar A., Akbar S., Sadiqa A., Kazmi M. Novel Continuous Flow Synthesis, Characterization and Antibacterial Studies of Nanoscale Zinc Substituted Hydroxyapatite Bioceramics // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 453. P. 16-22. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.07.041>
24. Chung R.-J., Hsieh M.-F., Huang K.-C., Perng L.-H., Chou F.-I., Chin T.-S. Anti-microbial Hydroxyapatite Particles Synthesized by a Sol-Gel Route // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2005. V. 33. P. 229-239. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-5618-1>
25. Ohtsuki C., Kushitani H., Kokubo T., Kotani S., Yamamuro T. Apatite Formation on the Surface of Ceravital-Type Glass-Ceramic in The Body // J. Biomed. Mater. Res. 1991. V. 25. P. 1363-1370. <https://doi.org/10.1002/jbm.820251105>
26. Kokubo T., Takadama H. How Useful is SBF in Predicting in vivo Bone Bioactivity // Biomaterials. 2006. V. 27. № 15. P. 2907-2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
27. Ressler A., Zuzic A., Ivanisevic I., Kamboj N., Ivankovic H. Ionic Substituted Hydroxyapatite for Bone Regeneration Applications: A Review // Open Ceram. 2021. V. 6. P. 100122. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100122>

28. *Boanini E., Gazzano M., Bigi A.* Ionic Substitutions in Calcium Phosphates Synthesized at Low Temperature // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. P. 1882–1894. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.041>.
29. *Makshakova O.N., Gafurov M.R., Goldberg M.A.* The Mutual Incorporation of Mg^{2+} and CO_3^{2-} into Hydroxyapatite: A DFT Study // *Materials.* 2022. V. 15. P. 9046. <https://doi.org/10.3390/ma15249046>
30. *Cipreste M.F., Peres A.M., Cotta A.A.C., Aragon F.H., Antunes A.M., Leal A.S., Macedo W.A.A., Sousa E.M.B.* Synthesis and Characterization of ^{159}Gd -Doped Hydroxyapatite Nanorods for Bioapplications as Theranostic Systems // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 181. P. 301e311. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.063>
31. *Guerra-Lopez J.R., Bianchi A.E., Ramos M.A., Ferraresi-Curotto V., Güida J.A., Echeverría G.A.* Novel Synthesis and Crystallographic Results of Zinc Substituted Hydroxyapatite with High Thermal Stability // *Phys. B: Condens. Matter.* 2024. V. 676. P. 415676. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415676>
32. *Papezhuk M.V., Ivanin S.N., Yakupov R.P., Buz'ko V.Y., Sukhno I.V., Gneush A.N., Petriev I.S.* Obtaining Polyvinylpyrrolidone Fibers Using the Electroforming Method with the Inclusion of Microcrystalline High-Temperature Phosphates // *Int. J. Mol. Sci.* 2024. V. 25. P. 2298. <https://doi.org/10.3390/ijms25042298>
33. *Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D.* Structural Variations in Natural F, OH, and Cl Apatites // *Am. Mineral.* 1989. V. 74. P. 870-876.
34. *Rabiei M., Palevicius A., Dashti A., Nasiri S., Monshi A., Doustmohammadi A., Vilkauskas A., Janusas G.* X-ray Diffraction Analysis and Williamson-Hall Method in Usdm Model for Estimating More Accurate Values of Stress-Strain of Unit Cell and Super Cells ($2 \times 2 \times 2$) Of Hydroxyapatite, Confirmed by Ultrasonic Pulse-Echo Test // *Materials.* 2021. V. 14. P. 2949. <https://doi.org/10.3390/ma14112949>
35. *Горячко А.И., Иванин С.Н., Бузько В.Ю.* Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 22. № 4. С. 446-452. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>
36. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V.32. P. 751-767.
37. *Shepherd D., Best S.M.* Production of Zinc Substituted Hydroxyapatite Using Various Precipitation Routes // *Biomed. Mater.* 2013. V. 8. P. 025003. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/8/2/025003>
38. *Thian E.S., Konishi T., Kawanobe Y., Lim P.N., Choong C., Ho B., Aizawa M.* Zinc-substituted Hydroxyapatite: A Biomaterial with Enhanced Bioactivity and Antibacterial Properties // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2013. V. 24. P. 437–445. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4817-x>
39. *Friederichs R.J., Chappell H.F., Shepherd D.V., Best S.M.* Synthesis, Characterization and Modelling of Zinc and Silicate Co-Substituted Hydroxyapatite // *J. R. Soc. Interface.* 2015. V. 12. № 108.P. 20150190. <https://doi.org/10.1098/rsif.2015.0190>
40. *Kannan S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Ferreira J.M.F.* Ionic Substitutions in Biphasic Hydroxyapatite and B-Tricalcium Phosphate Mixtures: Structural Analysis by Rietveld Refinement // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02117.x>
41. *Tazibt N., Kaci M., Dehouche N., Ragoubi M., Atanase L.I.* Effect of Filler Content on the Morphology and Physical Properties of Poly(Lactic Acid)-Hydroxyapatite // *Compos. Mater.* 2023. V. 16. P. 809. <https://doi.org/10.3390/ma16020809>
42. *Meejoo S., Maneeprakorn W., Winotai P.* Phase and Thermal Stability of Nanocrystalline Hydroxyapatite Prepared Via Microwave Heating // *Thermochim. Acta.* 2006. № 447. P. 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.04.013>
43. *Han J.-K., Song H.-Y., Saito F., Lee B.-T.* Synthesis of High Purity Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method // *Mater. Chem. Phys.* 2006. № 99. P. 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.10.017>
44. *Destainville A., Champion E., Bernache-Assollante D., Laborde E.* Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Apatite Tricalcium Phosphate // *Mater. Chem. Phys.* 2003. № 80. P. 269–277. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00466-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00466-2)
45. *Klee W.E., Engel G.* Infrared Spectra of the Phosphate Ions in Various Apatite // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 1837. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80590-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80590-5)
46. *Ma G., Liu X.Y.* Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic? // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 7. P. 2991–2994. <https://doi.org/10.1021/cg900156w>
47. *Голощанов Д.Л., Кашкаров В.М., Румянцева Н.А., Середин П.В., Ленишин А.С., Аганов Б.Л., Домашевская Е.П.* Получение нанокристаллического гидроксиапатита методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 427-441.
48. *Buzko V., Babushkin M., Ivanin S., Goryachko A., Petriev I.* Study of Electromagnetic Shielding Properties of Composites Based on Glass Fiber Metallized with Metal Films // *Coatings.* 2022. V. 12. № 8. P. 1173. <https://doi.org/10.3390/coatings12081173>

49. Павлова Т.В., Бавыкина Т.Ю. Сравнительная оценка минерального состава и ультрамикроструктуры тканей зуба в норме и при кариесе // Современные наукоемкие технологии. 2009. № 12. С. 15-18.
50. Liu D.-M., Troczynski T., Tseng W.J. Water-Based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 1721-1730. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00332-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00332-x)
51. LeGeros R.Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine // Monogr. Oral. Sci. 1991. V. 15. P. 1-201.
52. Nelson D.G.A. The Influence of Carbonate on the Atomic Structure and Reactivity of Hydroxyapatite // J. Dent. Res. 1981.V. 60. P. 1621-1630. <https://doi.org/10.1177/0022034581060003S1201>
53. Fulmer M.T., Ison I.C., Hankermayer C.R., Constantz B.R., Ross J. Measurements of the Solubilities and Dissolution Rates of Several Hydroxyapatites // Biomaterials. 2002. V. 23. № 3. P. 751-755. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00180-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00180-6)
54. Vargas-Becerril N., Patiño-Carachure C., Rodriguez-Lorenzo L., Téllez-Jurado L. Synthesis of Hybrid Compounds Apatite-alendronate by Reactive Milling and Effects on the Structure and Morphology of the Apatite Phase // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 4. P. 3921-3929. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.239>
55. N. Vargas-Becerril, D.A. Sánchez-Téllez, L. Zarazúa-Villalobos, D.M. González-García, M.A. Álvarez-Pérez, C. de León-Escobedo, L. Téllez-Jurado. Structure of Biomimetic Apatite Grown on Hydroxyapatite (HA) // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 28806-28813. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.044>
56. Kim H.-M., Himeno T., Kawashita M., Kokubo T., Nakamura T. The Mechanism of Biomineralization of Bone-like Apatite on Synthetic Hydroxyapatite: an in Vitro Assessment // J. R. Soc. Interface. 2004. V. 1. № 1. P. 17-22. <https://doi.org/10.1098/rsif.2004.0003>
57. Shu X., Liao J., Wang L., Shi Q., Xie X. Osteogenic, Angiogenic, and Antibacterial Bioactive Nanohydroxyapatite Co-Synthesized Using γ -Polyglutamic Acid and Copper // ACS Biomater. Sci Eng. 2020. V. 6. № 4. P. 1920-1930. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00096>
58. Хлебникова А.Н., Петрунин Д.Д. Цинк, его биологическая роль и применение в дерматологии // Вестник дерматологии и венерологии. 2013. Т. 6. С. 100-116.
59. Юсупов У.К. Минимальная ингибирующая концентрация и антибиопленочная активность эндофитного гриба *Penicillium roqueforti* 12ph, выделенного из растения *Peganum harmala* // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2022. Т. 2. № 92. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2022.92.2.13021>

УДК [546.681+546.289+546.24+546.15]:544:23

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$

© 2024 г. Д. О. Патрушев, А. М. Кутыин, А. Д. Плехович, К. В. Балужева, А. П. Вельмузов *, Е. А. Тюрина, И. И. Евдокимов, А. Е. Курганова

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, Россия, 603137 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49***e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 28.04.2024 г.

Принята к публикации 28.04.2024 г.

Получены образцы особо чистых стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ ($x = 0-6$ ат. %) с содержанием 31 примесного элемента не более 0.2 ppm. Установлено влияние йода на характеристические температуры, кристаллизационную устойчивость, термическое расширение и плотность стекол. Полученные результаты интерпретированы в рамках структурно-связевого подхода. Разработана методика обработки данных динамической дилатометрии для определения температурной зависимости теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Определена температурная зависимость ТКЛР стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ в интервале от 293 до 412 К.

Ключевые слова: дилатометрия, теллуридные стекла, плотность, дифференциальная сканирующая калориметрия, тепловой коэффициент линейного расширения

DOI: 10.31857/S0002337X24040097, **EDN:** MZKCTR

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла на основе теллуридов германия и галлия благодаря высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне и устойчивости к кристаллизации [1–4] являются перспективными материалами для вытяжки волоконно-оптических световодов. Такие световоды используются для изготовления сенсоров, с помощью которых проводят анализ жидких и газовых сред методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и других применений [5–8]. К настоящему времени наиболее широкий диапазон прозрачности среди халькогенидных стекол (2–35 мкм) и волоконных световодов (4–16 мкм) достигнут в системе на основе теллуридов германия с добавлением йодида серебра [8, 9]. В работе [10] продемонстрирована перспективность стекол системы Ga–Ge–Te–I для изготовления волоконно-оптических сенсоров, которые химически более устойчивы по сравнению с коммерчески выпускаемыми устройствами на основе твердых растворов галогенидов серебра [11].

При получении массивных образцов халькогенидных стекол, волоконных световодов и оптических устройств на их основе необходимо знание термических свойств для расчета полей напряжений и связанных с ними деформаций,

возникающих при различных температурных режимах эксплуатации [12]. Активное развитие аддитивных технологий с использованием халькогенидных стекол для создания компактных оптических элементов требует информации о тепловом расширении этих материалов [13, 14]. Для стекол на основе теллуридов германия и галлия такая информация имеется для единичных составов [15, 16].

Целью данной работы было исследование термических свойств стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ ($x = 0-6$ ат. %) и разработка методики обработки данных динамической дилатометрии для определения температурной зависимости теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Под термическими свойствами в работе подразумеваются характеристические температуры (стеклования, кристаллизации, плавления), рассчитанные на их основе критерии кристаллизационной устойчивости и ТКЛР. Для исследований получали особо чистые образцы стекол с целью минимизации влияния примесей на измеряемые свойства.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Математически строгое определение ТКЛР (α) по дилатометрической кривой (ДК), являющейся экспериментально найденной за-

висимостью длины образца от температуры $l(T)$, выражается формулой для измерений, обычно выполняемых при постоянном давлении

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

Значения α при использовании одной из простейших формул численного дифференцирования [17] равны

$$\alpha_i = \frac{1}{l_i} \left(\frac{l_i - l_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \right) \quad (2)$$

Массив полученных значений ДК приближенно переводится в $\alpha_i(T_i)$. В связи с ограниченной точностью и ошибками при дифференцировании таблично заданных функций [18] в справочниках экспериментальные ДК приводят в форме

$$l(T) = l_0(1 + \bar{\alpha}(T - T_0)), \quad (3)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{l(T_e) - l_0}{l_0(T_e - T_0)}, \quad (4)$$

которая оперирует средним значением $\bar{\alpha}$ по интервалу от начальной температуры T_0 до конечной T_e . Формула (4) как приближенное конечно-разностное представление α в относительно небольшом температурном участке лежит в основе интервального метода определения ТКЛР.

Точную локальную взаимосвязь α и l без ограничений на длину ДК обеспечивает формула

$$l(T) = l_0 \exp(\alpha (T - T_0)). \quad (3')$$

Выражая α из функции (3'), получаем формулу расчета значений ТКЛР

$$\alpha_i = \frac{\ln(l_i / l_0)}{T_i - T_0}, \quad i > 0 \quad (5)$$

по значениям l_i и T_i в каждой экспериментальной точке ДК.

Представленная ниже формула (5') – параметрически расширенная функциональная взаимосвязь α и l (5), дает возможность совместить расчет α_i по экспериментальной ДК с приборно-калибровочной процедурой, необходимой для определения температурной зависимости ТКЛР методом динамической дилатометрии:

$$\alpha_i = \gamma \frac{\ln(l_i / l_0)}{T_0((T_i / T_0)^n - 1)^m}. \quad (5')$$

Калибровочные параметры на полуэмпирическом уровне устраняют систематическую погрешность измерения ТКЛР в динамическом режиме, связанную прежде всего с отставанием температуры во времени, с некоторой неоднородностью распределения температур в образце и влиянием конструктивных характеристик и особенностей измерительной части самого кварцевого дилатометра. В число опорных калибровочных данных при определении параметров γ , n ; m включаются результаты измерения α , выполненные интервальным методом в статических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение стекол. Для синтеза стекол использовали германий марки 6N (ООО “Германий”, Россия), галлий марки 7N (АО “Гиредмет”, Россия), теллур марки 5N (Optoelectronic Materials Co., Ltd., Китай), йод 3N (ООО “Химреактив”, Россия). Йод дополнительно очищали многократной вакуумной сублимацией. Йодид германия(IV) синтезировали пропусканьем паров йода над германием с последующей многократной вакуумной дистилляцией. Трубки из кварцевого стекла для изготовления реакторов предварительно прокаливали при 980°C в течение 5 ч в потоке кислорода для удаления примеси ОН-групп [19]. Рассчитанное количество германия, галлия, теллура и йодида германия(IV) загружали в реактор и вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} Па. Для удаления примесей газов и воды, адсорбированных на поверхности исходных веществ, шихту сплавляли. Далее реактор запаивали и помещали в печь. Гомогенизирующее плавление шихты проводили при температуре 850°C в течение 5 ч в режиме перемешивающего качания печи. Стеклообразующий расплав закаливали в воду, отжиг полученного стекла проводили при температуре стеклования в течение 30 мин. Образцы имели форму цилиндров диаметром 7 и длиной до 100 мм.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Макросостав исследуемых стекол и содержание примесей в исходных веществах и полученных образцах были определены методом АЭС ИСП на спектрометре-полихроматоре iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, USA), обеспечивающем одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий на CID-детекторе. Подробное описание методики приведено в [20]. Неопределенность результатов анализа не превышала 0.1 ат. % для

макросостава и 15 % для содержания примесей ($P = 0.95$).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Изучение термических свойств полученных стекол осуществляли на синхронном анализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx. Измерения проводили в алюминиевых тиглях в диапазоне температур 300–650 К при скорости термосканирования 10 К/мин в потоке осушенного аргона с расходом 80 мл/мин. Неопределенность измерения характеристических температур, обусловленная методикой их нахождения, не превышала ± 2 К.

Измерение плотности. Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Ohaus PR124. В качестве иммерсионной жидкости была использована дистиллированная вода. Измерения проводились при температуре 297 К. Погрешность измерения плотности по данным пяти измерений составила ± 0.007 г/см³.

Дилатометрия. Измерения проводили с помощью кварцевого горизонтального dilatометра, состоящего из трубчатой резистивной печи, станции регистрации данных ИНТЕГРАФ-3410 (Россия, Нижний Новгород), микропроцессорных измерительных регуляторов МЕТАКОН-6305 (Россия, г. Нижний Новгород) и датчика линейных перемещений ЛИР-14 (Россия, Санкт-Петербург). Точность определения ТКЛР на данном оборудовании и по разработанной методике составила $\pm 0.17 \times 10^{-6}$ К⁻¹ ($P = 0.95$).

Подготовленные образцы стекол в форме цилиндров длиной 5.5–6.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями были исследованы на кварцевом горизонтальном dilatометре в интервале температур от 293 до 412 К со скоростью нагревания 0.5 К/мин на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Макросостав и содержание примесей. Результаты определения макросостава стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ методом АЭС ИСП представлены в табл. 1. Отклонения содержания элементов от заданного значения не превышали 0.1 ат. % для германия, 0.2 ат. % для галлия, 1.9 ат. % для теллура, 1.7 ат. % для йода. Систематически заниженное содержание йода в полученных образцах может быть обусловлено двумя основными причинами: частичным улетучиванием йодида германия(IV) при сплавлении шихты на стадии вакуумирования реактора; концентрированием йода в паровой фазе перед закалкой стеклообразующего расплава.

Результаты примесного анализа исходных особо чистых веществ и образца стекла $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$ приведены в табл. 2. Примесный

Таблица 1. Макросостав образцов стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ по результатам АЭС ИСП

Образец	Содержание элементов, ± 0.1 ат. % ($P = 0.95$)			
	Ga	Ge	Te	I
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$	15.1	10.0	74.9	<0.05
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{72}\text{I}_3$	14.9	9.9	72.6	2.6
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{71}\text{I}_4$	14.9	10.1	71.9	3.1
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}\text{I}_5$	14.8	10.1	71.4	3.8
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$	14.8	10.1	70.9	4.3

состав полученных стекол не различался в пределах погрешности анализа, поэтому приведены результаты для единственного образца. Содержание примесных элементов, типично определяемых методом АЭС ИСП в халькогенидных стеклах, не превышало 0.2 ppm(мас.). Это позволяет отнести полученные образцы к особо чистым материалам и исключить примесное влияние на исследуемые свойства.

Характеристические температуры стекол. На кривых ДСК нагревания (рис. 1) исследуемых образцов обнаружены интервалы стеклования (расстекловывания), пики кристаллизации и плавления. Из положения указанных сигналов определены температура стеклования T_g , начала (T_x) и максимума (T_c) кристаллизации, начала плавления (T_m). Из значений характеристических температур рассчитаны общепринятые критерии кристаллизационной устойчивости [21]:

$$\Delta T = T_x - T_g; \quad (6)$$

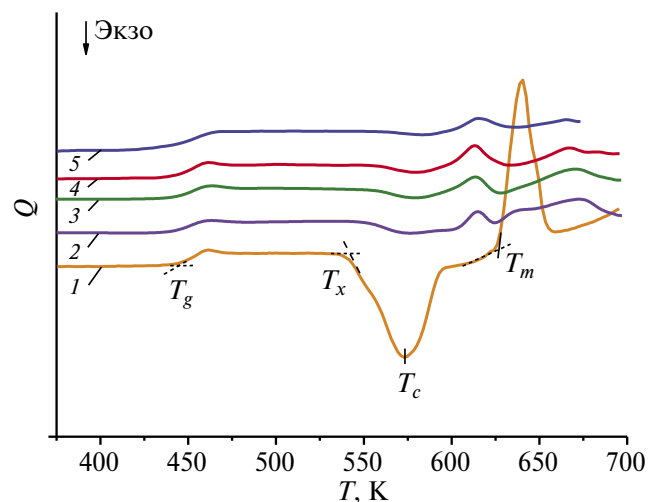


Рис. 1. ДСК-кривые нагревания стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$: $x = 0$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5).

Таблица 2. Примесный состав исходных веществ и стекла $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$ по результатам АЭС ИСП

Примесь	Содержание примеси, ppm(мас.)					
	Ge	Ga	Te	I	GeI_4	$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$
Al	<0.1	<0.2	<0.1	<0.02	<0.02	<0.1
Ca	0.08	<0.03	0.06	<0.1	<0.02	<0.1
Mg	<0.05	<0.01	<0.01	<0.08	<0.07	0.05
Na	<0.2	<0.07	<0.1	0.3	<0.05	<0.1
K	<1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.05	<0.2
Li	<0.01	0.03	<0.1	0.1	<0.05	0.02
Fe	<0.1	<0.04	<0.02	<0.1	<0.02	<0.08
Cu	<0.03	<0.07	<0.1	<0.05	<0.04	<0.01
Cr	<0.07	<0.02	<0.03	<0.2	<0.05	<0.05
Co	<0.05	<0.07	<0.1	<0.2	<0.02	<0.1
Ni	<0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.03	<0.1
Ba, Sn, Ti ... (20 элементов)	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (7)$$

Увеличение значения этих критериев соответствует повышению устойчивости к кристаллизации. Условной нижней границей пригодности стекол для вытяжки волоконных световодов является значение $\Delta T = 120\text{K}$. Полученные результаты приведены в табл. 3. При увеличении содержания йода в стеклах $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ температуры стеклования и плавления кристаллов уменьшаются, температура начала кристаллизации возрастает, что приводит к увеличению критериев ΔT и K_{gl} . Таким образом, введение йода в стекла $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ повышает их кристал-

лизационную устойчивость. С позиции структурно-связевого критерия стеклообразования [22] такая закономерность обусловлена появлением фрагментов ближнего порядка $\text{GeTe}_{4-x}\text{I}_x$ и $\text{GaTe}_{4-x}\text{I}_x$, в которых часть теллура замещается на йод [23, 24]. Это затрудняет формирование кристаллических фаз теллуридов германия и галлия. Стекло $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$ пригодно для вытяжки оптического волокна. Образцы с меньшим содержанием йода потенциально пригодны для изготовления оптической стеклокерамики с улучшенными механическими свойствами. Известно, что для этих целей применяют стекла со значением параметра $80 < \Delta T < 120\text{K}$ [25]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [4].

Таблица 3. Характеристические температуры и критерии кристаллизационной устойчивости стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$

Образец	$T_g, \pm 2\text{K}$	$T_x, \pm 2\text{K}$	$T_c, \pm 1\text{K}$	$T_m, \pm 2\text{K}$	$\Delta T, \pm 2\text{K}$	$K_{gl} \pm 0.07$
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$	446	547	573	628	101	1.25
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{72}\text{I}_3$	442	554	574	608	112	2.03
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{71}\text{I}_4$	442	558	579	603	116	2.58
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}\text{I}_5$	441	559	560	603	117	2.66
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$	440	561	584	601	121	3.03

Плотность. Результаты измерения плотности стекол методом гидростатического взвешивания представлены в табл. 4. При повышении содержания йода плотность стекол уменьшается. Это обусловлено разрушающим действием йода на структурную сетку стекол, снижающим связанность структурных фрагментов. Как правило, показатель преломления стекол пропорционален их плотности [26]. Поэтому можно предположить, что в рассматриваемой системе значение n уменьшается с увеличением содержания йода. Это обстоятельство позволяет подобрать пару стекол для обеспечения волноводной структуры: стекло сердцевинны должно содержать меньше йода, чем оболочка.

Термическое расширение. Результаты измерений относительного расширения стекол представлены на рис. 2. Дилатометрические данные были преобразованы по разработанной методике (уравнение (5')) для определения температурной зависимости ТКЛР. Полученная зависимость совместно с результатами измерений ТКЛР интер-

Таблица 4. Плотность стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$

Образец	$\rho, \pm 7 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75}$	5.503
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{72}\text{I}_3$	5.424
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{71}\text{I}_4$	5.395
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}\text{I}_5$	5.406
$\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{69}\text{I}_6$	5.377

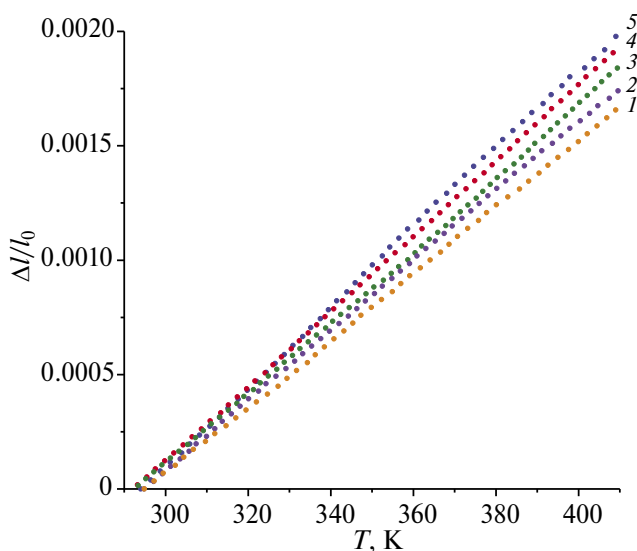


Рис. 2. Термическое расширение стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$: $x = 0$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5).

вальным методом приведена на рис. 3. Значения ТКЛР, рассчитанные по предложенной модели обработки результатов динамической дилатометрии, совпадают с результатами интервального метода в пределах погрешности измерений.

На рис. 4 приведены зависимости ТКЛР при 350 К, найденные интервальным методом, от содержания йода и средней координации атомов в стекле $\langle r \rangle$

$$\langle r \rangle = \sum r_i x_i, \quad (8)$$

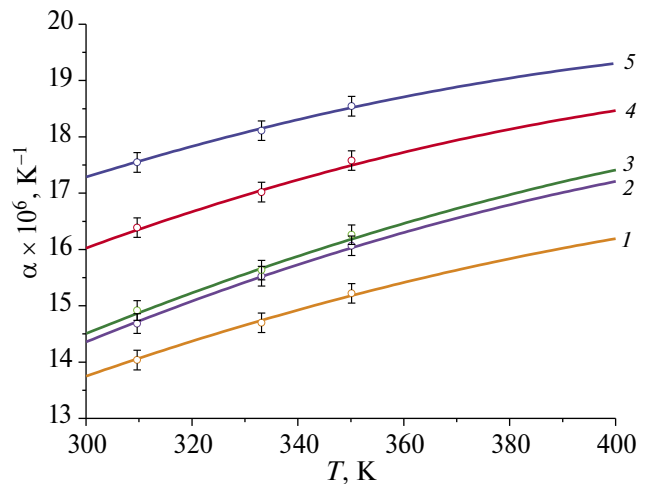


Рис. 3. Температурные зависимости ТКЛР стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$, вычисленные по данным динамической дилатометрии: $x = 0$ (1) 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5); точками показаны значения ТКЛР, полученные интервальным методом (для образцов с $x = 0$ и $x = 5$ по данным [15]).

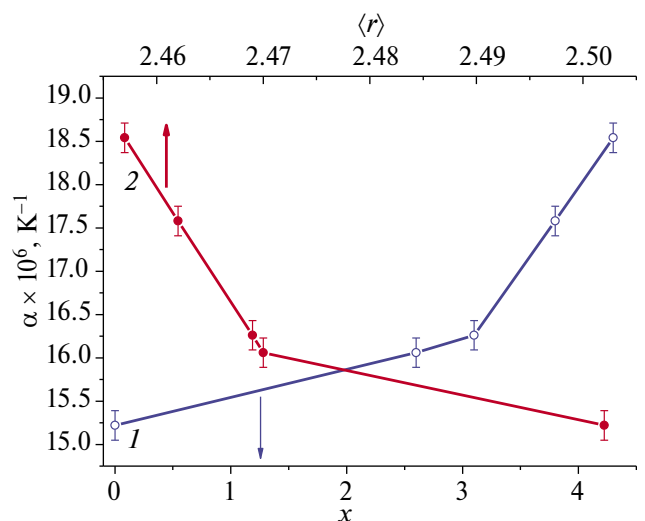


Рис. 4. Зависимости ТКЛР стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ от содержания йода (1) и средней координации атомов (2).

где r_i — координационное число i -го атома в стекле; x_i — атомная доля [27]. Принимали значения $r_{\text{Ga}} = 4$, $r_{\text{Ge}} = 4$, $r_{\text{Te}} = 2$; $r_1 = 1$ [23, 24, 28], x_i — из табл. 1. Из полученных результатов следует, что при увеличении содержания йода и уменьшении средней координации атомов в стеклах $\text{Ge}_{10}\text{Ga}_{15}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ ТКЛР возрастает. Это может быть обусловлено уменьшением степени связанности структурной сетки стекла и увеличением ионного характера химических связей при добавлении йода [29]. Полученные результаты укладываются в общую тенденцию увеличения ТКЛР при уменьшении T_g [30]. Подобное влияние йода на ТКЛР было установлено ранее в стеклообразующей системе $\text{As}_2\text{Se}_3\text{—AsI}_3$ [31]. Это необходимо учитывать при вытяжке волоконных световодов из стекол, обогащенных йодом, т.к. высокие значения ТКЛР могут приводить к разрыву кварцевого тигля или разрушению заготовки «штабик в трубке» при нагревании. В целом ТКЛР полученных образцов находятся на том же уровне или ниже, чем для большинства исследованных к настоящему времени сульфидных, селенидных и селенид-теллуридных стекол с высоким содержанием халькогена [15, 31–36]. Это упрощает технологию изготовления особо чистых образцов с применением многостадийных методик, включающих дистилляцию стеклообразующего расплава, при которых требуется многократное нагревание шихты [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизационная устойчивость стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ ($x = 0\text{—}6$ ат. %) повышается с увеличением содержания йода. Стекло состава $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{79}\text{I}_6$ потенциально пригодно для изготовления волоконных световодов ($\Delta T = 121 \pm 2$ К). Плотность стекол $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$ уменьшается с возрастанием x от 5.503 до 5.377 г/см³. Увеличение содержания йода повышает ТКЛР стекол.

Наблюдаемые закономерности влияния состава на термические свойства интерпретированы в рамках структурно-связевого подхода. Результаты динамической дилатометрии образцов с использованием новой методики, отражающей локальную взаимосвязь дилатометрической кривой и ТКЛР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10104.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petkov P., Ilchev P., Ilcheva V., Petcova T.* Physicochemical Properties of Ge-Te-Ga Glasses // *J. Optoelectron. Adv.* 2007. V. 9. № 10. P. 3093–3096.
2. *Cheng C., Wang X., Xu T., Sun L., Pan Z., Liu S., Zhu Q., Liao F., Nie Qihua, Dai S., Shen X., Zhang X., Chen W.* Optical Properties of Ag- and AgI-doped Ge–Ga–Te Far-infrared Chalcogenide Glasses // *Infrared Phys. Technol.* 2016. V. 76. P. 698–703. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.04.035>
3. *Nie Q., Wang G., Wang X., Dai S., Deng S., Xu T., Shen X.* Glass Formation and Properties of $\text{GeTe}_4\text{—Ga}_2\text{Te}_3\text{—AgX}$ ($X = \text{I/Br/Cl}$) Far Infrared Transmitting Chalcogenide Glasses // *Opt. Commun.* 2010. V. 283. P. 4004–4007. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2010.06.011>
4. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Zernova N.S., Churbanov M.F.* Preparation and Investigation of the Properties of $\text{Ge}_{25-x}\text{Ga}_x\text{Te}_{75-y}\text{I}_y$ Glass System ($x = 5, 10, 15, y = 0\text{—}6$) // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 503–504. P. 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.008>
5. *Boussard-Plédel C.* Chalcogenide Waveguides for Infrared Sensing [в кн. *Adam J.-L., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications // Woodhead Publishing. 2014. P. 381–410. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.381>
6. *Wang X., Nie Q., Wang G., Sun J., Song B., Dai Sh., Zhang X., Bureau B., Boussard C., Conseil C., Ma H.* Investigations of Ge–Te–AgI Chalcogenide Glass for Far-infrared Application // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. V. 86. P. 586–589. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.11.018>
7. *Shiryaev V.S., Velmuzhov A.P., Kotereva T.V., Tyurina E.A., Sukhanov M.V., Karaksina E.V.* Recent Achievements in Development of Chalcogenide Optical Fibers for Mid-IR Sensing // *Fibers.* 2023. V.11. P. 54. <https://doi.org/10.3390/fib11060054>
8. *Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B.* Te-based Glass Fiber for Far-infrared Biochemical Sensing up to 16 μm // *Opt. Express.* 2014. V. 22. № 18. P. 21253–21262. <https://doi.org/10.1364/OE.22.021253>
9. *Le Coq D., Cui Sh., Boussard-Plédel C., Masselin P., Bychkov E., Bureau B.* Telluride Glasses with Far-infrared Transmission up to 35 μm // *Opt. Mater.* 2017. V. 72 P. 809–812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.038>
10. *Velmuzhov A.P., Shiryaev V.S., Sukhanov M.V., Kotereva T.V., Stepanov B.S., Shoptin G.E.* Mid-IR Fiber-optic Sensors Based on Especially Pure $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ and $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{73}\text{I}_2$ Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 579. P. 121374. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121374>
11. *Artyushenko V., Bocharnikov A., Sakharova T., Usevov I.* Mid-infrared Fiber Optics for 1–18 μm Range // *Opt. Photonics.* 2014. V. 9. № 4. P. 35–39. <https://doi.org/10.1002/opph.201400062>

12. *Musgraves J.D., Danto S., Richardson K.* Thermal Properties of Chalcogenide Glasses // *Adam J.-A., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications. Woodhead, 2014. P. 82–112. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.82>
13. *Baudet E., Ledemi Y., Larochelle P., Morency S., Messaddeq Y.* 3D-printing of Arsenic Sulfide Chalcogenide Glasses // *Opt. Mater. Express.* 2019. V. 9. № 5. P. 2307–2317. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002307>
14. *Luo Y., Canning J., Zhang J., Peng G.-D.* Toward Optical Fibre Fabrication Using 3D Printing Technology // *Opt. Fiber Technol.* 2020. V. 58. P. 102299. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2020.102299>
15. *Giridhar A., Mahadevan S., Singh A.K.* Thermal Expansion of Some Ge-Se-Te Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 103. P. 73–78. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90417-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90417-6)
16. *Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Velmuzhov A.P., Zernova N.S., Churbanov M.F.* Thermodynamic Properties of $\text{Ge}_{0.25-y}\text{Ga}_y\text{Te}_{0.75-x}\text{I}_x$ Glasses ($y = 0.10, 0.15$; $x = 0 - 0.06$ mol Fraction) for Optical Applications // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 685. P. 178517. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178517>
17. *Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. 13-е изд., исправленное. М.: Наука, 1986. 544 с.
18. *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д.* Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1972. 592 с.
19. *Вельмузов А.П., Суханов М.В., Чурбанов М.Ф., Котерева Т.В., Шабарова Л.В., Кириллов Ю.П.* Поведение гидроксильных групп в кварцевом стекле при термообработке в интервале 750–950°C // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 9. С. 977–983. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18090166>
20. *Evdokimov I.I., Kurganova A.E., Velmuzhov A.P.* Determination of the Matrix Composition of Glasses of the Ga–Ge–Te–I System by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. № 5. P. 644–651. <https://doi.org/10.1134/S1061934823050040>
21. *Hruby, A.* Evaluation of Glass-forming Tendency by Means of DTA // *Czech. J. Phys. B.* 1972. V. 22. № 11. P. 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>
22. *Дембовский С.А., Четчикова Е.А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
23. *Bouzid A., Pham T.-L., Chaker Z., Boero M., Massobrio C., Shin Y.-H., Ori G.* Quantitative Assessment of the Structure of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{73}\text{I}_7$ Chalcogenide Glass by First-principles Molecular Dynamics // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 094204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094204>
24. *Jovari P., Kaban I., Bureau B., Wilhelm A., Lucas P., Beuneu B., Zajac D.A.* Structure of Te-rich Te–Ge–X (X = I, Se, Ga) Glasses // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 404207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/40/404207>
25. *Calvez L.* Transparent Chalcogenide Glass-ceramics // *Adam J.-A., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications. Woodhead, 2014. P. 310–346. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.310>
26. *Kitamura N., Fukumi K., Nishii J., Ohno N.* Relationship between Refractive Index and Density of Synthetic Silica Glasses // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. № 12. P. 123533. <https://doi.org/10.1063/1.2748861>
27. *John C. M.* Topological Constraint Theory of Glass // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2011. V. 90. № 4. P. 31–37.
28. *Chaker Z., Ori G., Boero M., Massobrio C., Furet E., Bouzid A.* First-principles Study of the Atomic Structure of Glassy $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 498. P. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.039>
29. *Бартенева Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
30. *Lunkenheimer P., Loidl A., Riechers B., Zaccone A., Samwer K.* Thermal Expansion and the Glass Transition // *Nat. Phys.* 2023. V. 19. P. 694–699. <https://doi.org/10.1038/s41567-022-01920-5>
31. *Tverjanovich A., Vagizova E.* Thermal Expansion of Glasses in the $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--AsI}_3$ System // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 243. № 2–3. P. 277–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00830-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00830-8)
32. *Voronova, A.E., Ananichev V.A., Blinov L.N.* Thermal Expansion of Melts and Glasses in the As–Se System // *Glass Phys. Chem.* 2001. V. 27. № 3. P. 267–273. <https://doi.org/10.1023/A:1011348518854>
33. *Kawamoto Y., Tsuchihashi S.* Thermal Expansion of Arsenic-Sulfur Glasses // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1970. V. 78. № 5. P. 173–174.
34. *Giridhar A., Mahadevan S., Singh A.K.* Thermal Expansion Studies on As-Sb-Se Glasses // *Bull. Mater. Sci.* 1986. V. 8. № 1. P. 53–60. <https://doi.org/10.1007/BF02744097>
35. *Tsiulyariu D., Gumenyuk N., Marian S.* Optical Absorption and Thermal Expansion of Semiconductor Glasses As-S-Ge by Topological Transition // *Proc. SPIE.* 1995. V. 2648. P. 41–47. <https://doi.org/10.1117/12.226198>
36. *Zhu E., Liu Y., Sun X., Yin G., Jiao Q., Dai S., Lin C.* Correlation Between Thermo-Mechanical Properties and Network Structure in $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ Chalcogenide Glasses // *J. Non-Cryst. Solids: X.* 2019. V. 1. P. 100015. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100015>
37. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Shiryaev V.S., Plekhovich A.D.* Preparation of High-purity Germanium Telluride Based Glasses with Low Oxygen Impurity Content // *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. V. 553. P. 120480. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120480>

УДК 546.824-31:677.494.674

ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ TiO_2 , СФОРМИРОВАННОЕ НА ТКАНИ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ. ФОТОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТКАНИ

© 2024 г. Н. П. Пророкова^{1,*}, Т. Ю. Кумеева¹, Б. Л. Горберг²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Россия, 153045 Иваново, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, 153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7

*e-mail: npp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 12.04.2024 г.

Проведена оценка комплекса свойств полиэфирной ткани с покрытиями на основе диоксида титана, а также диоксида титана и серебра, полученными методом магнетронного напыления. Сопоставлены характеристики покрытий, сформированных магнетронным напылением и осаждением диоксида титана, полученного золь–гель-синтезом. С помощью колористического метода проведена оценка фотокаталитических свойств полиэфирной ткани с покрытиями, изучена устойчивость покрытий к истирающим воздействиям. С использованием счетного метода оценены антимикробные свойства ткани с покрытиями.

Ключевые слова: диоксид титана, магнетронное напыление, полиэфирная ткань, фотоактивные свойства, антимикробные свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24040105, **EDN:** MZDKSW

ВВЕДЕНИЕ

Полиэфирные волокнистые материалы с фотоактивными свойствами широко востребованы как в быту (одежда, обивочные и портьерные ткани, столовое белье со свойствами самоочистки), так и в технике (специальные салфетки, фильтры с антимикробными свойствами). Такие материалы под действием солнечного света обеспечивают деструкцию адсорбированных органических загрязнений и инактивацию контактирующих с ними бактерий [1]. Простым методом придания волокнам и тканям фотохимической активности является формирование на их поверхности устойчивых покрытий на основе фотокатализаторов. Действие фотокатализаторов основано на образовании активных форм кислорода, которые обеспечивают разложение широкого спектра органических соединений до углекислого газа и воды. В качестве фотокатализаторов, пригодных для формирования покрытий на волокнистом материале, большинство исследователей рассматривают наноразмерные кристаллические диоксид титана (TiO_2) и оксид цинка (ZnO), причем TiO_2 изучен наиболее полно [2, 3].

В ИХР РАН разработан способ придания полиэфирной ткани фотокаталитических свойств путем осаждения на ее поверхности малого количества TiO_2 , полученного золь–гель-способом [4, 5]. В результате на волокнах формируется ультратонкое покрытие на основе TiO_2 в форме анатаза. Для повышения его каталитической активности используется допирование металлами, в первую очередь серебром [6, 7]. Адгезия TiO_2 к волокнистой подложке обеспечивается за счет предварительной активации полиэфирного волокна, основанной на регулируемом слабом гидролизе поверхностно локализованных макромолекул волокнообразующего полимера – полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [8, 9]. Но в связи с тем, что при гидролизе образуется сравнительно небольшое количество активных групп, указанным способом можно прочно зафиксировать на поверхности волокнистого материала лишь незначительное количество TiO_2 .

Однако известно, что высокую адгезию покрытия к волокнистому материалу можно обеспечить без использования специальных приемов его предварительной обработки в случае применения высокоэнергетических воздействий

в процессе нанесения покрытий. В частности, перспективным в плане нанесения металлосодержащих покрытий считается способ реактивного магнетронного напыления — один из методов плазмохимической обработки материалов [10]. Магнетронное напыление является экологически чистым процессом и обеспечивает формирование покрытия с высокой равномерностью [11]. Таким способом можно сформировать покрытие как на основе чистого TiO_2 , так и содержащее требуемое количество серебра.

Целью настоящей работы являлась оценка комплекса фотоактивных свойств полиэфирной ткани, или ПЭТФ-ткани, с покрытиями на основе чистого диоксида титана, а также диоксида титана и серебра, полученных методом магнетронного напыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования в работе использовали ПЭТФ-ткань полотняного переплетения поверхностной плотности $180 \pm 10 \text{ г/м}^2$ с числом нитей 216 ± 4 на 10 см по основе и 203 ± 4 на 10 см по утку. Для напыления на ткань использовали серебро марки Sr. 999.9 (содержание серебра 99.99%) производства компании «Полиметалл»; титан марки ВТ 1-0 (содержание титана 99.7%) производства корпорации ВСМПО-АВИСМА.

Покрытия на основе TiO_2 и Ag формировали с использованием лабораторной магнетронной установки планарного типа. Процесс нанесения на ПЭТФ-ткань осуществляли при следующих параметрах обработки: расстояние от ткани до мишени 240 мм; давление кислорода 0.4×10^{-3} торр, общее давление ($\text{Ag} + \text{O}_2$) 2.0×10^{-3} торр; ток разряда 3 А; время напыления 5 мин. Толщина покрытия из TiO_2 составляла порядка 100 нм. Толщина покрытия, формируемого магнетронным напылением, приблизительно соответствовала толщине покрытия TiO_2 , полученного золь-гель-методом, которое обладает высокими фотокаталитическими свойствами [4]. Напыление материалов в магнетроне планарного типа проводили без использования системы охлаждения или подогрева подложки.

Напыление Ag проводили в течение 6 с при давлении аргона 2.0×10^{-3} торр поверх слоя TiO_2 . Эффективная толщина сформированного покрытия Ag составляла 6 нм.

В ряде экспериментов проводили напыление TiO_2 на поверхность ткани из углеродного волокна (УВ) в течение 15 и 30 мин для формирования покрытий толщиной 130 и 170 нм соответственно.

Для сравнения осуществляли также формирование на поверхности ПЭТФ-ткани покрытий на основе полученных золь-гель-методом TiO_2 и TiO_2 , допированного Ag . Методы синтеза подробно описаны в работах [4, 5]. Нанесение покрытий на ПЭТФ-ткань осуществляли методом окунания с последующей сушкой при температуре 40°C .

О фотохимической активности модифицированной ткани судили по степени обесцвечивания нанесенной на ее поверхность капли 0.1%-ного раствора красителя эозина (тетрабромфлуоросцеина) при воздействии ультрафиолетового излучения в течение 5–250 мин. Источником УФ-излучения служила лампа типа VL-6 LC (фирма Vilber Lourmat) мощностью 6 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Выбор источника с указанными спектральными характеристиками связан с наличием в области 300–400 нм максимума поглощения у наноразмерного TiO_2 .

Эффективность фотокаталитического действия модифицированной ткани определяли колориметрическим методом — по уменьшению интенсивности окраски капли индикатора, нанесенного на ткань, после воздействия на образец дозированного УФ-излучения. Интенсивность окраски капли, нанесенной на образец, количественно оценивали по ее цветовым различиям, которые измеряли с использованием цветоизмерительного комплекса, оснащенного программой «Колорист» (версия 4.2.1994, 99 г., авторы Побединский В.С., Телегин Ф.Ю., Данилин И.А.). Цветовые различия во всех случаях измеряли в пяти точках на каждом из трех параллельных образцов ПЭТФ-ткани. Для построения графических зависимостей использовали средние арифметические значения цветовых различий с учетом их средних квадратичных отклонений. Погрешность измерений не превышала 5%. При оценке фотокаталитического действия интенсивно окрашенной ткани из УВ спектрофотометрически определяли изменение цвета раствора эозина с помещенным в него образцом УВ-ткани после воздействия УФ-излучения в течение 250 мин. Электронные спектры поглощения водного раствора эозина регистрировали с помощью спектрофотометра CARY 100 в диапазоне длин волн 400–600 нм. Использовали стандартные кюветы с длиной оптического пути 2 мм.

Устойчивость покрытия к трению оценивали по изменению фотохимической активности ПЭТФ-ткани после 10-кратного истирающего воздействия. Истирающее воздействие заключалось в одновременном приложении нормальной и сдвиговой горизонтальной нагрузок. Такое воздействие реализовывали с использованием

специального прибора оценки устойчивости окраски к трению ПТ-4 [12]. Образец ткани натягивали на предметном столике и истирали миткалем, закрепленным на выступающей резиновой пробке. Трение создавали путем движения столика рукояткой на расстояние 10 см по 10 раз в прямом и обратном направлениях. Общее давление пробки на столик составляло 9,8 Н. Проводилось по 10 параллельных измерений.

Оценку влияния модифицированного волокнистого материала на жизнедеятельность патогенных микроорганизмов проводили с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* 6538-Р ATCC=209-Р FDA (золотистый стафилококк, далее *S. aureus*) и *Escherichia coli* штамм М-17 (кишечная палочка, далее *E. coli*) – соответственно *грам*-положительная и *грам*-отрицательная бактериальные культуры, *Candida albicans* ССМ 8261 (ATCC 90028) (кандида альбиканс, далее – *C. albicans*) – дрожжеподобные микроскопические грибы. Испытание с использованием каждого из микроорганизмов проводили на трех параллельных образцах ПЭТФ-ткани, причем от каждого образца были отобраны по три пробы. В целях количественного определения микробиологической активности образцов ПЭТФ-ткани применяли так называемый «счетный» тест, используемый для оценки эффективности антимикробной отделки текстильных материалов [13]. Он основан на подсчете количества колоний микробов, образующихся при 24-часовом контакте стандартной навески модифицированного волокнистого материала с физиологическим

раствором, в который введено определенное количество колоний микробов в виде суспензии. Для того чтобы избежать ошибок при подсчете колоний микроорганизмов и сократить длительность подсчета, оценку воздействия выполняли на основе определения роста микробной культуры нефелометрическим методом (по изменению мутности раствора).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытие на основе TiO₂, сформированное на ПЭТФ-ткани методом магнетронного напыления, отличается высокой равномерностью. Об этом свидетельствуют данные СЭМ, приведенные на рис. 1.

Оценку фотокаталитической активности ПЭТФ-ткани с нанесенным на ее поверхность покрытием на основе TiO₂ проводили колориметрическим методом. На рис. 2 представлены зависимости отношения насыщенности цвета капли раствора эозина, нанесенного на ткань, после воздействия УФ-излучения к ее исходной насыщенности (C_x/C_0) от продолжительности УФ-облучения образца. Приведенные зависимости отражают изменения насыщенности цвета как для ткани с покрытием, сформированным с использованием магнетронного напыления, так и для ткани с покрытием аналогичной толщины, полученным на основе TiO₂, синтезированным золь–гель-методом. Там же представлены кривые, дающие представление о влиянии на свойства модифицированной TiO₂ ПЭТФ-ткани интенсивного истирающего воздействия.

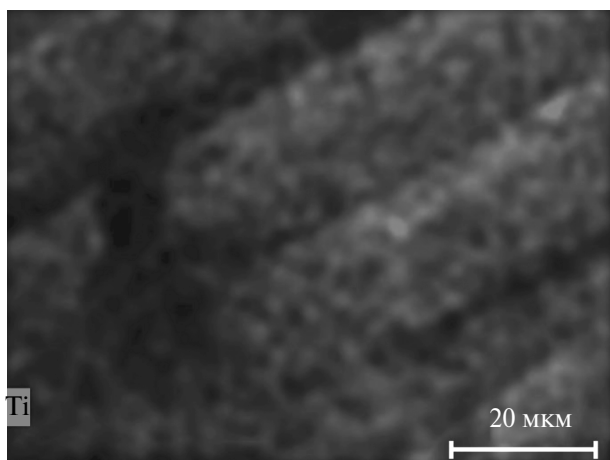


Рис. 1. Распределение Ti в покрытии, сформированном методом магнетронного напыления на ПЭТФ-ткани.

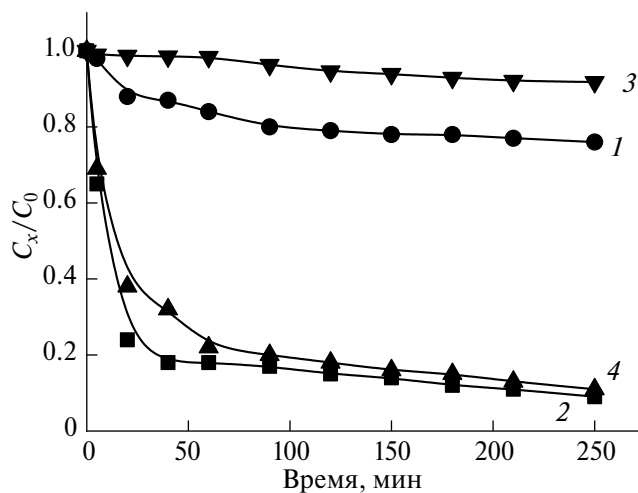


Рис. 2. Фотокаталитическая активность ткани с покрытиями на основе TiO₂: 1 – нанесенным магнетронным напылением; 2 – полученным золь–гель-синтезом; 3 – нанесенным магнетронным напылением и подвергнутым трению; 4 – полученным золь–гель-синтезом и подвергнутым трению.

Из рис. 2 видно, что покрытие, сформированное с помощью магнетронного напыления, придает ткани фотокаталитическую активность. Однако она заметно меньше, чем у покрытия, которое сформировано на основе TiO_2 , полученного золь-гель-методом. Истирающее воздействие на ткань с покрытием на основе TiO_2 приводит к дополнительному снижению фотокаталитической активности в случае магнетронного напыления. Фотокаталитическая активность покрытия, нанесенного из суспензии, практически не изменяется.

О том, как влияет на фотокаталитическую активность ПЭТФ-ткани добавление в покрытие серебра, судили на основании зависимостей, представленных на рис. 3. Введение Ag в покрытие из TiO_2 оказывает незначительное влияние на его фотохимическую активность. По-видимому, невысокая фотохимическая активность покрытия, сформированного магнетронным напылением, может быть связана с тем, что TiO_2 в покрытии находится не только в кристаллической, но и в аморфной форме.

Известно, что TiO_2 обладает способностью эффективно ингибировать жизнедеятельность патогенных бактерий при облучении светом видимого и УФ-диапазонов [14–16]. Большинство исследователей считает, что ингибирование бак-

терий осуществляется по фотокаталитическому механизму. Его основой является дезактивация бактерий под действием различных радикалов, которые образуются в присутствии фотокатализатора при участии как фотоэлектронов из зоны проводимости, так и фотодырок из валентной зоны [17, 18]. Однако, как было показано выше, ткань с покрытием на основе TiO_2 , нанесенным методом магнетронного напыления, проявляет сравнительно низкую фотокаталитическую активность, поэтому вопрос о том, обладает ли такая ткань антимикробными свойствами, требует дополнительного изучения. Согласно современным представлениям о механизме образования тонких пленок в результате плазменного напыления [19], сформированное на поверхности материала покрытие прочно связано с подложкой. Поэтому оценку антимикробного действия покрытия на основе TiO_2 осуществляли на основе «счетного» метода, используемого для оценки антимикробного действия немигрирующих препаратов. Данные об антимикробной активности ПЭТФ-ткани с покрытиями на основе TiO_2 , сформированными различными способами, представлены в табл. 1. Видно, что антимикробное действие ткани с покрытием, сформированным магнетронным напылением, значительно выше, чем с покрытием, полученным при осаждении синтезированным золь-гель-методом TiO_2 .

Следует отметить, что УФ-облучение образцов с покрытиями на основе TiO_2 , сформированными магнетронным напылением, в отличие от покрытий на основе TiO_2 , полученных золь-гель-синтезом, не приводит к дополнительному повышению их антимикробной активности. Из этого следует, что воздействие на патогенные микроорганизмы покрытия из TiO_2 , сформированного магнетронным напылением, реализуется не по присущему полупроводникам фотохимическому механизму, а по механизмам, традиционным для преобладающего количества металлсодержащих наночастиц [20, 21].

Некоторые исследователи связывают воздействие металлсодержащих наночастиц с высвобождением ионов с поверхности наночастиц и токсическим влиянием этих ионов на клетки микроорганизмов [22, 23]. Другие считают, что металлсодержащие наночастицы выступают как самостоятельные биоцидные агенты, а ионы выполняют лишь вспомогательные функции [24, 25]. В отличие от кристаллического TiO_2 аморфный инактивирует жизнедеятельность патогенных бактерий по одному из описанных механизмов, т.е. проявляет антимикробную активность даже в отсутствие облучения [26]. Можно предположить, что высокая антимикробная активность при отсутствии УФ-облучения ПЭТФ-ткани

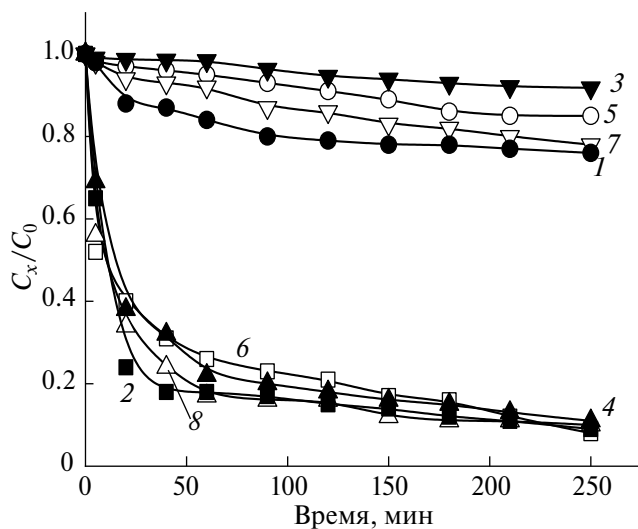


Рис. 3. Фотокаталитическая активность ткани с покрытиями на основе: 1 – TiO_2 , нанесенным магнетронным напылением; 2 – TiO_2 , полученным золь-гель-синтезом; 3 – TiO_2 , нанесенным магнетронным напылением и подвергнутому трению; 4 – TiO_2 , полученным золь-гель-синтезом и подвергнутому трению; 5 – TiO_2 и Ag , нанесенным магнетронным напылением; 6 – TiO_2 и Ag , полученным золь-гель-синтезом; 7 – TiO_2 и Ag , нанесенным магнетронным напылением и подвергнутому трению; 8 – TiO_2 и Ag , полученным золь-гель-синтезом и подвергнутому трению.

Таблица 1. Антимикробные свойства ПЭТФ-ткани с покрытиями на основе TiO₂

Вид покрытия на ПЭТФ-ткани	Рост (+) или ингибирование (-) патогенных культур, %		
	<i>E. coli</i>	<i>Staphylococ. aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Облучение УФ (365 нм) 6 Вт, 3 ч			
TiO ₂ , магнетронное напыление	- 100 ± 5	- 80 ± 7	- 93 ± 4
TiO ₂ , осаждение (золь–гель-синтез)	+ 31 ± 3	+ 63 ± 5	+ 83 ± 7
TiO ₂ и Ag, магнетронное напыление	- 98 ± 6	- 79 ± 6	- 90 ± 5
TiO ₂ , допированный Ag, осаждение (золь–гель-синтез)	- 50 ± 4	+ 35 ± 3	+ 8 ± 1
Без облучения			
TiO ₂ , магнетронное напыление	- 97 ± 6	- 85 ± 4	- 93 ± 6
TiO ₂ , осаждение (золь–гель-синтез)	+ 41 ± 3	+ 75 ± 5	+ 97 ± 5
TiO ₂ и Ag, магнетронное напыление	- 99 ± 7	- 88 ± 5	- 93 ± 6
TiO ₂ , допированный Ag, осаждение (золь–гель-синтез)	- 10 ± 2	+ 53 ± 4	+ 38 ± 3

с покрытием, сформированным магнетронным напылением, связана с наличием в составе покрытия значительной доли аморфного TiO₂.

Состояние TiO₂ в покрытии, нанесенном магнетронным напылением, зависит от условий формирования покрытия. Так, авторы работ [27–29] показывают, что TiO₂ находится в кристаллической форме, а в работах [19, 30, 31], напротив, приводятся доказательства, что в условиях реактивного магнетронного напыления образуется аморфный TiO₂. Чтобы проверить ранее сделанное предположение о наличии в покрытии, сформированном в условиях проводимого в работе эксперимента, значительной доли аморфной формы TiO₂ ткань с покрытием подвергали отжигу при температуре 400°C в течение 30 мин, т. е. создавали условия, в которых осуществляется кристаллизация аморфного TiO₂ [32].

Поскольку ПЭТФ-подложка при такой температуре будет подвергаться термодеструкции, наносили покрытие на ткань из УВ. В связи с тем, что образцы УВ-ткани интенсивно окрашены, оценивали изменение цвета не нанесенной на ткань капли эозина, а раствора этого красителя с помещенным в него образцом УВ-ткани. Измерение цветовых характеристик проводили после воздействия УФ-излучения в течение 250 мин.

Электронные спектры поглощения водного раствора эозина представлены на рис. 4. Видно, что фотохимическая активность ткани с покрытием TiO₂ после термообработки существенно возрастает, причем интенсивность обесцвечивания раствора красителя увеличивается с ростом

толщины нанесенного покрытия. В присутствии УВ-ткани с покрытием толщиной 170 нм краситель обесцвечивается практически полностью. Это свидетельствует о том, что в результате отжига весь TiO₂ стал кристаллическим.

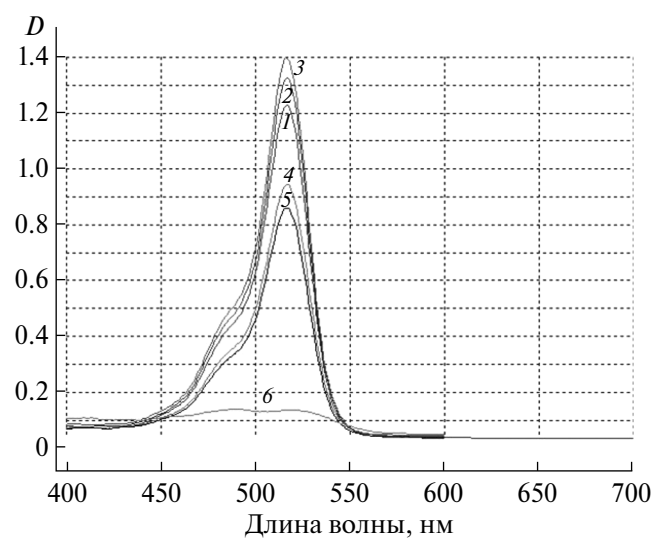


Рис. 4. Спектры поглощения раствора эозина: 1 – исходного; 2 – после УФ-облучения в течение 250 мин; 3 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO₂ толщиной 130 нм; 4 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO₂ толщиной 130 нм, подвергнутым отжигу; 5 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO₂ толщиной 170 нм; 6 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO₂ толщиной 170 нм, подвергнутым отжигу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнетронное напыление обеспечивает формирование на ПЭТФ-ткани равномерного покрытия из TiO_2 , придающего ткани хорошие антимикробные свойства. Фотохимическая активность ткани с таким покрытием невелика, что связано со значительной долей аморфного TiO_2 в покрытии. Для получения волокнистого материала с хорошими фотокаталитическими свойствами можно конвертировать аморфный TiO_2 в кристаллический посредством использования высокотемпературного отжига ткани с покрытием. Однако в этом случае требуется использовать в качестве волокнистой подложки для магнетронного напыления покрытия термоустойчивую ткань, например из УВ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”, Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Авторы благодарят О.Ю. Кузнецова (ИГМА, г. Иваново) за помощь в проведении микробиологических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prorokova N.P., Odintsova O.I., Rummyantseva V.E., Rummyantsev E.V., Konovalova V.S. Giving Improved and New Properties to Fibrous Materials by Surface Modification // *Coatings*. 2023. V. 13. P. 139-141. <https://doi.org/10.3390/coatings13010139>
2. Senić Ž., Bauk S., Vitorović-Todorović M., Pajić N., Samolov A., Rajić D. Application of TiO_2 Nanoparticles for Obtaining Self-Decontaminating Smart Textiles // *Sci. Technol. Rev.* 2011. V. 61. № 3-4. P. 63-72.
3. Wang J., Zhao J., Sun L., Wang X. A Review on the Application of Photocatalytic Materials on Textiles // *Text. Res. J.* 2014. V. 85. № 10. P. 1104-1118. <https://doi.org/10.1177/0040517514559583>
4. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Агафонов А.В., Иванов В.К. Модифицирование полиэфирной ткани наноразмерным диоксидом титана с целью придания фотоактивности // *Перспективные материалы*. 2017. № 1. С. 19-29.
5. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Холодков И.В. Фотокаталитическая активность полиэфирных тканей, модифицированных наноразмерным диоксидом титана, допированным металлами // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017. № 10. С. 2-8.
6. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Влияние структуры наноконпозигов на основе диоксида титана, допированного железом, на фотокаталитическую активность модифицированных ими полиэфирных тканей // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 12. С. 1365-1371. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120181>
7. Prorokova N., Kumeeva T., Kholodkov I. Formation of Coatings Based on Titanium Dioxide Nanosols on Polyester Fibre Materials // *Coatings*. 2020. V. 10 (1). № 82. P. 1-14. <https://doi.org/10.3390/coatings10010082>
8. Пророкова Н.П., Хорев А.В., Вавилова С.Ю. Химический способ поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата. Часть 1. Исследование действия растворов гидроксида натрия и препаратов на основе четвертичных аммониевых солей // *Химические волокна*. 2009. № 3. С. 11-16.
9. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кузьмин С.М., Холодков И.В. Модифицирование поверхностно-барьерным разрядом полиэфирных волокнистых материалов в целях улучшения их гидрофильности // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 1. С. 119-127.
10. Артошина О.В., Милович Ф.О., Россоу Д.А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Ермаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Структура и фазовый состав тонких пленок TiO_2 , нанесенных на поверхность металлизированных трековых мембран из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 9. С. 1010-1020. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080029>
11. Xu Y., Xu W., Huang F., Wei Q. Preparation and Photocatalytic Activity of TiO_2 -Deposited Fabrics // *Hindawi Publ. Corporation Int. J. Photoenergy*. V. 2012. P.852675. 5 p. <https://doi.org/10.1155/2012/852675>
12. Красители для текстильной промышленности / Под ред. Бяльского А.Л., Карпова В.В. М.: Химия, 1971. 312 с.
13. ASTM E2149 - 10 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents under Dynamic Contact Conditions. USA, 2001.
14. Rincon A.G., Pulgarin C. Photocatalytic Inactivation of E. Coli.: Effect of (Continuous-intermittent) Light Intensity and of (Suspended-fixed) TiO_2 Concentration // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. V. 44. № 3. P. 263-284. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00076-6)

15. *Shchukin D.G., Ustinovich E.A., Kulik A.I., Sviridov D.V.* Heterogeneous Photocatalysis in Titania-containing Liquid Foam // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004. V. 3. P. 157-159.
<https://doi.org/10.1039/b313935b>
16. *Robertson J.M.C., Robertson P.K.J., Lawton L.A.* A Comparison of the Effectiveness of TiO₂ Photocatalysis and UVA Photolysis for Destruction of Three Pathogenic Microorganisms // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2005. V. 175. № 1. P. 51-56.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.04.033>
17. *Prasad G.K., Agarwal G.S., Singh Beer, Rai G.P., Vijayaraghavan R.* Photocatalytic Inactivation of *Bacillus Anthracis* by Titania Nanomaterials // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 506-510.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.009>
18. *Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A.* Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. № 9. P. 4094-4098.
<https://doi.org/10.1128/AEM.65.9.4094-4098.1999>
19. *Гончаров А.А., Добровольский А.Н., Костин Е.Г., Петрик И.С., Фролова Е.К.* Структура и фотокаталитические свойства наноплёнок диоксида титана, осаждённых методом реактивного магнетронного напыления // *Металлофиз. новейшие технол.* 2014. Т. 36. № 5. С. 613-632.
20. *Kon K., Rai M.* Metallic Nanoparticles: Mechanism of Antibacterial Action and Influencing Factors // *J. Comparative Clin. Pathology Res.* 2013. № 2/1. P. 160-174.
21. *Palza H.* Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. № 1. P. 2099-2116.
<https://doi.org/10.3390/ijms16012099>
22. *Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J.* Antimicrobial Activity of Metals: Mechanisms, Molecular Targets and Applications // *Nat. Rev. Microbiol.* 2013. V. 11. P. 371-384.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro3028>
23. *Gunawan C., Teoh W.Y., Marquis C.P., Amal R.* Cytotoxic Origin of Copper(II) Oxide Nanoparticles: Comparative Studies with Micron-sized Particles, Leachate, and Metal Salts // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 9. P. 7214-7225.
<https://doi.org/10.1021/nn2020248>
24. *Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J.* The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles // *Nano-technology.* 2005. V. 16. P. 2346-2353.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
25. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.
26. *Gonçalves M. C., Pereira J.C., Matos J.C., Vasconcelos H.C.* Photonic Band Gap and Bactericide Performance of Amorphous Sol-Gel Titania: An Alternative to Crystalline TiO₂ // *Molecules.* 2018. V. 23. P. 1677.
<https://doi.org/10.3390/molecules23071677>
27. *Xu Y., Wang H., Wei Q., Liu H., Deng B.* Structures and Properties of the Polyester Nonwovens Coated with Titanium Dioxide by Reactive Sputtering // *J. Coat. Technol. Res.* 2010. V. 7. № 5. P. 637-642.
<https://doi.org/10.1007/s11998-010-9243-8>
28. *Xu Y., Xu W., Huang F.* Surface and Interface Analysis of Fibers Sputtered with Titanium Dioxide // *J. Eng. Fibers Fabr.* 2012. V. 7. № 4. P. 7-12.
<https://doi.org/10.1177/155892501200700409>
29. *Герасименко Ю.В., Логачёва В.А., Ховив А.М.* Синтез и свойства тонких плёнок диоксида титана // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2010. Т. 12. № 2. С. 113 - 118.
30. *Hou Y.-Q., Zhuang D.-M., Zhang G., Zhao M., Wu M.-S.* Influence of Annealing Temperature on the Properties of Titanium Oxide thin Film // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 218. P. 97-105.
31. *Eufinger K., Janssen E., Poelman H., Poelman D., De Gryse R., Marin G.B.* The Effect of Argon Pressure on the Structural and Photocatalytic Characteristics of TiO₂ Thin Films Deposited by d.c. Magnetron Sputtering // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 425-429.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.12.247>
32. *Venkatachalam S., Hayashi H., Ebina T., Nanjo H.* Preparation and Characterization of Nanostructured TiO₂ Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods // *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices* / Ed. Pyshkin S.L., Ballato J.M. Rijeka: InTech., 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/51254>

УДК 541.35

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЛИТИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2024 г. Г. А. Сычева*

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС, Россия, 199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

**e-mail: sycheva_galina@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 08.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

В стеклах стехиометрического состава дисиликата лития с добавками серебра и диоксида церия, введенными как порознь, так и совместно, изучено объемное гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов, а также оптические свойства. Показано возникновение плазмонного резонанса на наночастицах Ag, образовавшихся под действием рентгеновского облучения.

Ключевые слова: наночастицы серебра, плазмонный резонанс, оптические свойства, механизмы зарождения, кристаллизация фоточувствительных стекол

DOI: 10.31857/S0002337X24040117, **EDN:** MZARYZ

ВВЕДЕНИЕ

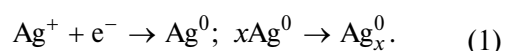
Наночастицы благородных металлов серебра и золота оказывают действие на различные свойства материалов [1–24], полученные разными способами и в различных средах [1–4] они обладают уникальными адсорбционными [1, 24], электрическими [5–10], антибактериальными [11, 12] и оптическими [9, 13, 14, 21] свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом [22, 23]. Обзор актуальных исследований в области стекол с наночастицами серебра и механизмов нуклеации в этих стеклах приведен в [25–32]. Детальный анализ механизмов зарождения кристаллов в приведенных работах отсутствует.

В настоящей работе изучены объемное гомогенное (без введения катализирующих примесей) и гетерогенное (на предварительно введенных примесях) зарождение кристаллов в серебряносодержащих литиевосиликатных стеклах с целью исследования и сопоставления этих двух механизмов.

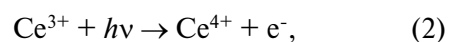
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кристаллизация стекла начинается с появления и последующего роста зародыша кристаллической фазы. Зарождение кристаллов в стеклах может идти по гомогенному или гетерогенному механизму. В отсутствие облучения

стекла дисиликата лития содержащиеся в нем фоточувствительные примеси, такие как Ag и Ce, кристаллизуются в объеме по гомогенному механизму. Кристаллы дисиликата лития начинают выделяться на частицах серебра только после рентгеновского облучения. В литературе приведена следующая схема процесса образования нейтральных частиц серебра, служащих катализаторами гетерогенной кристаллизации [24–32]:



Церий в стекле не является катализатором кристаллизации, однако если он введен в стекло вместе с серебром, то под действием ультрафиолетового излучения становится донором электронов по реакции



а образовавшийся электрон обеспечивает протекание реакции (1).

В отсутствие церия фоточувствительность серебряносодержащих стекол в условиях ультрафиолетового облучения слабая, так как свободные электроны почти полностью поглощаются в поверхностном слое стекла. Церий увеличивает количество свободных электронов по реакции (2). В случае рентгеновского излучения введение ди-

оксида церия в стекло не обязательно. Энергии рентгеновского излучения достаточно для протекания реакции (1).

Механизм гетерогенного зарождения кристаллов на специально введенных катализирующих примесях fotocувствительного металла Ag следующий. Под действием рентгеновского облучения на металлических частицах fotocувствительного металла идет «принудительное» зарождение кристаллов основной неметаллической фазы дисиликата лития. Число центров кристаллизации определяется в этом случае количеством введенной fotocувствительной примеси и дозой облучения. В работе исследовалась объемная гомогенная кристаллизация стекла дисиликата лития и гетерогенная кристаллизация стекла того же состава с fotocувствительными добавками серебра и оксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были синтезированы стекла стехиометрического состава дисиликата лития $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол.%) без добавок (стекло 1) и с добавками (мас.% сверх 100 %): 0.03Ag (стекло 2), $0.03\text{Ag} + 0.05\text{CeO}_2$ (стекло 3) и 0.05CeO_2 (стекло 4). Шихту готовили из карбоната лития и безводного аморфного кремнезема квалификации «ч.д.а.». Для получения fotocувствительных стекол в шихту вводились серебро в виде AgNO_3 и церий в виде CeO_2 . Для равномерного распределения малых количеств примесей в стекле их навески растворялись сначала в дистиллированной воде, в которую затем добавлялась предварительно перемешанная в барабане сухим способом шихта стекла состава дисиликата лития. Приготовленная таким образом шихта высушивалась на воздухе, а затем вторично перемешивалась в барабане для лучшей гомогенизации. Исходная шихта состава дисиликата лития готовилась в таком количестве, чтобы ее хватило на всю серию варок: без примеси, с примесями $\text{Ag} + \text{CeO}_2$, с примесью CeO_2 , с примесью Ag . Варка стекол проводилась в платиновых тиглях в силитовой печи при температуре 1450°C в течение 8 ч. Стекло выработывалось методом «молота и наковальни» — однократным выливанием на массивную металлическую плиту с последующим прижатием стальной плиткой с ручкой. Синтез проводился в 100-граммовом тигле.

Спектры оптического поглощения образцов измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650 при комнатной температуре в интервале 250–800 нм. Шаг измерений — 1 нм. Время интеграции шага измерения — 0.1 с. Рентгеновское облучение стекол с добавками серебра проводили в течение 10 мин на дифрактометре ДРОН-3.0 с медным антикатодом, рабочие на-

пряжение и ток — 30 кВ и 20 мА. Образец помещали непосредственно перед окном рентгеновской трубки, площадь облученного участка составляла 0.57 см^2 . Для подсчета числа кристаллов в облученных образцах использовался слой стекла на глубине 0.52 мм, обеспечивающий ослабление излучения в 64 раза. Облучение ультрафиолетом стекол с добавками церия проводили УФ-лампой ПРК-2 в течение 15 мин на расстоянии 10 см от образца. Подсчет числа кристаллов на соответствующих шлифах проводили на оптическом микроскопе Neophot 32 фирмы Carl Zeiss (Jena, Германия). Термообработки стекол выполнялись в шахтной электрической печи, точность поддержания температуры $\pm 2^\circ\text{C}$. Для определения скорости зарождения кристаллов в стеклах использовался метод Таммана. В этом методе стекло подвергается предварительной термообработке в области температур, где велика скорость зарождения. Затем температура стекла повышается до так называемой температуры проявления, при которой велика скорость роста кристаллов, но мала скорость их зарождения, так что зарождением кристаллов можно пренебречь. Во всех случаях проявление происходило при 600°C в течение 10 мин. После проявления число сечений кристаллов N_s подсчитывается на шлифах стекол под оптическим микроскопом. Число кристаллов в единице объема n и число сечений кристаллов N_s на единице площади шлифа S связаны соотношением $n = N_s / (SD_{cp})$, где $D_{cp} = (D_1 + D_2) / 2$ (D_1 и D_2 — максимальный и минимальный размеры следов кристалла на шлифе). Отметим, что при подсчете N_s использовались образцы, в которых кристаллы не сталкиваются друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гомогенное зарождение кристаллов. В отсутствие fotocувствительных примесей в стекле дисиликата лития реализуется гомогенное зарождение кристаллов, как и в стекле этого состава с fotocувствительными примесями без облучения, в стекле с примесью серебра без церия при УФ-облучении, а также в стекле с церием при рентгеновском облучении [32]. Главными характеристиками образования кристаллов в стеклах в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения являются скорость стационарного зарождения $I_{ct} = dn/dt$ на линейном участке зависимости $n(\tau)$ и его индукционный период $\tau_{инд}$, равный отрезку, отсекаемому на оси времени продолжением линейного участка зависимости $n(\tau)$.

На рис. 1 для температуры 460°C представлена зависимость от времени числа кристаллов n^* , гомогенно зародившихся в единице объема стекла 1, не содержащего fotocувствительных приме-

сей, и стекла 2 с примесью Ag, но без облучения. Подобные зависимости $n^*(\tau)$ были получены для всех стекол в интервале температур от 405 до 520°C, причем во всех случаях наблюдалось совпадение зависимостей $n^*(\tau)$ для стекол 1 и 2, то есть действительно в отсутствие облучения серебро не проявляет катализирующего действия.

На рис. 2 представлена температурная зависимость стационарной скорости зарождения кристаллов диоксида лития в условиях гомогенного зарождения, общая для всех сте-

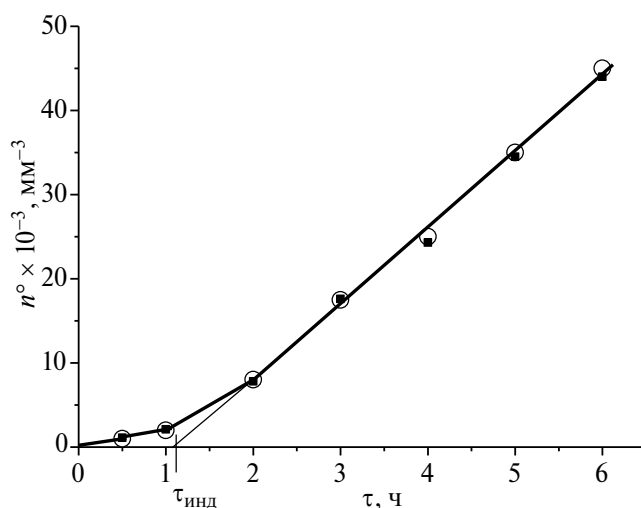


Рис. 1. Зависимость числа кристаллов n , гомогенно зародившихся при температуре 460°C, от времени: кружки – стекло 1, квадраты – стекло 2 без облучения.

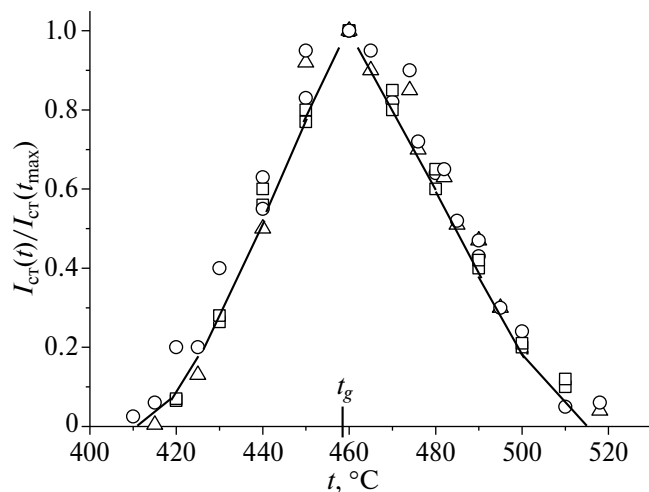


Рис. 2. Температурные зависимости стационарной скорости образования кристаллов диоксида лития в условиях гомогенного зарождения для всех стекол с фоточувствительными добавками без облучения: кружки – стекло 1, квадраты – стекло 2, треугольники – стекло 4.

кол с фоточувствительными добавками, но без облучения. Как видно из рис. 2, зависимость имеет вид максимума с шириной при основании 110°C, максимальная скорость зарождения $I_{cm}(t_{max}) = 150 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ наблюдается практически при температуре стеклования t_g [32], равной 460°C. Без облучения наличие примесей не приводит к изменению скорости стационарного зарождения кристаллов в стеклах во всем интервале температур зарождения.

Гетерогенное зарождение кристаллов было реализовано в стекле 2, содержащем фоточувствительную примесь серебра и подвергнутому рентгеновскому облучению. На рис. 3 приведена зависимость $n^*(\tau)$ суммарного числа кристаллов, гомогенно и гетерогенно зародившихся в стекле 2 с примесью Ag и рентгеновским облучением, от времени выдержки при 460°C, которая соответствует температуре максимума скорости стационарного гетерогенного зарождения [32].

Подобные зависимости $n^*(\tau)$ были получены для стекла 2 в интервале температур от 405 до 520°C. Эти данные позволили построить температурную зависимость скорости гетерогенного зарождения кристаллов для стекла 2, которая по своей форме и положению не отличалась от приведенной на рис. 2. Основное отличие заключается в абсолютных величинах стационарной скорости зарождения кристаллов. При гомогенном механизме зарождения $I_{cm}(t_{max}) = 150 \text{ мм}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$, в то время как при гетерогенном механизме зарождения $I_{cm}(t_{max}) = 65700 \text{ мм}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Сравнение зависимостей числа кристаллов от времени выдержки при 460°C в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения. В табл.1 приведены значения числа кристаллов, образу-

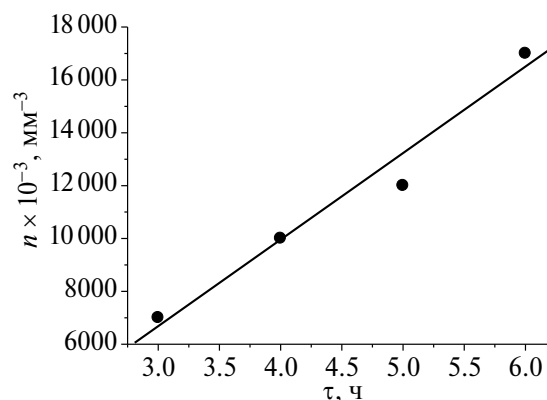


Рис. 3. Зависимость от времени числа кристаллов, гетерогенно зародившихся при температуре 460°C в стекле 2.

Таблица 1. Зависимость числа кристаллов, образующихся в объеме стекол в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения

τ, ч	$n^{\circ} \times 10^{-3}$, мм ⁻³ (стекло 1)	$n^* \times 10^{-3}$, мм ⁻³ (стекло 2)
3	20	6000
4	27	10000
5	30	12000
6	40	18000

ющихся в объеме стекла в условиях гомогенного (n°) и суммарного гомогенного и гетерогенного (n^*) зарождения в серебряносодержащем стекле 2 в зависимости от времени термообработки при температуре 460°C. Из сравнения зависимостей видно, что для времени термообработки 6 ч число кристаллов дисиликата лития n^* , зародившихся на серебре, выросло в 450 раз.

Оптические свойства стекол с наночастицами серебра. Максимальная скорость зарождения кристаллов дисиликата лития наблюдается при температуре 460°C, поэтому для исследований оптических свойств стекол мы выбрали именно эту температуру. Образцы выдерживали в течение 3 ч. На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности образцов D от длины волны после зарождения в них кристаллов при 460°C для исходного стекла 1 и облученных стекол 2 и 4 с фоточувствительными примесями. Видно, что зависимость оптической плотности

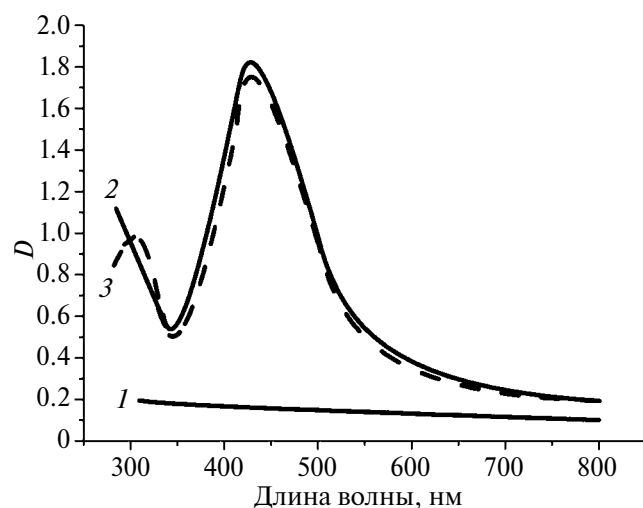


Рис. 4. Зависимости оптической плотности образцов от длины волны после зарождения кристаллов в течение 3 ч при 460°C: 1 — исходное стекло 1 без примесей; 2 и 3 — предварительно облученные рентгеновским излучением в течение 10 мин стекло 2 с примесью Ag и стекло 4 с примесью $\text{CeO}_2 + \text{Ag}$ соответственно.

стекла 1 (кривая 1) не имеет максимумов, она монотонно уменьшается с длиной волны. Оптическая плотность стекла 2 с серебром (кривая 2) имеет только один максимум при $\lambda = 425$ нм, а стекла 3 с церием и серебром (кривая 3) имеет два максимума: первый при 310 нм, второй при $\lambda = 425$ нм. Отсюда можно сделать вывод, что полоса поглощения на длине волны $\lambda = 310$ нм связана с присутствием в стекле ионов трехвалентного церия [32], а полоса в интервале $\lambda = 400\text{--}450$ нм соответствует положению плазмонного резонанса наночастиц Ag.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

У стекол стехиометрического состава дисиликата лития $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол.%) без добавок и с добавками фоточувствительных примесей серебра (0.03 мас.%) и диоксида церия (0.05 мас.%), введенными как порознь, так и совместно, изучены кристаллизационные и оптические свойства. Установлено, что полоса поглощения на длине волны $\lambda = 310$ нм связана с присутствием в стекле дисиликата лития ионов трехвалентного церия. Полоса поглощения на длине волны $\lambda = 400\text{--}450$ нм соответствует положению плазмонного резонанса наночастиц серебра. При рентгеновском облучении в стекле скорость стационарного зарождения дисиликата лития на наночастицах серебра на глубине 0.5 мм в 450 раз выше скорости зарождения в гомогенных условиях нуклеации, что позволяет рекомендовать литиевосиликатное стекло с указанными добавками в качестве материала для получения фотоситаллов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС 1023032900385-8-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягдовский В.Д. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295–3299.
2. Подлегаева Л.Н., Руссаков Д.М., Созинов С.А., Морозова Т.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 376–380.

3. Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитратсульфатным методами // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 5. С. 607–619.
4. Кудряшов М.А. Морфология, оптические и электрофизические свойства новых композиционных материалов на базе полимеров, содержащих наночастицы серебра: // Дис. канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород. 2020. 149 с.
5. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., De Filpo G. Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах Ag/PAN // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 69–74.
6. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., De Filpo G. Диэлектрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН // Журн. техн. физики. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 67–71.
7. Кудряшов М.А., Машин А.И., Нежданов А.В., Логунов А.А., Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А., Chidichimo G., De Filpo G. Структура и оптические свойства нанокompозитов серебро/полиакрилонитрил // Журн. техн. физики. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 80–85.
8. Kudryashov M., Logunov A., Gogova D., Mashin A., De Filpo G. Ag/PVP/PAN Nanocomposites with Triangular Nanoprisms of Silver Synthesized by UV-induced Polymerization: Morphology Manipulation and Optical Properties Tuning // Opt. Mater. 2020. V. 101. P. 109746.
9. Акованицева А.А., Аксенова Н.А., Зархина Т.С., Кротова Л.И., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Холхоев Б.Ч., Фарион И.А., Юсупов В.И., Бурдуковский В.Ф., Багратавили В.Н., Тимашев П.С. Получение и оптические свойства композиционных материалов на основе полибензимидазола и наночастиц серебра // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. Вып. 1. С. 91–97.
10. Kang M., Chung K., Baeg K.-J., Kim D.H., Kim C. Multi-layered Nanocomposite Dielectrics for High Density Organic Memory Devices // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 4. P. 043302.
11. Palza H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. № 1. P. 2099–2116.
12. Tamayo L., Palza H., Bejarano J., Zapata P.A. Polymer Composites with Metal Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications // Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles/ Ed. Pielichowski K., Majka T.M. Amsterdam: Elsevier, 2019. Ch. 8. P. 249–286.
13. Stepanov A.L. Optical Properties of Polymer Nanocomposites with Functionalized Nanoparticles // Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles/ Ed. Pielichowski K., Majka T.M. Amsterdam: Elsevier, 2019. Ch. 10. P. 325–355.
14. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Гусейнов Д.В., Белов А.И., Костюк А.Б., Королев Д.С., Федонин М.П., Павлов Д.А., Бобров А.И., Николичев Д.Е., Боряков А.В. Влияние ионного облучения на морфологию, структуру и оптические свойства наночастиц золота, синтезированных в диэлектрических матрицах SiO₂ и Al₂O₃ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 8. С. 58–64.
15. Михайлов А.Н., Костюк А.Б., Королев Д.С., Жаворонков И.Ю., Чугров И.А., Белов А.И., Бурдов В.А., Ершов А.В., Тетельбаум Д.И. Формирование методом ионной имплантации наночастиц золота в однослойных и многослойных массивах светоизлучающих нанокристаллов кремния // Изв. Академии наук. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 2. С. 243–246.
16. Uddin M.J., Chaudhuri B., Pramanik K., Middy T.R., Chaudhuri B. Black Tea Leaf Extract Derived Ag Nanoparticle-PVA Composite Film: Structural and Dielectric Properties // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 177. № 20. P. 1741–1747.
17. Kausar A. Polymer/Silver Nanoparticle Nanocomposite as Antimicrobial Materials // Frontiers Sci. 2017. V. 7. № 2. P. 31–35.
18. Barrera N., Guerrero L., Debut A., Santa-Cruz P. Printable Nanocomposites of Polymers and Silver Nanoparticles for Antibacterial Devices Produced by DoD Technology // PLOS ONE. 2018. V. 13. № 7. P. e0200918.
19. Парфенов В.В., Болтакова Н.В., Тагиров Л.Р., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И. Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса: учебно-методическое пособие; Казань: КФУ, 2012. 21 с.
20. Li K., Wu Q., Xu T., Kang Q., Yao M., Song G., Lin Y., Chen Z., Zheng T. Silver Nanoparticles with Different Morphologies: Growth Mechanism and Stability // Mater. Res. Innovations. 2016. V. 20. № 1. P. 58–66.
21. Chahal R.P., Mahendia S., Tomar A.K., Kumar S. γ -Irradiated PVA/Ag Nanocomposite Films: Materials for Optical Applications // J. Alloys Compd. 2012. V. 538. P. 212–219.
22. Chahal R.P., Mahendia S., Tomar A.K., Kumar S. SHI Irradiated PVA/Ag Nanocomposites and Possibility of UV Blocking // Opt. Mater. 2016. V. 52. P. 237–241.
23. Baffou G., Quidant R. Thermo-plasmonics: Using Metallic Nanostructures as Nano-sources of Heat // Laser Photon. Rev. 2013. V. 7. № 2. P. 171–187.
24. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1981. 464 с.
25. Simo A. Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 45. P. 18824–18833.
26. Montazerian M., Mancini M., Mauro J. C. Advanced Tools for Unveiling Nucleation in Nanostructured Glass-ceramics // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2023. V. 48. № 3. P. 411–439.
27. Shakhgildyan G.Y. et al. Microstructure and Optical Properties of Tracks with Precipitated Silver Nanopar-

- icles and Clusters Inscribed by the Laser Irradiation in Phosphate Glass // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 10. P. 14320-14329.
28. *Petit Y. et al.* On the Femtosecond Laser-induced Photochemistry in Silver-containing Oxide Glasses: Mechanisms, Related Optical and Physico-chemical Properties, and Technological Applications // *Adv. Opt. Technol.* 2018. V. 7. № 5. P. 291-309.
29. *Кочетков Д.А., Никоноров Н.В., Сычёва Г.А., Цехомский В.А.* Влияние наночастиц золота на процессы аморфизации и кристаллизации в фотоструктурируемом литиевосиликатном стекле // *Физ. и хим. стекла.* 2013. Т. 39. № 4. С. 513–521.
30. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО «Азбука-2000», 2006. 156 с.
31. *de Lamaestre R.E., Bea H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.I.* Irradiation-induced Ag Nanocluster Nucleation in Silicate Glasses: Analogy with Photography // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. № 20. P. 205431.
32. *Сычева Г.А.* Зарождение кристаллов в литиевосиликатных фоточувствительных стеклах. Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing. ISBN: 978-3-8454-1285-6. Проектный номер (24811). LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG Dudweiler Landstraße 99, 66123 Saarbrücken. 2011. 148 с.

УДК 544.228:546.661+546.714

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$)

© 2024 г. О. М. Федорова^{1, *}, Л. Б. Ведмидь^{1,2}, С. А. Упоров¹¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101²Уральский федеральный университет, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: fom55@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Методами рентгеновской дифракции, термического анализа и магнитометрии исследованы манганиты $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$). При комнатной температуре они имеют перовскитоподобную структуру, описываемую пр. гр. *Pbnm*. Частичное гетеровалентное замещение катионов Eu^{3+} на Sr^{2+} приводит к снижению ян-теллеровского (Я-Т) искажения кристаллической структуры манганитов за счет уменьшения количества ионов Mn^{3+} , участвующих в механизме искажения. При повышении температуры манганиты европия демонстрируют переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное (Я-Т-переход), причем замещение 25% катионов европия стронцием снижает температуру структурного Я-Т-перехода более чем в 4 раза. Исследованные манганиты проявляют магнитный переход парамагнетик–антиферромагнетик с характерной температурой Нееля (T_N). Замещение 25% катионов Eu на Sr приводит к повышению T_N с 49 К при $x=0.0$ до 65 К.

Ключевые слова: манганиты европия, кристаллическая структура, магнитные свойства**DOI:** 10.31857/S0002337X24040129, **EDN:** MYYOVB

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ на основе переходного металла марганца и редкоземельных элементов (R^{3+}) (с частично замещающими их щелочноземельными ионами ($\text{M}^{2+}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)) интенсивно изучаются в течение последних десятилетий. Эти оксиды обладают широким спектром интересных физических свойств, включая электрические, упругие, термохимические и магнитные [1–4], поэтому они востребованы в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [5], катализаторов [6], электронных датчиков и устройств памяти [7]. Манганиты с общей формулой RMnO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Dy}$) имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру, прототипом которой является перовскит ABO_3 . Катионы редкоземельных элементов занимают позиции А в этой структуре, а катионы марганца – В. Присутствие в соединении трехвалентного марганца вызывает искажения, называемые ян-теллеровскими (Я-Т), обусловленные упорядочением *d*-орбиталей Mn [8]. Частичное замещение трехвалентного катиона R^{3+} на двухвалентный M^{2+} в манганитах приводит к увеличению среднего радиуса катиона $\langle r_A \rangle$ в А-подрешетке и трансформации кристаллической структуры. Это определяет разнообразие магнитных и элек-

трических фаз, свойства которых зависят от типа и концентрации замещающих ионов. Кроме того, гетеровалентное замещение в А-подрешетке увеличивает степень окисления части катионов Mn^{3+} до Mn^{4+} в В-подрешетке, чтобы компенсировать общий дисбаланс заряда. Исходный манганит EuMnO_3 с понижением температуры демонстрирует свойства антиферромагнетика (АФМ) А-типа, замещение элементами Sr и Ca усиливает ферромагнитную (ФМ)-область. Температура перехода АФМ → ФМ зависит от вида замещающих катионов, входящих в состав соединения, и их концентрации [9, 10]. Такое поведение объясняется теорией «двойного обмена» как следствия обмена электронами между Mn^{3+} и Mn^{4+} . В манганитах $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ион Eu^{3+} обладает немагнитным основным состоянием ($J = 0$) из-за малого ионного радиуса. Поэтому магнитное состояние манганитов европия определяется обменными взаимодействиями между разновалентными ионами Mn [11]. Гетеровалентное замещение $\text{Eu}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ увеличивает температуру магнитного упорядочения и повышает электропроводность манганитов европия [12].

Сложное магнитное состояние зафиксировано в манганите $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при изменении температуры и магнитного поля. Без магнитно-

го поля в широком диапазоне температур выше 100 К он остается в состоянии, подобном состоянию Гриффитса, характеризующемуся наличием ФМ-кластеров в основном АФМ-состоянии при температуре ниже 100 К. При приложении поля 0.8–1 Тл в АФМ-фазе возникает и растет ФМ-фаза, что приводит к серии фазовых переходов: сначала парамагнитная фаза (ПМ)→АФМ, затем АФМ→ФМ. При поле более 2.3 Тл фиксируется простой ПМ–ФМ-переход [13]. Манганиты $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ интересны тем, что катион европия может быть в двух степенях окисления – 2+ и 3+ [12]. В этой системе, кроме двойного обмена, может происходить реакция $\text{Eu}^{3+}(4f^6) + \text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}(4f^7) + \text{Mn}^{4+}(3d^3)$. Много исследований проведено с высокими уровнями допирования ($0.45 \leq x \leq 0.6$) [11–13], но влияние малых концентраций стронция на структуру и магнитные свойства манганитов европия менее исследованы.

Целью работы является установление связи физико-химических свойств (кристаллической структуры, магнитных характеристик) манганитов европия с температурой и химическим составом при гетеровалентном замещении стронцием по А-подрешетке перовскитоподобной структуры, что позволит найти составы, подходящие для использования в качестве ТОТЭ или электронных датчиков и устройств памяти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0$; 0.25) были синтезированы методом твердофазной реакции. Исходными материалами для синтеза служили: Eu_2O_3 (Merck Aldrich, 99.9%), SrCO_3 (qualified as “high purity”) и Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%). Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Затем их смешивали в необходимых пропорциях, прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и про-

водили обжиг при температуре 1380°C в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением внутри печи. Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 20° – 70° по 2θ с шагом 0.03° и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур 20 – 1200°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), выдержке при каждой температуре 10 мин и последующей съемке в диапазоне углов 20° – 60° по 2θ с шагом $0/02^\circ$ и выдержкой 1.5 с.

Изучение особенностей термических свойств соединений выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH) с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен при линейном нагреве со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1200°C .

Магнитные измерения проводились с использованием криогенного вибрационного магнитометра CFS-9T-CVTI в диапазоне температур от 4 до 300 К и магнитных полей до 50 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы имеют при комнатной температуре структуру перовскита, описываемую пр. гр. *Pbnm* (рис.1). Соотношение параметров элементарной ячейки для манганитов EuMnO_3 и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($c/\sqrt{2} < a < b$) характерно для искаженной O^3 -фазы с орбитальным упорядочением, вызванным эффектом Я-Т [14].

Из рис. 1 видно, что с введением стронция снижается степень искажения перовскитоподобной структуры, что выражается в сближении пиков 110 и 002, (211 и 022, 020 и 112, а также 132 и 312. Рефлексы 023, 131, 311 и 024 исчезают. Таким образом, структура $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ стано-

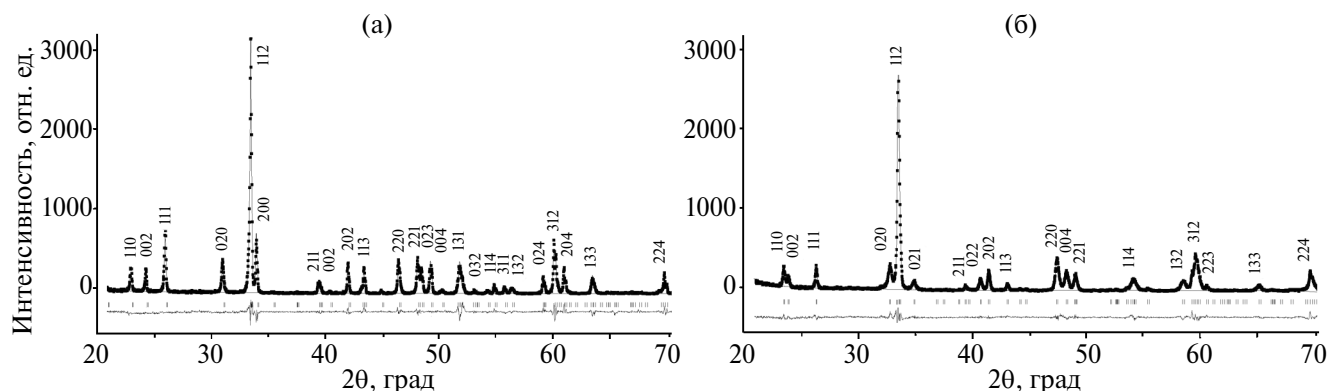


Рис. 1. Дифрактограммы манганитов EuMnO_3 (а) и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (б).

вится более симметричной по сравнению с чистым манганитом европия, приближаясь к тетрагональной.

Перовскитоподобные манганиты демонстрируют большую чувствительность к величине фактора толерантности Гольдшмидта $t = (r_R + r_O) / \sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)$, который показывает степень отклонения от идеальной (кубической) структуры перовскита, где $t = 1$. При достаточно низких значениях t кубическая симметрия нарушается наклонами и поворотами октаэдров MnO_6 . В перовскитоподобных манганитах редкоземельных элементов энергетически активными орбиталями являются орбитали $Mn d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ [14]. Для устранения вырождения внешней d -орбитали Mn Я-Т-искажения трансформируют октаэдр MnO_6 . Это позволяет компенсировать несоответствие в длинах связей между $R-O$ и $Mn-O$ для того, чтобы реализовать устойчивость структуры при $t < 1$. Гетеровалентное замещение части катионов Eu^{3+} на Sr^{2+} в структуре манганита $EuMnO_3$ увеличивает средний радиус катиона в А-подрешетке и приводит к смешанному валентному состоянию ионов марганца $Mn^{3+}(3d^4)/Mn^{4+}(3d^3)$ в В-подрешетке. Повышение степени окисления некоторой части ионов марганца $Mn^{3+}(r_{эф} = 0.65 \text{ \AA})$ до $Mn^{4+}(r_{эф} = 0.53 \text{ \AA})$ способствует увеличению t и приводит к стабилизации структуры за счет уменьшения степени искажения. Замещение европия $Eu^{3+}(r_{эф} = 1.120 \text{ \AA})$ стронцием $Sr^{2+}(r_{эф} = 1.31 \text{ \AA})$ в манганите $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ увеличивает среднее значение ионного радиуса в А-подрешетке и также увеличивает значение фактора толерантности. Искажение перовскитоподобной структуры по отношению к идеальной показывает величина орторомбической деформации D (%) [9], определяемая из соотношения

$$D = 1/3 \sum_{n=1}^3 |(a_n - \bar{a}) / \bar{a} \times 100|, \\ a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c/\sqrt{2}, \bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3}. \quad (1)$$

Как видно из табл. 1, при замещении 25% катионов европия стронцием в А-подрешетке и, следовательно, росте фактора толерантности Гольдшмидта t (т.е. приближении элементарной ячейки к кубической) D снижается (табл. 1).

Структурные параметры образцов при комнатной температуре определены методом Ритвельда с использованием программного комплекса EXPGUI [15]. Длины связей $Mn-O$ и углы $Mn-O-Mn$ являются значимыми структурными параметрами. Эволюция углов наклона и длин связей $Mn-O$ в октаэдрах MnO_6 при замещении 25% катионов европия стронцием в манганите $EuMnO_3$ представлены в табл. 2. В структуре перовскитоподобных манганитов каждый атом кислорода связан с двумя атомами марганца соседних октаэдров, поэтому наблюдается последовательное искажение октаэдров. В идеальной кубической ячейке перовскита углы $Mn-O-Mn$ составляют 180° . Искажение Я-Т вызывает наклон октаэдров MnO_6 , который характеризуется отклонением от идеального. Наклон октаэдров вдоль вертикальной оси кристалла можно рассчитать по выражению $\varphi_1 = (\pi - |Mn-O1-Mn|)/2$, в горизонтальной плоскости по выражению $\varphi_2 = (\pi - |Mn-O2-Mn|)/2$ [10]. Значения φ_1 и φ_2 уменьшаются с введением стронция в А-подрешетку структуры. В результате увеличения среднего радиуса катиона в А-подрешетке, когда часть европия замещается стронцием, происходит трансформация октаэдров MnO_6 за счет увеличения апикальной связи $Mn-O1$ и усреднения связей $Mn-O2$. Также наблюдается увеличение углов $Mn-O-Mn$.

В структуре О'-типа искажение октаэдра MnO_6 , вызванное Я-Т-воздействием, реализуется за счет трех разновеликих длин связей $Mn-O$: длинной (l), короткой (s) и средней (m). Оценить относительное Я-Т-искажение октаэдрического окружения Mn^{3+} (σ_{JT}) можно из соотношения [10]

$$\sigma_{JT} = \sqrt{(1/3 \sum_i [(Mn-O)_i - \langle Mn-O \rangle_i]^2)}, \quad (2)$$

где $\langle Mn-O \rangle$ – среднее значение длин связей.

В манганите европия с замещенным стронцием длины связей $Mn-O1(m)$ и $Mn-O2(s)$ увеличиваются, а $Mn-O2(l)$ уменьшается. Зафиксированное изменение в структурных параметрах (длины связей $Mn-O$ и углы $Mn-O-Mn$) свидетельствует о том, что эффект Я-Т ослабевает

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, средний радиус иона в А-позиции ($\langle r_A \rangle$), фактор толерантности Гольдшмидта (t) и величина орторомбической деформации (D) образцов $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0, 0.25$)

Образец	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\langle r_A \rangle$	t	$D, \%$
$EuMnO_3$	5.3264(1)	5.8431(1)	7.4421(2)	231.59(3)	1.12	0.873	4.42
$Eu_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	5.4210(1)	5.5374(1)	7.6270(2)	228.91(4)	1.16	0.890	1.06

Таблица 2. Структурные характеристики образцов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$) при комнатной температуре

Образец	EuMnO_3	$\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$
Eu/Sr–O1(Å)	2.6036(1)	2.4109(1)
	3.2653(2)	3.0307(2)
	2.3547(2)	2.4983(1)
<Eu/Sr–O1> (Å)	2.7412	2.6466
Eu/Sr–O2×2 (Å)	2.6527(1)	2.6802(2)
	2.2824(1)	2.2941(1)
	2.6135(1)	2.6039(1)
<Eu/Sr–O2> (Å)	2.5162	2.5261
Mn–O1(<i>m</i>)×2 (Å)	1.9143(1)	1.9406(1)
Mn–O2(<i>l</i>)×2 (Å)	2.1532(1)	2.1072(1)
Mn–O2(<i>s</i>)×2 (Å)	1.8938(1)	1.9191(1)
<Mn–O> (Å)	1.9871	1.9889
Mn–O1–Mn (°)	147.32	158.59
Mn–O2–Mn (°)	146.43	148.49
φ_1	16.34	10.71
φ_2	16.79	15.76
σ_{JT}	0.117	0.084
$W_{Rp}, \%$	22.3	19.5
$R_p, \%$	16.3	15.2
χ^2	2.61	2.40
$R_{Br}, \%$	8.43	7.15

в результате замещения по А-подрешетке за счет снижения концентрации ионов Mn^{3+} . Наибольшее значение Я-Т-искажения (σ_{JT}) показывает исходный манганит EuMnO_3 (табл. 2), имеющий наибольшее количество Я-Т-ионов Mn^{3+} . Зафиксированное изменение в структурных параметрах свидетельствует о том, что эффект Я-Т ослабевает в результате замещения по А-подрешетке за счет снижения концентрации ионов Mn^{3+} , соответственно, наблюдается понижение значения параметра σ_{JT} при замещении. Изменения симметрии соединений в пределах рассматриваемого уровня замещения ($x = 0.25$) не наблюдается.

Переход манганитов европия из упорядоченного состояния в неупорядоченное ($O' \rightarrow O$) может быть вызван как изменением химического

состава вследствие замещения, так и повышением температуры. При использованном нами уровне замещения при комнатной температуре переход $O' \rightarrow O$ не зафиксирован.

При нагреве образцов от комнатной температуры до 1200°C , по данным термического анализа (рис. 2), для исходного манганита EuMnO_3 определен температурный диапазон разрушения орбитального порядка, вызванного эффектом Я-Т (эндоэффект на кривой ДСК, обозначенный штриховыми линиями, при пиковой температуре 1042°C). Температура перехода Я-Т снижается до $t=250^\circ\text{C}$ при замещении европия на стронций при $x=0.25$. Полученный результат не противоречит данным [16], где наблюдалось подобное снижение температуры перехода Я-Т ($O' \rightarrow O$) в перовскитах, вызванное заменой редкоземельного металла на щелочноземельный. Гетеровалентное замещение европия на стронций уменьшает количество ионов Mn^{3+} , которые могут участвовать в механизме искажения. Таким образом, степень искажения, зависящая от концентрации стронция, и температура перехода $O' \rightarrow O$ взаимосвязаны.

Согласно данным термогравиметрии (рис. 2), на начальной стадии нагрева наблюдается незначительная убыль массы (-0.05%) исходного манганита EuMnO_3 , обусловленная удалением адсорбированных на поверхности образца газов. При последующем нагреве его масса практически не изменяется, окисления образца не происходит. Процесс окисления в перовскитоподобных манганитах связан с разрушением Я-Т-упорядочения.

Поскольку температура разрушения Я-Т-упорядочения исходного манганита достаточно высокая, последующий нагрев до температуры 1200°C (в условиях нашего эксперимента) не успевает привести к его окислению. Остаточная масса манганита EuMnO_3 в конце нагревания составляет 99.96% . Потеря массы манганита $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ на начальном этапе нагрева (0.11%) практически компенсируется по мере повышения температуры за счет его окисления после Я-Т-перехода.

Переход Я-Т в манганитах европия был подтвержден с помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции (рис. 3). Температурные зависимости параметров элементарной ячейки манганитов демонстрируют уменьшение параметра b и увеличение параметров a и c . Значения параметров a и $c/\sqrt{2}$ сходятся (рис. 3) в области перехода Я-Т. Выше этой температуры соотношение параметров элементарной ячейки становится $a < c/\sqrt{2} < b$, что указывает на переход из упорядоченной фазы в неупорядоченную

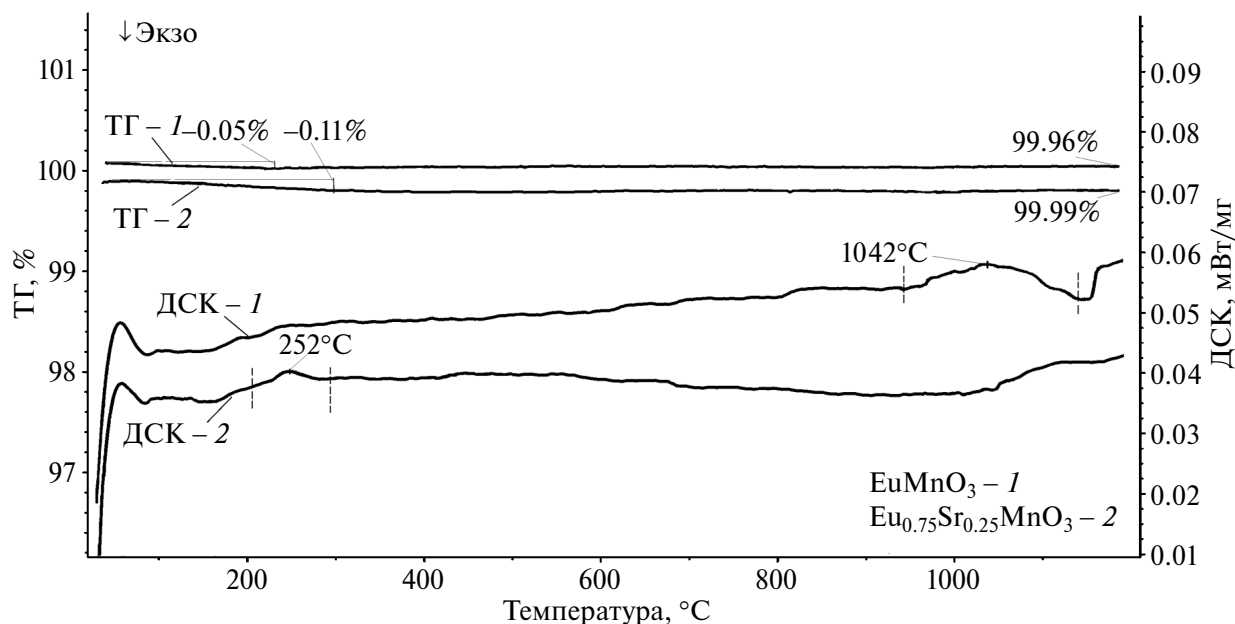


Рис. 2. ТГ- и ДСК-кривые манганитов европия $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

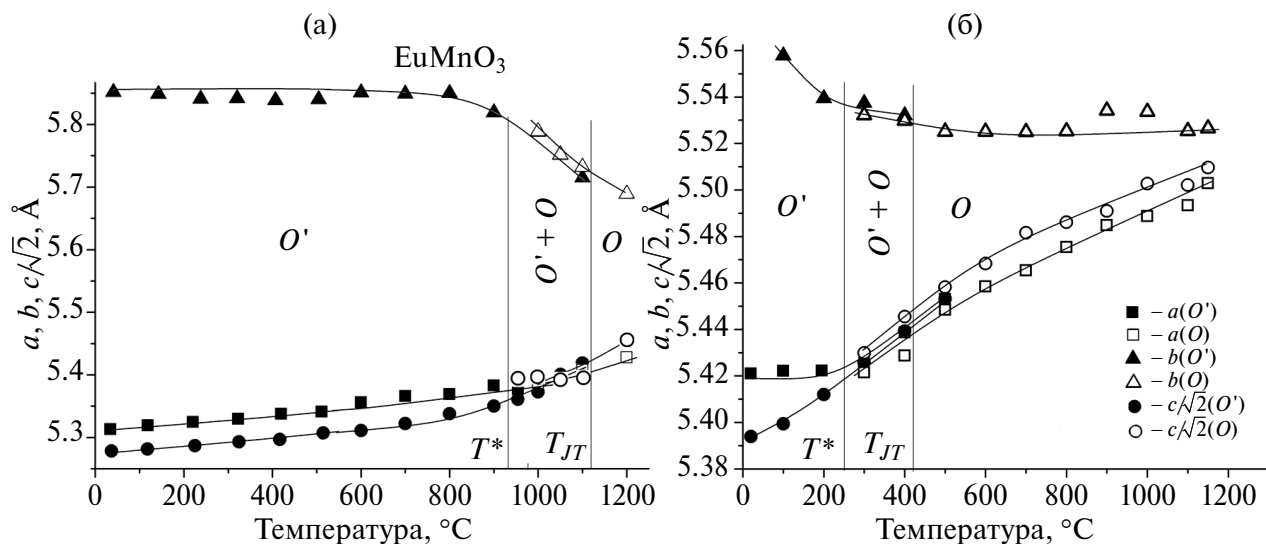


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки образцов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.0$ (а), 0.25 (б); T^* – температура начала орбитального упорядочения, T_{JT} – температура Я-Т-перехода.

($O' \rightarrow O$). Это фазовый переход первого рода, поэтому существует двухфазная область (рис. 3). Кооперативное Я-Т-искажение устраняет вырождение орбитали Mn^{3+} ниже температуры перехода T_{JT} , а ниже температуры T^* существует дальний порядок орбиталей $3d_{3x^2-r^2}$ и $3d_{3y^2-r^2}$ [17].

В перовскитоподобных манганитах RMnO_3 магнитные свойства тесно связаны с искажением их кристаллической структуры. Увеличение среднего радиуса в А-подрешетке при замеще-

нии 25% катионов Eu на Sr изменяет значимые структурные параметры: длины связей Mn–O, Eu(Sr)–O. Изменение соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в результате замещения приводит к уменьшению Я-Т-искажения, которое проявляется изменением наклона октаэдров MnO_6 и увеличением углов Mn–O–Mn. Увеличение углов Mn–O–Mn, с точки зрения обменного взаимодействия, облегчает возможность переноса электрона e_g между соседними разновалентными ионами марганца вдоль цепей

$Mn^{3+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$. Таким образом, орбитальный порядок, определяемый степенью Я-Т-искажения, изменяет магнитное состояние манганитов.

Изменение приложенных воздействий, таких как температура (как повышение, так и понижение) и магнитное поле, влияет на трансформацию кристаллической и электронной структуры манганитов. По температурным зависимостям намагниченности манганитов европия определена температура Нееля (T_N) (рис. 4), которая смещается в сторону высоких температур по мере увеличения содержания стронция. При замещении стронцием доля ионов Mn^{4+} увеличивается, обеспечивая повышенную энергию двойного обменного взаимодействия и, следовательно, высокие температуры Нееля. Снижение орторомбического (D) и Я-Т-искажений (σ_{JT}) в результате замещения европия стронцием определяет возможную передачу проводящего электрона в e_g -состоянии между соседними участками Mn . Гетеровалентное замещение Eu/Sr в манганитах приводит к перераспределению электронной плотности между А- и В-подрешетками за счет изменения зарядового состояния части катионов Mn . Таким образом, локализация дополнительных электронов на $3d$ -уровне в В-подрешетке обеспечивает увеличение магнитного момента манганитов. Это приводит к росту намагниченности и магнитной восприимчивости в замещенном стронцием манганите европия. Также растет и парамагнитная температура (θ). При этом меняется ее знак с отрицательного на положительный. Данный факт указывает на развитие ферромагнитных корреляций в антиферромагнитной подсисте-

ме марганца. Изменение характеристического параметра температуры – Кюри-Вейсса (θ) – с замещением части трехвалентных катионов двухвалентными по А-подрешетке типично для подобных систем. Во-первых, мы видим, что θ растет при допировании стронцием. Во-вторых, введение двухвалентного стронция в структуру приводит к перераспределению заряда между катионами Mn , изменяя соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} , углы связи $Mn-O-Mn$ и длины связей $Mn-O$, и в конечном итоге – к смене знака парамагнитной температуры (θ) с отрицательного на положительный. Это свидетельствует о доминировании ферромагнитных корреляций в образце, содержащем стронций.

Изотермические зависимости намагниченности (рис. 5) демонстрируют петли гистерезиса для обоих манганитов. Форма петель гистерезиса свойственна сильно анизотропным материалам. Уменьшение магнитного поля от максимального значения приводит к линейному уменьшению намагниченности, за которым следует плавная кривизна в малых полях. Ширина петли гистерезиса уменьшается при замещении части катионов Eu^{3+} на катионы Sr^{2+} .

Следует обратить внимание на изменение коэрцитивной силы (H_c) манганита европия при допировании стронцием. Коэрцитивная сила является структурно-чувствительной характеристикой. Существенное понижение значения H_c (табл. 3) при замещении 25% катионов Eu на Sr обусловлено снижением вырождения e_g -уровня, которое определяет изменение структурных характеристик: длин связей $Eu(Sr)-O$, $Mn-O$ и углов $Mn-O-Mn$.

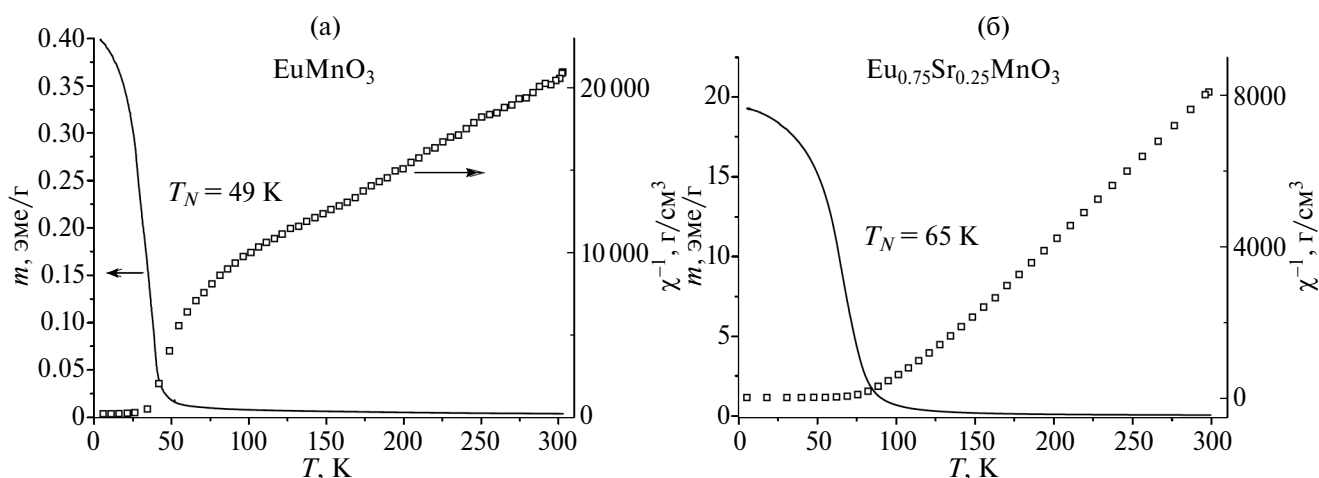


Рис. 4. Температурные зависимости намагничивания (m) и обратной магнитной восприимчивости (χ^{-1}) манганитов европия $EuMnO_3$ (а) и $Eu_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (б).

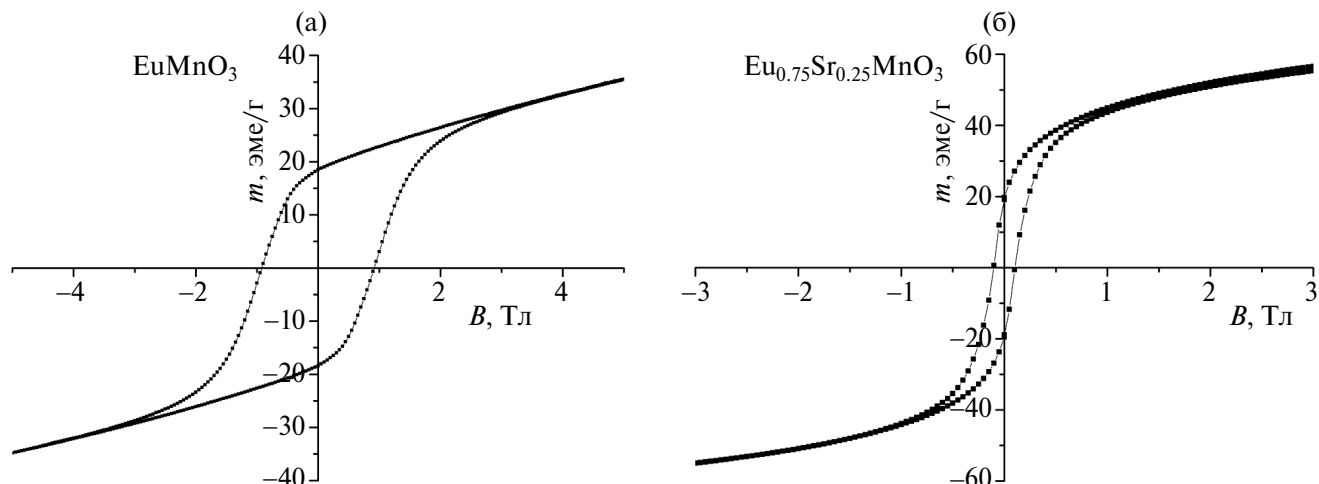


Рис. 5. Изотермические зависимости намагниченности манганитов европия EuMnO_3 (а) и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (б) при $T=4\text{K}$.

Таблица 3. Магнитные характеристики манганитов европия

Образец	T_N , К	θ , К	μ_{eff} , μB	H_c , Э	Источник
EuMnO_3	49	-87.7	6.24	9200	Наши данные
$\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	65	96	6.93	1000	Наши данные
$\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	62	63	6.8	-	[18]
$\text{Eu}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$	74	47	5.9	-	[18]
$\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$	85	22.3	6.95	-	[19]

Наши данные коррелируют со значениями магнитных параметров для образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ из работы [18]. Там же приведены данные для манганита европия, допированного кальцием. Тенденция изменения магнитных характеристик при гетероэвалентном замещении $\text{Eu}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ ($r_{\text{эф}} \text{Ca}^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$) подобна установленной в нашей работе. Необходимо отметить, что манганит $\text{Eu}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ имеет моноклинную структуру в отличие от замещенных стронцием манганитов, рассматриваемых в нашей работе, имеющих орторомбическую структуру. Из табл. 3 видно, что введение в А-подрешетку двухвалентного катиона с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Ca}} = 1.18 \text{ \AA}$) увеличивает температуру Нееля, но уменьшает эффективный магнитный момент.

Другим способом изменения магнитных свойств EuMnO_3 является изменение катионного соотношения между А- и В-подрешетками, так называемое самолегирование [19]. Мы про-

вели дополнительное исследование магнитных свойств образца $\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$. Степень ромбического искажения, обусловленная эффектом Я-Т, ослабевает с уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} и зависит от химического состава, валентного состояния марганца и размещения ионов марганца разной валентности в неэквивалентных кристаллографических позициях. В этом соединении присутствуют ионы Mn^{2+} , которые являются продуктом реакции диспропорционирования $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$. При этом сокращается число Я-Т-ионов Mn^{3+} , уменьшается степень искажения. Для сохранения электронейтральности в манганите $\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$ катионы Mn^{2+} заполняют вакансии в А-подрешетке. Для этого манганита зафиксировано повышение температуры Нееля по сравнению с исходным манганитом EuMnO_3 (рис. 6 и табл. 3). Это свидетельствует о том, что замещение трехвалентных катионов в А-подрешетке двухвалентными увеличивает ферромагнитные корреляции.

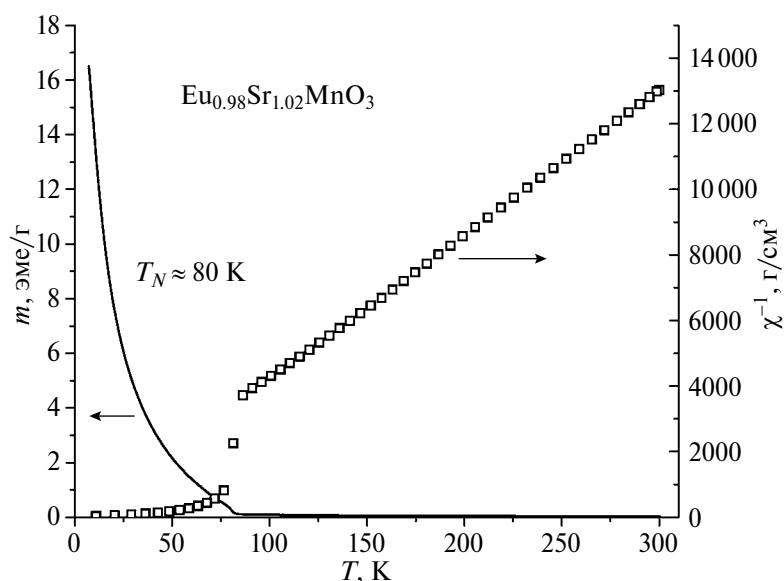


Рис. 6. Температурные зависимости намагничивания (m) и обратной магнитной восприимчивости (χ^{-1}) манганита европия $\text{Eu}_{0.98}\text{Sr}_{1.02}\text{MnO}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Манганиты $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$), синтезированные керамическим способом, при комнатной температуре имеют перовскитоподобную структуру (пр. гр. $Pbnm$). При повышении температуры эти манганиты демонстрируют Я-Т-переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Замещение части катионов европия стронцием вызывает снижение температуры Я-Т-перехода с 1042°C ($x = 0.0$) до 252°C ($x = 0.25$).

Все исследованные манганиты проявляют магнитный переход ПМ—АФМ с характерной температурой Нееля. Замещение части катионов европия стронцием в $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ смещает температуру перехода в сторону более высоких температур: от $T_N = 49\text{K}$ при $x = 0.0$ до $T_N = 65\text{K}$ при $x = 0.25$. Гетеровалентное частичное замещение Eu^{3+} на Sr^{2+} или на Mn^{2+} в А-подрешетке приводит к увеличению температуры Нееля, что свидетельствует о развитии ферромагнитных корреляций в АФМ-подсистеме марганца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН по теме № 122 013 100 200-2 на оборудовании ЦКП “Урал-М”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakthipandi K., Hossain A., Rajkumar G. Structure–Property Relations in Rare-Earth Doped Manganite Perovskites // Mater. Res. Found. 2019. V. 57. P. 149-174. <https://doi.org/10.21741/9781644900390-7>
2. Troyanchuk I.O., Samsonenko N.V., Kasper N. V., Szymczak H., Nabialek A. Magnetic and Transport Properties of EuMnO_{3+x} Substituted by Ca, Sr and Cr Ions // Phys. Status Solidi A. 1997. V. 160. P. 195-203. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199703\)160:1<195::AID-PSSA195>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199703)160:1<195::AID-PSSA195>3.0.CO;2-M)
3. Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирева В.Б., Воронников В.А., Балакирев В.Ф. Влияние концентрации бария на структурные свойства и электропроводность твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.15, 0.25$) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 412-418. <https://doi.org/10.31857/S0002337X221040047>
4. Константинова Е.И., Литвинов В.А., Рыжков М.А., Коряков А.Д., Леонидов И.А. Термоэлектрические свойства манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\Delta}$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 12. С. 1365-1371. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23120059>
5. Li Z., Li M., Zhu Z. Perovskite Cathode Materials for Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals to Optimization // Electrochem. Energy Rev. 2021. V. 5. № 2. P. 263-311. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00098-3>

6. *Ran R., Wu X., Quan C., Weng D.* Effect of Strontium and Cerium Doping on the Structural and Catalytic Properties of PrMnO_3 Oxides // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. № 9–10. P. 965–971. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.11.018>
7. *Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P., Tokura Y.* Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. № 25. P. 257201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.257201>
8. *Maris G., Volotchaev V., Palstra T. T.M.* Effect of Ionic Size on the Orbital Ordering Transition in RMnO_{3-d} // *New J. Phys.* 2004. V. 6. P. 153. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/6/1/153>
9. *Knizek K., Jirak Z., Pollert E., Zounova F., Vraislav S.* Structure and Magnetic Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Perovskites // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 100. P. 292–306. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90103-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90103-3)
10. *Karmakar S., Majumdar S., Giri T.* Tuning A-site Ionic Size in $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (R= Pr, Nd and Sm): Robust Modulation in dc- and ac- Transport Behavior // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. V. 23. P. 495902. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/49/495902>
11. *Nagaraja B.S., Rao A., Okram G.S.* Structural, Electrical, Magnetic and Thermal Studies on $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 683. P. 308–317. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.098>
12. *Tadokoro Y., Shan Y.-J., Nakamura T., Nakamura S.* Crystal Structure and Characterizations of Perovskite Oxides ($\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 ($0.0 \leq x \leq 0.5$) // *Solid State Ionics*. 1998. V. 108. P. 261–267.
13. *Wang J. Z., Sun J. R., Liu G. J., Xie Y. W., Wang D. J., Zhao T. Y., Shen B.G.* Magnetic, Electronic and Thermal Transport Properties of $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P. 104428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.104428>
14. *Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T., Fernandez-Diaz M.T.* Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a Neutron Diffraction Study // *Org. Chem.* 2000. V. 39. P. 917–923. <https://doi.org/10.1021/ic990921e>
15. *Toby B.H.* EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210–213.
16. *Vedmid' L.B., Fedorova O.M., Kozhina G.A., Uporov S.A.* Influence of Strontium Concentration on Structure and Magnetic Properties of Solid Solution $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0.15; 0.25; 0.50$) // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 312. P. 123244. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.123244>
17. *Mihalik M., Csach K., Kave V.* Cooperative Jahn-Teller Effect in $\text{NdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 857. P. 157612. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157612>
18. *Mukovskii Y. M., Hilscher G., Michora H., Ionov A. M.* Magnetic Properties, Resistivity and Heat Capacity of EuMnO_3 and $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr) Compounds // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. № 1. P. 7163–7165. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367628>
19. *Cherepanova L. A., Estemirova S. Kh., Mitrofanov V. Ya., Uporov S. A.* Cationic Nonstoichiometry, Crystal Structure, and Magnetic Properties of $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2022. V. 35. P. 3301–3307. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06415-1>