



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 1, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Низкотемпературный *one-pot* синтез нанокристаллических тонких пленок сульфида олова(II)

*Н. С. Кожевникова, Л. Н. Маскаева, А. Н. Еняшин, О. А. Липина, А. П. Тютюнник,
И. О. Селянин, И. В. Бакланова, М. В. Кузнецов, В. Ф. Марков* 3

Гиперкоординированные комплексы германия с лигандами, содержащими гидроксильные группы

Ю. А. Кондратенко, Д. В. Лёзов, А. А. Штро, В. Л. Уголков, Т. А. Кочина 14

Реакция координации марганец(III)порфиринов с пиридином как модель для получения донорно-акцепторных диад с фуллереновыми акцепторами

Е. Н. Овченкова, А. А. Елховикова, Т. Н. Ломова 25

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез и свойства несимметрично замещенных Mn(III)-нитрофенилпорфиринов

Н. В. Чижова, С. В. Звездина, А. Е. Лихонина, Н. Ж. Мамардашвили, О. И. Койфман 33

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Термодинамическое моделирование процесса CVD в системе Ni–Si–C–H

В. А. Шестаков, М. Л. Косинова 43

Исследование влияния концентрации скандия в оксидной композиции Y_2O_3 – Sc_2O_3 – Al_2O_3 – Er_2O_3 на теплофизические свойства оптической керамики

И. С. Чикулина, Д. С. Вакалов, С. Н. Кичук, В. А. Тарала, Ф. Ф. Малявин, Л. В. Кожитов 49

Фазовые равновесия в квазитройной системе Li_2O – Mn_2O_3 – Eu_2O_3

Г. А. Бузанов, Г. Д. Нипан 58

Уточнение фазовой диаграммы системы $MnSe$ – Ga_2Se_3

Ф. М. Мамедов, Р. М. Агаева, И. Р. Амирасланов, М. Б. Бабанлы 57

Определение перехода эвтектической складки в перитектическую в системе Cu(Ni)–Fe–S методом направленной кристаллизации расплава

Е. Ф. Снякова, И. Г. Васильева 75

Древо фаз, анализ кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в трехкомпонентной взаимной системе Ca, Ba || F, Cl

Т. Д. Славнов, Е. М. Егорова, И. К. Гаркушин, А. В. Бурчаков, М. А. Демина 83

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Исследование растворимости компонентов в водной системе из хлорэтилфосфонатов, дигидрофосфата, сульфата аммония и трикарбамидохлората натрия с целью разработки комплекснодействующего дефолианта

Ш. Ш. Якубов, Д. О. Обиджонов, М. Ш. Адилова, Ж. С. Шукуров, Б. Х. Кучаров, Б. С. Закиров 92

Производные (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидов: синтез и экстракционные свойства по отношению к актинидам и лантанидам

А. М. Сафиулина, А. В. Лизунов, Е. И. Горюнов, Г. В. Бодрин, И. Б. Горюнова, Т. В. Стрелкова, М. С. Григорьев, В. К. Брель, И. Г. Тананав 99

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Исследование тонких пленок MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, полученных атомно-слоевым осаждением

А. М. Максумова, И. С. Бодаев, И. М. Абдулагатов, М. Х. Рабаданов, А. И. Абдулагатов 110

Электрические свойства содопированного перовскита LaInO_3

К. Г. Белова, А. В. Егорова, С. П. Пачина, Н. А. Тарасова, И. Е. Анимица 120

Влияние положения фотонной запрещенной зоны на фотокаталитическую активность фотонных кристаллов из анодного оксида титана

М. А. Белокозенко, Н. А. Саполетова, С. Е. Кушнир, К. С. Напольский 131

УДК 549.3:546.812:564.05

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ *ONE-POT* СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ОЛОВА (II)

© 2024 г. Н. С. Кожевникова^{a, b, *}, Л. Н. Маскаева^{b, c}, А. Н. Еняшин^a, О. А. Липина^a, А. П. Тютюнник^a, И. О. Селянин^a, И. В. Бакланова^a, М. В. Кузнецов^a, В. Ф. Марков^{b, c}

^a Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^b Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^c Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

В рамках принципов “зеленой химии” с использованием подхода *one-pot* получены фоточувствительные тонкие пленки сульфида олова (II) с *p*-типом проводимости и шириной запрещенной зоны 1.03 ± 0.09 эВ. С целью расширения номенклатуры сульфидизаторов, используемых в технологии нанесения тонких наноструктурированных пленок SnS методом химического осаждения, показана эффективность применения растворов тиосульфата натрия. Установлено, что тонкие пленки SnS с хорошей адгезией к диэлектрической подложке и размером областей когерентного рассеяния ~ 30 нм могут быть получены в результате химической реакции гидролитического распада тиосульфат-ионов. Условия получения SnS обоснованы термодинамическим анализом ионных равновесий. Квантово-химическими расчетами показано, что *p*-тип проводимости синтезированных пленок SnS обусловлен, вероятнее всего, вакансиями олова.

Ключевые слова: нанокристаллический сульфид олова (II), тонкие пленки, осаждение из растворов, *p*-тип проводимости.

DOI: 10.31857/S0044457X24010011 EDN: RNPGYM

ВВЕДЕНИЕ

Моносульфид олова(II) SnS, относящийся к классу полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, представляет собой перспективное соединение для поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов [1–5]. Входящие в состав SnS олово и сера являются нетоксичными, легкодоступными и широко распространенными элементами, что делает SnS более привлекательным по сравнению с наиболее изученными на сегодняшний день соединениями поглощающих слоев на основе $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ и CdTe, содержащими либо дорогостоящие рассеянные элементы In, Ga, либо токсичный Cd. Кроме того, SnS имеет высокий коэффициент оптического поглощения ($\alpha > 10^4 - 10^5$ см⁻¹), оптимальную ширину запрещенной зоны ($E_g \sim 1.3 - 1.5$ эВ), высокие значения плотности ($10^{15} - 10^{18}$ см⁻³) и подвижности ($\sim 0.8 - 15$ см²/(В с)) свободных носителей заряда [2–4]. Соединение проявляет фотокаталитическую активность при облучении светом видимого диапазона в реакциях разложения органических красителей [6] и электрохимического разложения воды [7]. Кроме того, SnS входит в состав четверного полу-

проводникового соединения на основе $Cu_2A^{IV}B^{IV}S(Se)_4$, являющегося материалом для создания нового поколения тонкопленочных солнечных батарей [8, 9].

Для получения тонкопленочного полупроводника SnS разработан целый ряд методов, среди которых термическое вакуумное испарение [10, 11], магнетронное распыление в плазмообразующей среде аргона [12], физическое осаждение из газовой фазы [13], атомно-слоевое осаждение (молекулярное наплавление) [14], сульфидизация пленок металлического олова [15], спрей-пиролиз [16], электрохимическое осаждение [17] и химическое осаждение из растворов [18]. Среди упомянутых особый интерес представляет метод химического осаждения из растворов, который отличается высокой производительностью, простотой и минимальным энергопотреблением, наряду с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств [18–23]. В публикациях, посвященных химическому осаждению тонких пленок SnS, обсуждаются перспективы использования в качестве халькогенизатора тиоацетамида CH_3CSNH_2 [19], тиомочевины

N_2H_4CS [20] и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ [21, 22]. Однако сведений по механизму формирования тонкого слоя SnS на подложке при химическом осаждении в рамках принципов “зеленой химии”, т. е. с использованием экологически безопасного сульфидизатора $Na_2S_2O_3$, ни в российской, ни в зарубежной литературе нами не найдено.

В настоящей работе представлен простой низкотемпературный одnoreакторный (*one-pot*) синтез тонких пленок SnS, обладающих *p*-типом проводимости. В качестве сульфидизатора предложен анион тиосерной кислоты. Впервые выполнен термодинамический анализ ионных равновесий в системе $SnCl_2-Na_3C_6H_5O_7-Na_2S_2O_3-H_2O$, на основании которого выбраны составы реакционных смесей. Обсуждаются элементный и фазовый состав, степень окисления элементов, входящих в состав пленки SnS, а также кристаллическая структура, оптические и полупроводниковые свойства полученных пленок SnS. Природа возможных дефектов решетки синтезированного SnS рассмотрена с привлечением квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки SnS были получены химическим осаждением из водных растворов с использованием хлорида олова(II) $SnCl_2$ и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Роль лигандов выполняли цитрат-анионы $C_6H_5O_7^{3-}$ (Cit^{3-}). Осаждение пленок SnS проводили на ситалловые и стеклянные подложки в течение 30, 60, 90 и 120 мин при 343 К. Начальные концентрации были выбраны на основании термодинамического анализа ионных равновесий. При осаждении использовали реакционные смеси следующего состава: 0.06 моль/л $SnCl_2$, 0.15 моль/л Na_3Cit и 0.06 М $Na_2S_2O_3$. Величину pH поддерживали от 2.5 до 3.0.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок SnS изучали на рентгеновском дифрактометре Stadi-P (Stoe) в геометрии Брэгга—Брентано с CuK_{α} -излучением в интервале углов $2\theta = 5^{\circ}-100^{\circ}$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^{\circ}$ и экспозицией в точке 70 с. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов получали при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex Renishaw ($\lambda = 532$ нм, $P = 10$ мВт). Толщину пленок определяли методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре Линника МИИ-4М. Топологию и шероховатость поверхности пленок исследовали методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи комплекса NT-MDT Ntegra Prima II. Состав и основные химические формы элементов в пленках

определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Escalab MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника монохроматического рентгеновского излучения MgK_{α} (1253.6 эВ). При обработке спектров в качестве калибровочной выступала линия углерода $C1s$ с энергией связи 284.5 эВ. Травление образцов проводили аргоновой пушкой со скоростью 0.1 нм/с в течение 60 с.

Спектры светопропускания пленок SnS, осажденных на подложку из матированного стекла, были сняты на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Съемку проводили стандартным методом в диапазоне длин волн 200–1700 нм с шагом сканирования 1 нм. Коэффициенты поглощения α рассчитывали по формуле: $\alpha = 1/\tau \ln(1/T)$, где T – светопропускание пленки при заданной длине волны; τ – толщина пленки, см. Тип проводимости пленок SnS определяли методом термозонда по стандартной методике [23].

Квантово-химические расчеты комплектного и дефектного сульфида олова(II) выполняли в рамках метода теории функционала электронной плотности (DFT), как имплементировано в программе SIESTA 4.0 для периодических систем [24, 25]. Обменно-корреляционный потенциал описывали в приближении обобщенного градиента по Педью—Бурке—Эрнцерхофу. Волновые функции валентных состояний представляли в базисе двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций (дабл-дзета базис). Численное интегрирование проводили по сетке в прямом пространстве с обрезанием по энергии в 300 Ry. Набор *k*-точек генерировали методом Монкхорста—Пака с радиусом обрезания 15 Å. Все расчеты проводили с полной оптимизацией параметров решетки и атомных координат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ начальных условий образования твердой фазы SnS

Выбор состава реакционной смеси и условий получения пленок SnS методом химического осаждения был сделан на основании предварительного термодинамического моделирования граничных условий для образования твердой фазы SnS и примесной фазы $Sn(OH)_2$ в системе $SnCl_2-Na_3Cit-Na_2S_2O_3-H_2O$ по разработанной ранее методике [26]. При проведении анализа ионных равновесий учитывали образование всех известных комплексных форм олова: $SnOH^+$ ($pK_1 = 11.6$); $Sn(OH)_2$ ($pK_2 = 20.94$);

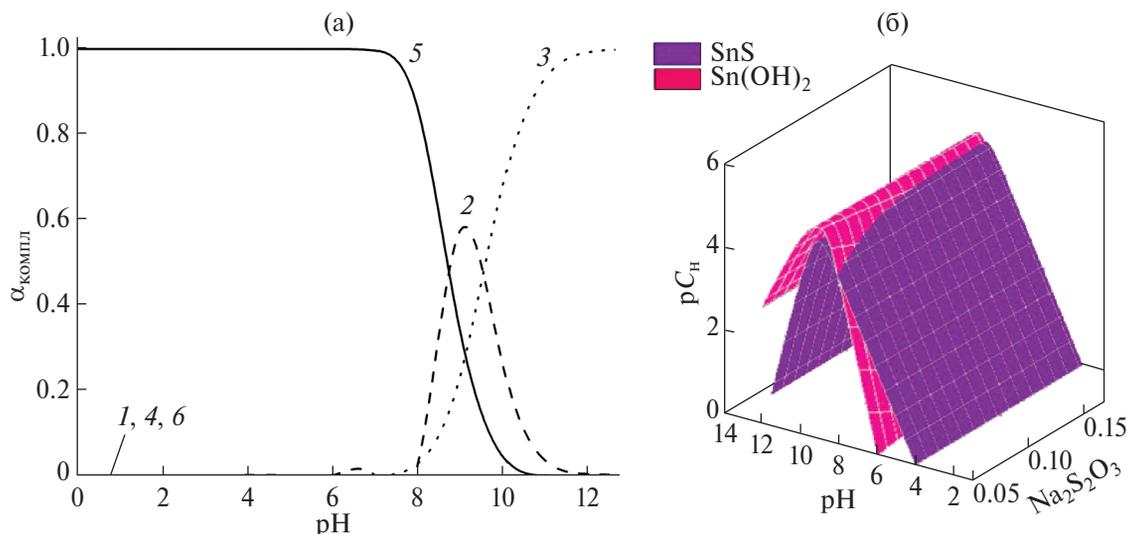


Рис. 1. Термодинамический анализ начальных условий образования твердой фазы SnS в водном растворе при 298 К: а — долевые концентрации (α) комплексов SnOH⁺ (1), Sn(OH)₂ (2), Sn(OH)₃⁻ (3), SnCit⁻ (4), SnCit₂⁴⁻ (5), Sn(OH)Cit²⁻ (6), образующихся в реакционной системе SnCl₂–Na₃Cit–H₂O; б — граничные условия образования твердых фаз SnS и Sn(OH)₂ в зависимости от pH среды и концентрации Na₂S₂O₃ в реакционной системе SnCl₂–Na₃Cit–Na₂S₂O₃–H₂O.

Sn(OH)₃⁻ ($pK_3 = 25.39$); SnCit⁻ ($pK_4 = 7.37$); SnCit₂⁴⁻ ($pK_5 = 12.8$); SnOHCit ($pK_6 = 12.56$) [27]. Критерием образования SnS в разбавленных растворах в первом приближении служило равенство $\text{ПИ}_{\text{SnS}} = \text{ПР}_{\text{SnS}}$, где ПИ_{SnS} — ионное произведение, $\text{ПР}_{\text{SnS}} = 10^{-25}$ при 298 К — произведение растворимости твердой фазы SnS [27]. Графическая зависимость доли комплексных форм металла ($\alpha_{\text{компл}}$) от величины pH среды приведена на рис. 1а.

При pH < 7.5 основной формой олова в растворе является комплексный анион SnCit₂⁴⁻ (рис. 1а). В области pH от 7.5 до 11 возрастает доля Sn(OH)₂, максимум которой достигается при pH 9.2. При pH > 9 начинает увеличиваться содержание комплекса Sn(OH)₃⁻, при pH > 12 данный комплекс является основной формой олова в растворе. Комплексы SnOH⁺, SnCit⁻ и Sn(OH)Cit²⁻ во всем диапазоне pH содержатся в малом количестве. Таким образом, взаимодействие раствора хлорида олова SnCl₂ с тиосульфатом натрия Na₂S₂O₃ в присутствии комплексобразующего агента Na₃Cit в водном растворе при pH < 7 описывается ионной реакцией:



Теоретические расчеты граничных условий образования SnS и Sn(OH)₂ выполнены при постоянной концентрации Na₃Cit 0.15 моль/л (рис. 1б). При учете кристаллизационного фактора [26] образование фазы SnS возможно при pH > 4. В области концентраций халькогенизатора Na₂S₂O₃ 0.05–0.2 моль/л возможно совместное осаждение SnS и Sn(OH)₂ в интервале pH от 6 до 12 (рис. 1б), при этом мини-

мальное содержание SnCl₂ C_H, необходимое для образования SnS, почти не изменяется во всем диапазоне концентраций Na₂S₂O₃. Следовательно, оптимальными условиями осаждения SnS, теоретически исключающими образование твердой фазы Sn(OH)₂, можно считать слабокислую область pH ~4–6.

Фазовый и химический состав тонких пленок SnS

На рис. 2 приведены экспериментальные рентгенодифракционные спектры тонких пленок SnS на ситалловой подложке и спектр ситалловой подложки без пленки. Кроме того, показаны теоретические спектры α -SnS и основных компонентов ситалла (силиката магния MgSiO₃ и рутила TiO₂). На рентгенограммах пленок SnS, полученных при различной длительности синтеза, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для орторомбической структуры α -SnS (пр. гр. *Pnma*). Рентгенофазовый анализ не выявил наличия в пленке других, помимо α -SnS, оловосодержащих кристаллических фаз. Точный размер областей когерентного рассеяния (ОКР) экстраполяционным методом Вильямсона—Холла [28] установить сложно из-за наличия анизотропии уширения дифракционных рефлексов. Усредненное значение ОКР одинаково для всех образцов пленок и составляет 26 нм, что свидетельствует о прекращении роста монокристаллических частиц SnS после 60 мин синтеза.

На рис. 3 представлены КР-спектры пленок SnS. Линии при ~70 (B_{1g}), ~90 (A_g), ~170 (B_{3g}), ~190 (A_g) и ~220 (A_g) см⁻¹ характерны для α -SnS. Линии при

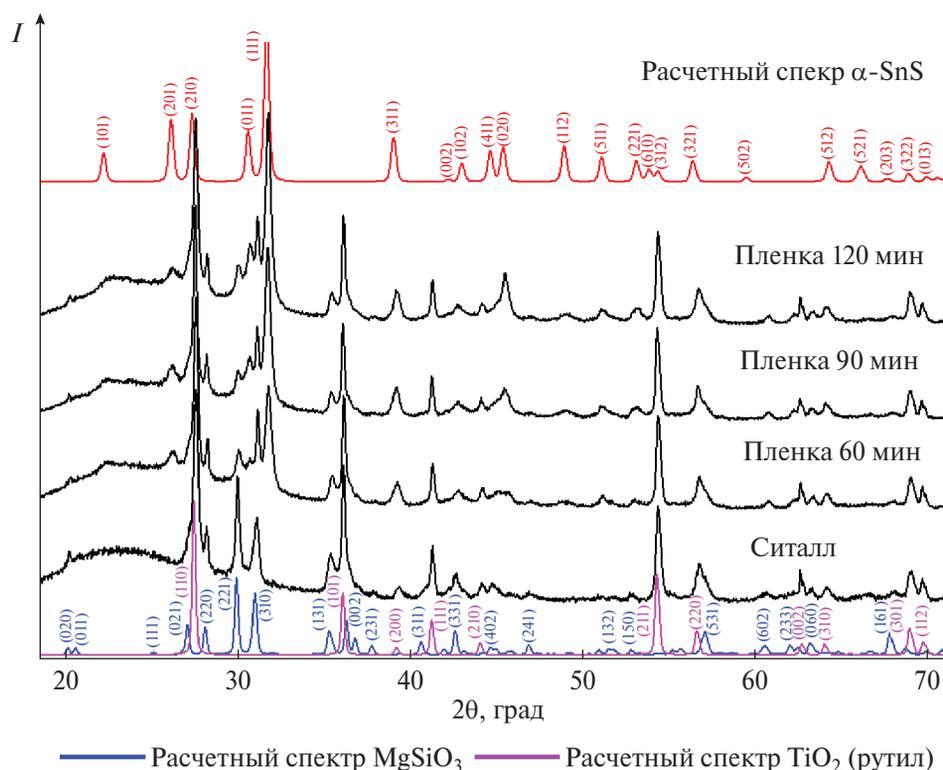


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К и 60, 90, 120 мин синтеза. Экспериментальная рентгенограмма ситалловой подложки. Расчетные рентгенограммы α -SnS орторомбической структуры (пр. гр. $Pnma$) и основных компонентов ситалловой подложки: MgSiO_3 и TiO_2 (рутил).

~ 90 , ~ 170 и $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ соответствуют поперечной оптической (ТО) моде. Пики при ~ 70 и $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ относятся к продольным оптическим (ЛО) модам [29]. При коротком времени (30 мин) формирования пленки в КР-спектре обнаруживается малый по интенсивности пик при 151 см^{-1} . С увеличением времени процесса данная линия исчезает с образованием слабых пиков в диапазоне $170\text{--}180 \text{ см}^{-1}$ (B_{3g}). Линия при $\sim 140 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к моде B_{2u} , которая активна в ИК-спектре. Появление в спектрах КР дополнительных линий является следствием нестехиометрии или искажения структуры в результате разупорядочения атомов. Происходит снятие вырождения колебаний, расщепление линий на компоненты и появление неактивных мод.

Для исследования элементного состава синтезированных пленок SnS методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был проведен локальный элементный анализ пленки, полученной при времени осаждения 120 мин. Установлено, что пленка состоит преимущественно из олова и серы со средним содержанием 40.3 и 41.1 ат. % соответственно. Содержание кислорода составляет 18.6 ат. %.

Изучение элементного состава, химического и электронного состояния элементов на поверхности

изучаемых пленок проводили также методом РФЭС. На рис. 4 приведены обзорные РФЭС-спектры пленки до и после травления, отмечены линии олова Sn3p, Sn3d и Sn4d, серы S2p и S2s, кислорода O1s, углерода C1s, а также Оже-линии кислорода и олова. Из полученных спектров видно, что как на поверхности, так и в объеме присутствуют основные элементы материала тонкой пленки (олово и сера), а также побочные элементы — О и С. Других элементов, например Si, Ti, Mg, что говорило бы о включении в спектр материала подложки, или Cl, что указывало бы на наличие примесей исходной соли олова, обнаружено не было.

Травление пленок аргоновым пучком позволяет очистить поверхность образцов от различного рода загрязнений и снизить или практически полностью избавиться от углерода и кислорода. Так, после травления пленки Ag^+ -пучком на глубину 6 нм концентрация кислорода снижается в пять раз и оценивается нами на уровне ~ 1 ат. %.

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и РФЭС согласуются между собой, обнаруживая сверхстехиометрический избыток атомов S ~ 1 ат. %. Высокое содержание кислорода в исходной пленке (16–18 ат. %) обусловлено его при-

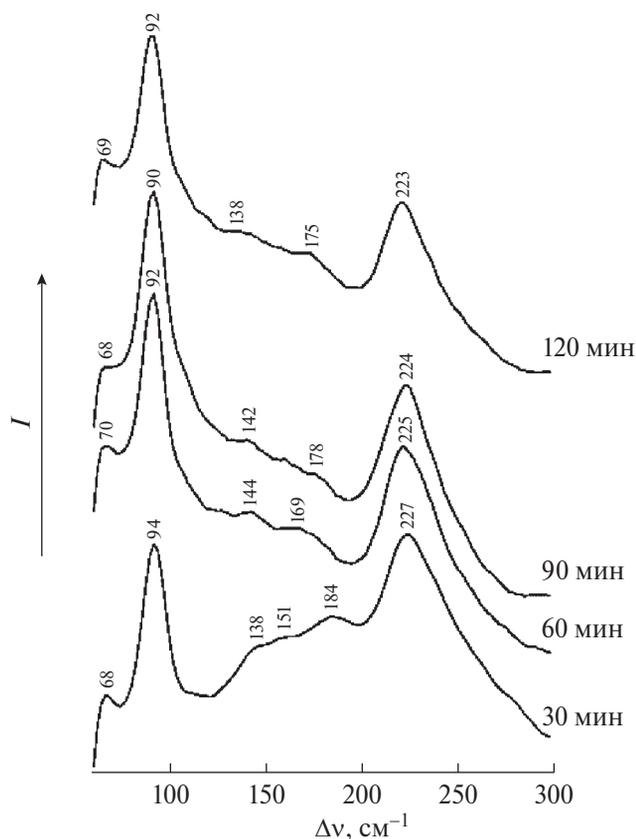


Рис. 3. КР-спектры тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К и 60, 90 и 120 мин синтеза на ситалловых подложках.

существом в поверхностном слое глубиной 6–10 нм в виде соединения SnO или Sn(S,O) [30, 31].

Скорость роста, топология и фрактальная размерность поверхности тонких пленок SnS

В первые 30 мин синтеза на ситалловой подложке происходит активный рост толщины пленки до ~100 нм со скоростью 3.5 нм/мин (0.057 нм/с). Последующая выдержка подложки в реакционной смеси в течение еще 30 мин (до 60 мин) приводит к увеличению толщины до ~210 нм. Скорость роста пленки сохраняется прежней. В интервале 60–90 мин толщина пленки монотонно увеличивается от 210 до 480 нм со средней скоростью ~9 нм/мин

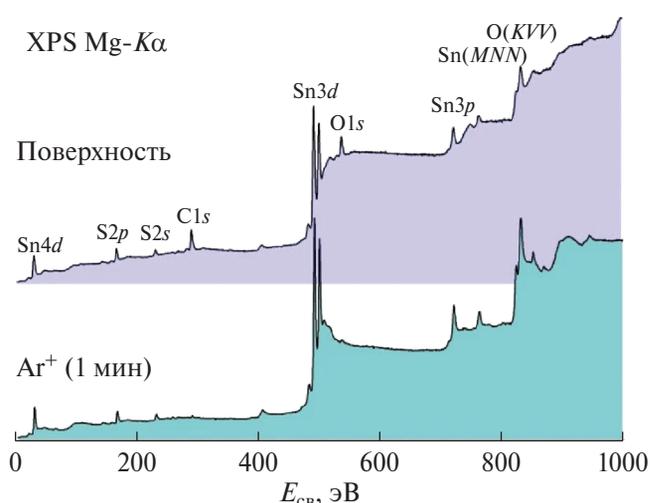


Рис. 4. Обзорные спектры поверхности пленки SnS, осажденной в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 120 мин: до (поверхность) и после (Ag^+ в течение 1 мин) травления ионами Ag^+ (4 кэВ) на глубину ~6 нм.

(~0.15 нм/с), т. е. наблюдается повышение скорости формирования пленки в ~3 раза по сравнению с первоначальным периодом роста. В течение последующих 30 мин толщина пленки возрастает до 670 нм, и идет снижение скорости роста пленки на ситалле до ~6 нм/мин (~0.1 нм/с).

На рис. 5 представлены типичные АСМ-изображения пленок SnS. На начальном этапе синтеза (до 30 мин) частицы SnS, из которых формируется пленка, имеют вытянутую форму длиной 200–300 нм и шириной 50–100 нм. При увеличении длительности синтеза до 60 мин морфология пленки меняется, частицы агломерируются, при этом пленка сохраняет островковый характер с большим количеством пустот (впадин). Учитывая среднюю толщину пленки ~210 нм к моменту 60 мин синтеза, очевидно, что агломераты имеют плоское строение и заполняют поверхность подложки в двумерном пространстве. В конце синтеза, спустя 120 мин осаждения, пленка становится плотной, отдельные крупные агломераты уже не видны, а пленка состоит из мелких вытянутых частиц длиной ~200–400 нм. В табл. 1 представлены параметры, описывающие топологию поверхности

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности пленок SnS в начале и в конце процесса осаждения, полученные в результате обработки АСМ-изображений

Параметр	Время осаждения, мин	
	30	120
Средняя арифметическая шероховатость R_a , нм	158.0	91.5
Среднеквадратичная шероховатость R_q , нм	194.4	115.1
Коэффициент асимметрии профиля шероховатости R_{sk}	-0.4	-0.2
Максимальная высота профиля R_z , нм	506.5	322.0

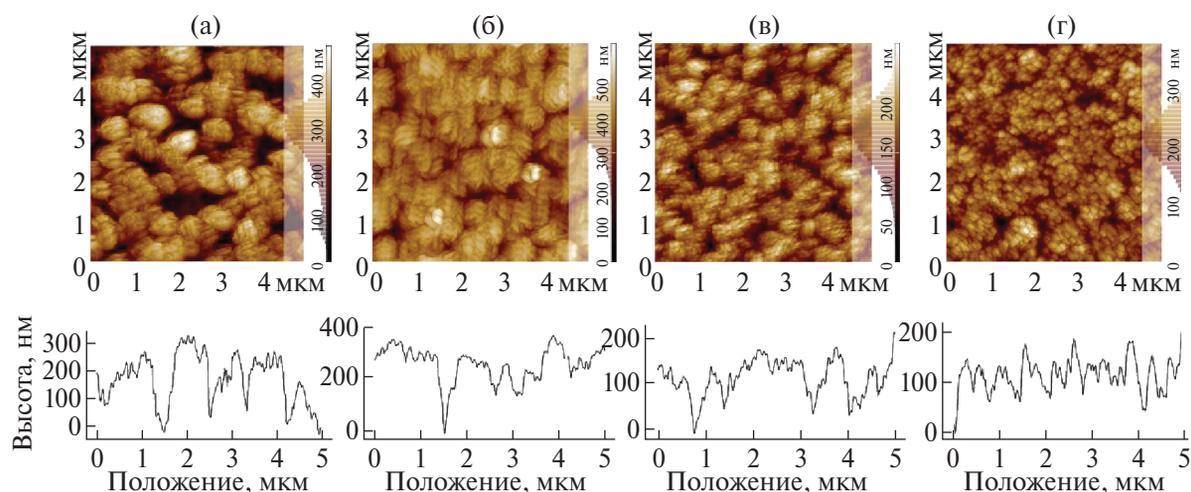


Рис. 5. Топология поверхности и профили поверхности по нормали, проведенные через центр изображения, тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К на ситалловых подложках, в зависимости от длительности синтеза, мин: 30 (а), 60 (б), 90 (в), 120 (г). Размер АСМ-изображений $5 \times 5 \text{ мкм}^2$.

пленок SnS, полученных после 30 и 120 мин синтеза. Для пленок характерны достаточно резкие перепады высот рельефа, о чем свидетельствует значительная разница между максимальной высотой профиля поверхности R_z и параметрами, определяющими среднюю арифметическую R_a и среднеквадратичную R_q шероховатости. Максимальным значением средней арифметической и среднеквадратичной шероховатости, а также максимальной высотой профиля R_z обладает пленка, полученная в течение 30 мин синтеза.

Таким образом, с увеличением длительности синтеза количество твердой фазы SnS на подложке растет, слои становятся более плотными, при этом зерноподобная форма и размер частиц практически не меняются. Учитывая, что усредненное значение ОКР для всех образцов пленок не превышает 30 нм, можно утверждать, что частицы вытянутой формы представляют собой агрегаты наночастиц. Для всех образцов характерны достаточно резкие перепады высот рельефа (рис. 5).

Тип проводимости тонких пленок SnS

Согласно данным метода термо-ЭДС, все синтезированные пленки SnS вне зависимости от длительности синтеза обладают *p*-типом проводимости. Известно, что для беспримесных сульфидов олова именно избыток атомов металла или серы определяет *n*- или *p*-тип проводимости соответственно [32].

Квантово-химические расчеты

На основании данных энергодисперсионной рентгеновской и КР-спектроскопии, а также РФЭС

о несовершенном составе как минимум приповерхностных областей, а именно о возможной нестехиометрии между Sn и S, наличии кислородсодержащих фаз, установлено, что *p*-тип проводимости может быть обусловлен одним или несколькими типами дефектов. Дефицит олова в составе может объясняться как вакансиями в подрешетке Sn, так и избыточными атомами серы, насыщающими поверхность SnS. Кислород может присутствовать как в виде замещающих серу атомов, так и в виде адсорбата на поверхности SnS. Индивидуальная роль каждого из этих дефектов может быть выяснена с помощью квантово-химического моделирования.

Используемая нами DFT-схема хорошо воспроизводит параметры решетки α -SnS (теор. $a = 4.04$, $b = 4.34$, $c = 11.42 \text{ \AA}$) и привлекалась ранее для предсказания свойств нового полиморфа π -SnS [33] и наночастиц SnS с *n*-типом проводимости [34]. Согласно расчетам, кристалл SnS является полупроводником с шириной фундаментальной запрещенной щели не менее $E_g = 0.77 \text{ эВ}$. Классические схемы DFT-метода традиционно недооценивают величину запрещенной щели [35], что, однако, не мешает обсуждать ее относительную величину. Для изучения как поверхностных, так и решеточных дефектов использовали суперъячейку $3a \times 3b$ слэба (001)SnS толщиной в 3 молекулярных слоя с межстенным пространством в 23 \AA между периодическими образами. Согласно расчетам, такая “совершенная” пленка оказывается полупроводником с величиной $E_g = 1.09 \text{ эВ}$, что больше, чем расчетная величина E_g у монокристалла, и объясняется эффектом “квантового конфайнмента”. Теоретические плотности электронных состояний свидетельствуют о том, что

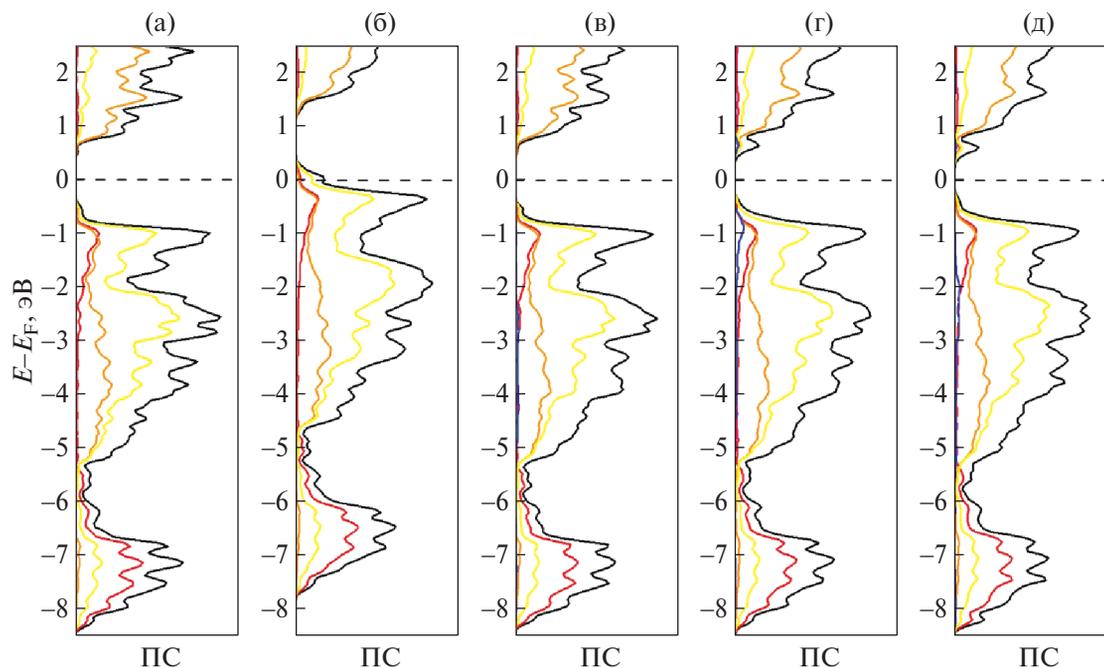


Рис. 6. Плотность электронных состояний (ПС) для слэбов (001)SnS в случае комплектного состава и решетки (а) и в случае дефектов: SnS с вакансиями в подрешетке Sn (б), SnS с замещением S на O (в), SnS с адсорбированными атомами S (г) и SnS с адсорбированными атомами O (д). Sn5s-, Sn5p- и S3p-состояния обозначены соответственно красным, оранжевым и желтым цветом. O2p- или S3p-состояния примесей замещения или адсорбатов обозначены синим цветом. Расчеты DFT GGA.

наличие поверхности не изменяет характер их распределения и тип химического связывания по сравнению с монокристаллом SnS (рис. 6а). Дно зоны проводимости представлено преимущественно Sn5p-состояниями. Потолок валентной полосы при $-5.5 \dots -0.5$ эВ относительно уровня Ферми состоит из S3p-состояний со значительной примесью Sn5s- и Sn5p-состояний. Нижележащая полоса в интервале $-6 \dots -8$ эВ представлена преимущественно валентными Sn5s-состояниями.

Согласно расчетам, основные черты зонной структуры и распределения плотности электронных состояний SnS сохраняются и при появлении точечных дефектов в объеме или на поверхности (рис. 6б–6д). Однако только в одном из рассмотренных вариантов — вакансии в подрешетке Sn — будет наблюдаться смещение уровня Ферми в область валентной полосы, обуславливающее, соответственно, и *p*-тип проводимости SnS (рис. 6б). Остальные модели соответствуют полупроводникам с собственным типом проводимости с практически той же величиной E_g , что и для бездефектного слэба (001)SnS. Точечные замещения атомов S на атомы O даже в моделируемой концентрации 3.7% обуславливают $E_g = 1.06$ эВ, что сопровождается значительной делокализацией O2p-состояний по верхней валентной полосе (рис. 6в). Появление адсорбиро-

ванных атомов S или O приводит к качественно одинаковым явлениям — смене изначально заданного КЧ 1 на 2 у атомов адсорбата и появлению новых незаполненных уровней в электронной структуре SnS, обнаруживаемых вблизи дна зоны проводимости со значительной долей Sn5s-состояний в составе (рис. 6г, д). В случае адсорбатов S и O величины фундаментальной запрещенной щели соответственно равны $E_g = 1.11$ и 1.09 эВ, а новые уровни отстают на ~ 0.2 эВ от зоны проводимости. При этом в случае адсорбата S у потолка валентной полосы заметно и появление локализованных S3p-состояний адсорбированных атомов, а аналогичные O2p-состояния адсорбата O располагаются в глубине валентной полосы.

Таким образом, DFT-расчеты указывают на вакансии олова как на превалирующий фактор в установленном *p*-типе проводимости синтезированных пленок SnS.

Оптические свойства тонких пленок SnS

Спектры светопропускания ($T(\lambda)$) тонких пленок SnS представлены на рис. 7а. По мере увеличения длительности осаждения происходит усложнение формы спектров: наряду с характерными областями спада, возникающими в результате межзонных электронных переходов в фазе SnS, в спектрах образ-

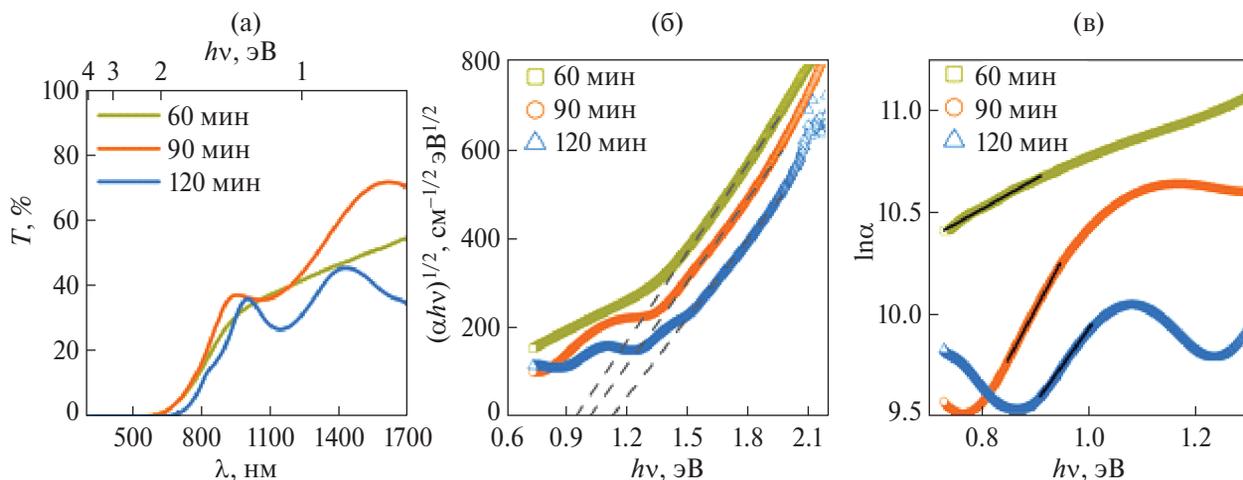


Рис. 7. Спектры светопропускания T тонких пленок SnS, осажденных из растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К (а). Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g (б) и энергии Урбаха E_U (в) для пленок SnS, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин.

цов присутствуют явные интерференционные полосы. Появление последних указывает на высокую степень кристалличности и гладкую поверхность слоев, полученных при продолжительном осаждении. Для всех образцов существенное снижение светопропускания наблюдается в диапазоне длин волн 560–1010 нм (1.2–2.2 эВ), что связано с увеличением вероятности электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Обсуждаемая область спада немного смещена в сторону больших длин волн для пленки, синтезированной в течение 120 мин. При $\lambda < 560$ нм для всех слоев наблюдается существенное поглощение падающего излучения. Рассчитанный коэффициент поглощения α достигает своих максимальных значений 7.5×10^5 , 5.6×10^5 и $2.4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ для образцов, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин соответственно.

В работах [36–40] расчет ширины запрещенной зоны E_g для SnS проводили в предположении, что он является как прямозонным, так и непрямозонным полупроводниковым материалом. В работе [41] на основании расчетов электронной структуры для моно- и бимолекулярных слоев, а также объемного кристалла SnS показано, что во всех случаях для SnS реализуются не прямые переходы. В связи с этим в настоящей работе расчет E_g выполняли для варианта непрямых разрешенных переходов. Для этого были построены функции вида $[\alpha hv]^{1/2} = f(hv)$ (рис. 7б). Экстраполяция линейного участка полученных кривых на ось абсцисс позволила определить величину запрещенной зоны согласно уравнению:

$$[\alpha hv]^{1/2} = C_2(hv - E_g).$$

По результатам графического определения, величина ширины запрещенной зоны для пленок, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин, составляет 0.94, 1.01 и 1.12 эВ соответственно. Небольшая разница между полученными значениями указывает на схожесть электронной структуры образцов, что, в свою очередь, позволяет говорить о близости морфологических характеристик и отсутствии различных факторов (квантово-размерных эффектов, дефектов и т. п.), влияющих на величину E_g . Полученные данные согласуются с ранее опубликованными величинами, определенными для орторомбических пленок SnS.

В диапазоне малых энергий фотонов ($hv < E_g$) коэффициент поглощения α подчиняется правилу Урбаха [42]: $\alpha = \alpha_0 \exp[(hv - E_g)/E_U]$, где α_0 – константа, E_U – энергия Урбаха, эВ. Зависимости $\ln \alpha = f(hv)$, полученные для синтезированных пленок SnS, представлены на рис. 7в. Определенные из тангенсов углов наклона значения E_U составили 0.675, 0.205 и 0.272 эВ для пленок SnS, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин соответственно. Высокие значения энергии Урбаха свидетельствуют о формировании внутри запрещенной зоны SnS локализованных дефектных состояний, причем с увеличением времени осаждения их количество уменьшается.

Механизм образования тонких пленок SnS

На основании совокупности экспериментальных данных можно предложить следующий механизм формирования тонких пленок SnS с p -типом проводимости на диэлектрической подложке. Поверхность исследуемых пленок с первых минут синтеза имеет микроструктуру, представляющую собой совокупность коллоидных частиц – агломератов или

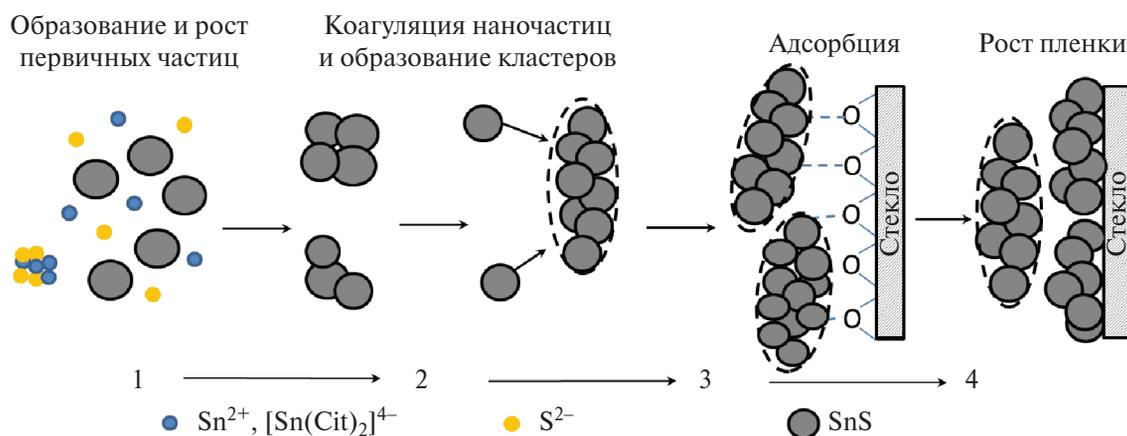


Рис. 8. Схема формирования пленки SnS, согласно модели “кластер–частица” (модели Виттена–Сандера), в трехмерном пространстве.

агрегатов наночастиц. Если рассматривать коллоидную частицу как фрактальный кластер/фрактальный агрегат, то к описанию тонкопленочных объектов можно привлечь представления фрактальной геометрии [43–46]. Параметром, численно характеризующим этот порядок, является фрактальная размерность D [47, 48]. Математической обработкой АСМ-изображений (рис. 4) получены значения параметров фрактальной размерности поверхности D_f для участков исследуемых образцов пленок SnS, которые составили при использовании метода триангуляции 2.42–2.48. Согласно [43, 47–49], полученные значения D_f свидетельствуют о том, что формирование фрактальных кластеров SnS происходит в трехмерном пространстве, т. е. преимущественно в объеме раствора, а не на поверхности подложки. Процесс роста кластера SnS происходит согласно модели “кластер–частица” или DLA-модели (Diffusion Limited Aggregation, диффузионно-контролируемая агрегация, модель Виттена–Сандера), в которой предполагается, что агрегаты растут за счет присоединения к агрегату (кластеру) свободной частицы, находящейся на достаточном удалении от кластера. Вероятно, роль первичных частиц выполняют образующиеся наночастицы SnS.

Формирование пленки SnS на подложке можно представить схемой (рис. 8). В начальный момент в пересыщенном растворе в результате реакции (1) образуется фиксированное число зародышей кристаллической фазы SnS, которые растут в течение первых 30 мин до наночастиц размером ~26 нм. На втором этапе имеют место процессы агломерации и/или агрегации наночастиц, приводящие к образованию кластеров в объеме раствора. В DLA-модели ассоциирующие наночастицы до столкновения с кластером совершают броуновское движение в про-

странстве, при этом длина пробега наночастицы мала по сравнению с характерными размерами области слияния наночастицы и кластера. Соприкосновение частицы с кластером ведет к их слипанию/взаимодействию с вероятностью 1, т. е. при первом же столкновении наночастицы с кластером происходит их слипание. На третьем этапе идет осаждение зерноподобных кластеров на подложку, при этом происходят процессы объединения кластеров в более крупные рыхлые агломераты неправильной формы. При увеличении длительности осаждения количество кластеров на подложке возрастает, пленка становится более плотной (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения с использованием подхода *one-pot* получены тонкие пленки α -SnS из гомогенных водных растворов тиосульфата натрия, количественные составы которых предварительно выбраны на основе термодинамического моделирования. Показано, что предпочтительной для получения твердой фазы α -SnS является кислая среда $2.5 < \text{pH} < 5.5$, обеспечивающая гидролиз тиосульфат-иона и исключающая образование гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Исходя из анализа морфологии тонких пленок SnS можно сделать вывод, что в течение 60 мин синтеза морфология поверхности пленок SnS имеет островковый характер за счет осаждения на подложку агломератов зерноподобной формы, сформированных из наночастиц SnS. При увеличении длительности синтеза количество поликристаллических агломератов уменьшается, пленки становятся более плотными, покрывают всю поверхность подложки. Формирование пленки SnS идет согласно модели “кластер–частица” в трехмерном пространстве.

Все синтезированные пленки SnS вне зависимости от длительности синтеза демонстрируют *p*-тип проводимости, происхождение которого связывается на основании выполненного квантово-химического моделирования с вакансиями олова в решетке SnS. Ширина запрещенной щели для пленок, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин, составляет 0.94, 1.01 и 1.12 эВ соответственно. Небольшая разница между полученными значениями указывает на схожесть электронной структуры образцов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности описанного *one-pot* подхода к синтезу полупроводниковых пленок SnS в качестве недорогого и доступного материала адсорбционного слоя солнечных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с темой государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890025-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brent J.R., Lewis D.J., Lorenz T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 39. P. 12689. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08236>
2. Banai R.E., Horn M.W., Brownson J.R.S. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 150. P. 112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.001>
3. Reddy K.T.R., Reddy N.K., Miles R.W. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 18–19. P. 3041. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.012>
4. Mathews N.R., Anaya H.B.M., Cortes-Jacome M.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 3. P. H337. <https://doi.org/10.1149/1.3289318>
5. Bashkurov S.A., Gremenok V.F., Ivanov V.A. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 5807. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.030>
6. Kabouche S., Bellal B., Louafi Y. et al. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 195. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.031>
7. Gao W., Wu C., Cao M. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. Part A. P. 668. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.083>
8. Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 3. [Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю., et al // Inorganic Materials. 2021. V. 57. № 1. P. 3].
9. Гапанович М.В., Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 3. [Gaпанovich M.V., Rakitin V.V., Novikov G.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. T. 67. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010041>]
10. Schneikart A., Schimper H.-J., Klein A. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. № 30. P. 305109. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/30/305109>
11. Башкиров С.А., Гременок В.Ф., Иванов В.А. и др. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 12. С. 2372.
12. Hartman K., Johnson J.L., Bertoni M.I. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 21. P. 7421. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>
13. Wangperawong A., Herron S.M., Runser R.R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 052105. <https://doi.org/10.1063/1.4816746>
14. Sinsermsuksakul P., Heo J., Noh W. et al. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. № 6. P. 1116. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100330>
15. Ballipinar F., Rastogi A.C. // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. P. 179. [10.1016/j.jallcom.2017.08.295](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.295)
16. Sajeesh T.H., Warriar A.R., Kartha C.S. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 15. P. 4370. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.040>
17. Takeuchia K., Ichimura M., Araia E. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. V. 75. № 3–4. P. 427. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00192-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00192-7)
18. Avellaneda D., Nair M.T.S., Nair P.K. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 7. P. D517. <https://doi.org/10.1149/1.2917198>
19. Hayakawa R., Takano Y. // Thin Solid Films. 2017. V. 636. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.005>
20. Маскаева Л.Н., Федорова Е.А., Шемякина А.И. и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37. № 2. С. 1. [Maskaeva L.N., Fyodorova E.A., Shemyakina A.I. et al. // Butlerov Commun. 2014. Vol. 37. №2. P.1]
21. Chalapathi U., Poornaprakash B., Park S.H. // Solar Energy. 2016. V. 139. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.046>
22. Chalapathi U., Poornaprakash B., Park S.H. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.066>
23. Титов В.А., Рыбкин В.В., Соколов В.Ф. и др. Электронное материаловедение: Лабораторный практикум. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2003. 108 с.
24. Ordejon P., Artacho E., Soler J.M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. R10441. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>
25. García A., Papior N., Akhtar A. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 204108. <https://doi.org/10.1063/5.0005077>
26. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

28. Williamson G.K., Hall W.H. // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
29. Chandrasekhar H.R., Humphreys R.G., Zwick U. et al. // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. P. 2177.
30. Stranick M.A., Moskwa A. // *Surf. Sci. Spectra.* 1993. V. 2. P. 45. <https://doi.org/10.1116/1.1247723>
31. Patel M., Kim J. // *Data in Brief.* 2017. V. 15. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.09.037>.
32. Vidal J., Lany S., d'Avézac M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 3. P. 032104. <https://doi.org/10.1063/1.3675880>
33. Попов И.С., Козжевникова Н.С., Еняшин А.Н. и др. // Докл. АН. Сер. Физ. химия. 2017. Т. 472. № 4. С. 416. [Popov I.S., Kozhevnikova N.S., Enyashin A.N. et al. // *Doklady Physical Chemistry.* 2017. V. 472. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.1134/S0012501617020026>]
34. Kozhevnikova N.S., Maskaeva L.N., Lekomtseva E.E. et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2020. V. 11. № 5. P. 529. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-5-529-536>
35. Li W., Walther C.F.J., Kuc A. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. № 7. P. 2950. <https://doi.org/10.1021/ct400235w>
36. Guneri E., Ulutas C., Kirmizigul F. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. № 4. P. 1189. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.104>
37. Hartman K., Johnson J.L., Bertoni M.I. et al. // *Thin Solid Films.* 2011. V. 519. № 21. P. 7421. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>
38. Koteeswara Reddy N., Hahn Y.B., Devika M. et al. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 093522. <https://doi.org/10.1063/1.2729450>
39. Parenteau M., Carlone C. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P. 5227.
40. Burton L.A., Colombara D., Abellon R.D. // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 24. P. 4908. <https://doi.org/10.1021/cm403046m>
41. Titova L.V., Fregoso B.M., Grimm R.L. Chapter 5: Group-IV monochalcogenides GeS, GeSe, SnS, SnSe, in book *Chalcogenide: From 3D to 2D and Beyond.* Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: 2020. P. 119–151.
42. Urbah F. // *Phys. Rev.* 1953. V. 92. P. 1324.
43. Ролдугин В.И. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 10. С. 931. [Roldugin V.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2003. V. 72. № 10. P. 931. <https://doi.org/10.1070/RC2003v-072n10ABEH000805>]
44. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В. и др. // *Физика и техника полупроводников.* 2009. Т. 43. № 1. С. 38.
45. Самсонов В.М., Кузнецова Ю.В., Дьякова Е.В. // *Журн. техн. физики.* 2016. Т. 86. № 2. С. 71.
46. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2019. 168 с.
47. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
48. Смирнов Б.М. // *Успехи физ. наук.* 1986. Т. 149. № 2. С. 177.
49. Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 254 с.

LOW-TEMPERATURE ONE-POT SYNTHESIS OF TIN(II) SULFIDE NANOCRYSTALLINE THIN FILMS

N. S. Kozhevnikova^{a,b,*}, L. N. Maskaeva^{b,c}, A. N. Enyashin^a,
O. A. Lipina^a, A. P. Tyutyunnik^a, I. O. Selyanin^a, I. V. Baklanova^a,
M. V. Kuznetsov^a, V. P. Markov^{b,c}

^a*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

^b*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

^c*Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Ekaterinburg, Russia*

**e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru*

Photosensitive thin films of tin (II) sulfide with p-type conductivity and a band gap of 1.03 ± 0.09 eV have been obtained within the framework of the principles of «green chemistry» using the one-pot approach. In order to expand the range of sulfidizers used in the technology of deposition of thin nanostructured SnS films by chemical deposition, the efficiency of using sodium thiosulfate solutions is shown. It has been found that thin SnS films with good adhesion to a dielectric substrate and a size of coherent scattering regions of about 30 nm can be obtained as a result of a chemical reaction of the hydrolytic decomposition of thiosulfate ions. The conditions for obtaining SnS are substantiated by the thermodynamic analysis of ionic equilibria. Quantum-chemical calculations show that the p-type conductivity of the synthesized SnS films is most likely due to tin vacancies.

Keywords: nanocrystalline tin (II) sulfide, thin films, deposition from solutions, p-type conductivity

УДК 546.289+547.435.42

ГИПЕРКООРДИНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГИДРОКСИАЛКИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 2024 г. Ю. А. Кондратенко^{а, *}, Д. В. Лёзов^а, А. А. Штро^б,
В. Л. Уголков^а, Т. А. Кочина^а

^а Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^б Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева Минздрава России,
ул. проф. Попова, 15/17, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

В ряду герматранов 1-герматранол гидрат является наиболее хорошо изученным соединением, обладающим разнообразным спектром биологической активности. Его синтез основан на одностадийной реакции *трис*(2-гидроксиэтил)амин с диоксидом германия в водной среде без использования органических растворителей. В настоящей работе с учетом данного подхода были синтезированы новые потенциально биологически активные соединения германия с гидроксиалкиламинами, сульфо- и аминокислотами, содержащими гидроксиалкильные группы, которые рассмотрены нами как новые аналоги биологически активного 1-герматранол гидрата. Их образование подтверждено результатами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. *In silico* ADME- и Pass-анализ были использованы для оценки потенциальной биодоступности и профиля фармакологической активности новых соединений. Представлены *in vitro* результаты исследования противовирусной активности (вирус гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2)) синтезированных соединений.

Ключевые слова: германий, атраны, герматраны, буферы Гуда, триэтаноламин, *трис*(гидроксиметил)аминометан, вирус гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2)

DOI: 10.31857/S0044457X24010021 EDN: ZZXBVA

ВВЕДЕНИЕ

Германий является биологически активным микроэлементом и содержится практически во всех органах и тканях организма человека. Сверхмалые дозы германия жизненно важны для иммунной системы [1]. За последние десятилетия синтезировано огромное количество органических производных германия, в том числе соединений, обладающих широким спектром биологической активности [2–11]. В их ряду наибольшую известность получил *бис*-2-карбоксивил сесквиоксид германия (Ge-132), с которого началось активное изучение биологической активности органических соединений германия и их применение в комплексной терапии рака [11–14].

Соединения германия с гидроксиалкиламидами, содержащими трансаннулярную донорно-акцепторную связь N → Ge, широко известны как герматраны [2]. 1-Герматранол гидрат [OHGe(OCH₂CH₂)₃N] · H₂O является наиболее изученным представителем герматранов. Его синтез основан на простом взаимодействии диоксида германия с триэтаноламином в воде [15]. Многолетние исследования показали, что 1-герматранол гидрат

стимулирует иммунную систему, может применяться для профилактики пародонтита, гингивита и кариеса, оказывает актопротекторное и антиоксидантное действие, активирует триптофанил-гРНК-синтетазу, интенсифицирует рост растений [16–20].

Цель настоящей работы заключалась в получении новых биологически активных аналогов герматранов с гидроксиалкиламидами, сульфо- и аминокислотами, содержащими гидроксиалкильные группы. Для синтеза новых соединений были выбраны следующие прекурсоры: *трис*(гидроксиметил)аминометан (**TRIS**), *бис*(2-гидроксиэтил)амино-*трис*(гидроксиметил)метан (**BIS-TRIS**), N-бензилэтаноламин (**BEA**), N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин (**HEED**), N,N,N'-тетра*кис*(2-гидроксиэтил)этилендиамин (**THEED**), N,N,N',N'-тетра*кис*(2-гидроксипропил)этилендиамин (**THPED**), *бис*(2-гидроксиэтил)глицин (**BICINE**), N-(*трис*(гидроксиметил)метил)глицин (**TRICINE**), N,N-*бис*(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфоновая кислота (**BES**).

Гидроксиалкиламины широко востребованы в синтезе биологически активных соединений [21], металлоорганических каркасных структур [22–26],

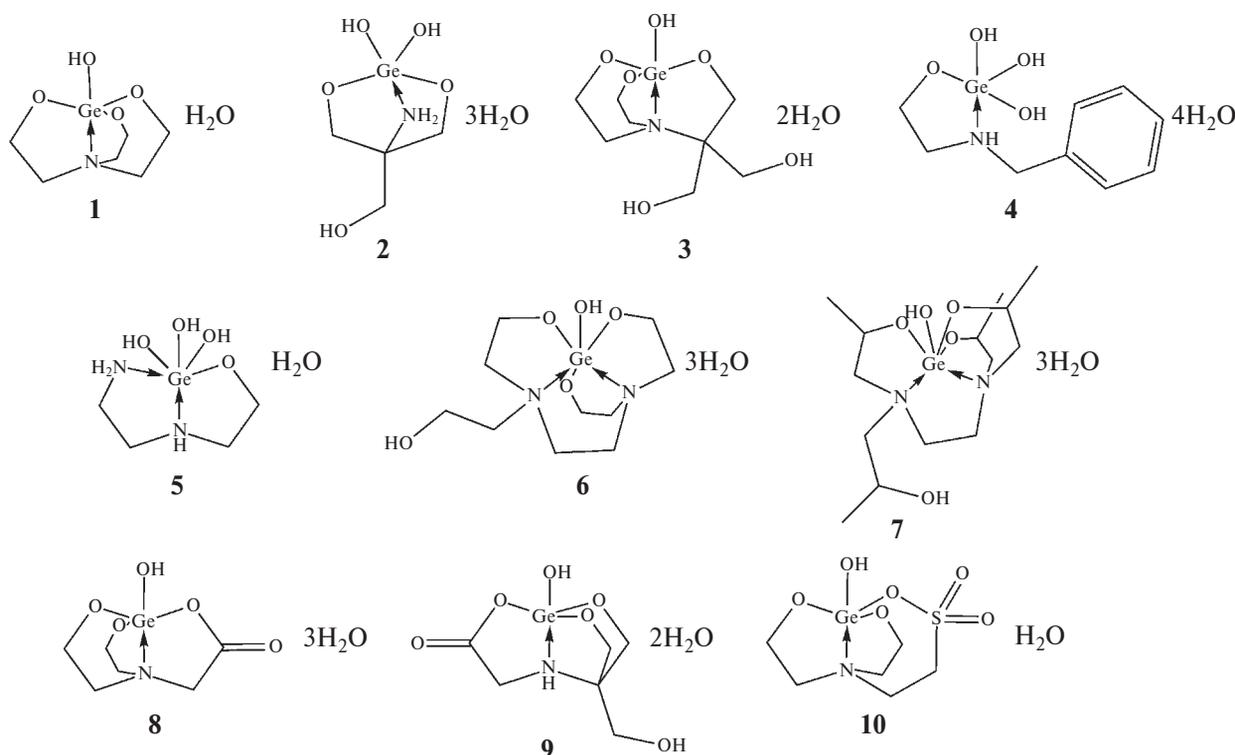


Рис. 1. Строение соединений 1–10.

наноразмерных частиц металлов [27–30], в составе защитных композиционных материалов [31–33] и др. Выбор данных соединений обусловлен тем, что большинство из них относятся к малотоксичным буферам Гуда, широко используемым в биохимии и молекулярной биологии [34–36]. Их соли с протонными кислотами относятся к востребованному в научных и технических областях классу протонных ионных жидкостей. В частности, соли TRIS, BIS-TRIS, BEA и THEED с карбоновыми кислотами являются эффективными буферными агентами в реакциях ^{68}Ga -радиомечения биомолекул, используемых в синтезе радиофармпрепаратов [37–40].

Ранее нами было установлено, что взаимодействие оксида германия с THEED приводит к образованию шестикоординированного комплекса $[\text{OHGe}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [41]. В настоящей работе впервые представлены результаты *in vitro* исследования противовирусной активности 1-герматранол гидрата (**1**) и его новых структурных аналогов с гидроксиалкиламинами, сульфо- и аминокислотами **2–10** (рис. 1) в отношении штамма вируса гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 1–10. 1-Герматранол гидрат (**1**) был синтезирован по известной методике [15, 42] взаимодействием эквимольных количеств ТЕА

с GeO_2 в водном растворе. Продукт выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 95%.

Соединение **2** получено аналогично соединению **1** с использованием 1.07 г (8.9 ммоль) TRIS и 0.93 г (8.9 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка белого цвета с выходом 80% (1.98 г). Результаты элементного анализа представлены ниже.

	C	H	N
Найдено, %:	18.05;	6.39;	4.88.
Для $\text{C}_4\text{H}_{17}\text{GeNO}_8$ рассчитано, %:	17.17;	6.12;	5.01.

ИК-спектр¹, cm^{-1} : 3231 (уш, оч. с), 2937 (с), 2865 (с), 2391 (сл), 2352 (сл), 2301 (сл), 2107 (сл), 1628 (с), 1592 (с), 1525 (сл), 1489 (ср), 1458 (с), 1386 (с), 1347 (сл), 1295 (сл), 1252 (ср), 1196 (сл), 1066 (оч. с.), 1020 (с), 976 (сл), 896 (сл), 860 (сл), 778 (уш, с), 675 (сл), 589 (ср), 492 (ср), 450 (ср), 425 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 1.12 т (2H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.1$, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3.58 м (4H, $-\text{OCH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 16.80 ($-\text{CH}_2$), 58.33 ($-\text{CNH}_2$), 61.64 ($-\text{OCH}_2$).

Соединение **3** получали аналогично соединению **1**, используя 1.41 г (6.7 ммоль) BIS-TRIS и

¹ Характеристики полос в ИК-спектрах: уш – уширенная; оч. с – очень сильная; с – сильная, ср – средняя, сл – слабая.

0.71 г (6.7 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка белого цвета с выходом 78% (1.76 г). Результаты элементного анализа представлены ниже.

	C	H	N
Найдено, %:	30.03;	6.76;	4.05.
Для $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{GeNO}_8$ рассчитано, %:	28.95;	6.38;	4.22.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3375 (уш, оч. с), 3275 (уш, оч. с), 2991 (сл), 2973 (сл), 2947 (сп), 2885 (с), 2862 (с), 2708 (сл), 1633 (сл), 1486 (с), 1442 (с), 1384 (сп), 1358 (сп), 1306 (сп), 1262 (сп), 1226 (сп), 1196 (сл), 1167 (сп), 1144 (сл), 1079 (оч. с), 1040 (оч. с), 1022 (оч. с), 976 (с), 938 (сп), 927 (сп), 896 (с), 835 (сп), 745 (сп), 721 (сл), 685 (сп), 639 (оч. с), 618 (с), 589 (сп), 474 (сл), 449 (сл), 433 (сп), 417 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 2.90 д (2H, $^2J_{\text{H-H}} = 6.5$, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3.43 д (2H, $^2J_{\text{H-H}} = 5.8$, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3.73 м (10H, OCH_2 , NCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 48.28 ($-\text{CCH}_2\text{O}$), 57.89 ($-\text{NCH}_2$), 58.96 ($-\text{OCH}_2$), 66.25 ($-\text{CN}$).

Соединение **4** получали аналогично соединению **1**, используя 0.110 г (0.73 ммоль) ВЕА и 0.076 г (0.73 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка белого цвета с выходом 76% (0.19 г). Ниже даны результаты элементного анализа.

	C	H	N
Найдено, %:	31.58;	6.91;	4.28.
Для $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{GeNO}_8$ рассчитано, %:	31.25;	6.70;	4.05.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3372 (уш, с), 3282 (уш, с), 3061 (с), 3027 (с), 2932 (с), 2844 (с), 2661 (сп), 1605 (с), 1497 (сп), 1453 (оч. с), 1412 (сл), 1361 (сп), 1260 (сл), 1211 (сп), 1156 (сл), 1074 (оч. с), 1025 (сл), 1002 (сл), 896 (с), 860 (с), 780 (оч. с), 747 (оч. с), 696 (оч. с), 595 (сп), 482 (оч. с), 443 (оч. с), 412 (сп).

^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 2.92 т (2H, $-\text{NCH}_2$), 3.68 т (2H, $-\text{OCH}_2$), 3.99 с (2H, $-\text{CH}_2$), 7.35 м (5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 48.63 ($-\text{CH}_2$), 51.25 ($-\text{NCH}_2$), 57.76 ($-\text{OCH}_2$), 128.81–133.47 ($-\text{C}_{\text{Ar}}$).

Соединение **5** получали аналогично соединению **1**, используя 0.100 г (0.96 ммоль) НЕЕД и 0.101 г (0.96 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка желтого цвета с выходом 84% (0.198 г). Результаты элементного анализа представлены ниже.

	C	H	N
Найдено, %:	20.05;	7.07;	11.62.
Для $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{GeN}_2\text{O}_5$ рассчитано, %:	19.62;	6.59;	11.44.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3402 (уш, оч. с), 2935 (сл), 2887 (сл), 1629 (сп), 1587 (с), 1474 (с), 1410 (сп), 1324 (с), 1162 (сл.), 1121 (сл), 1060 (с), 928 (сл), 892 (сп), 777 (с), 743 (сп), 594 (сл), 490 (с), 447 (с).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 2.61–3.55 м (6H, CH_2O , CH_2NH , CH_2NH), 3.56–3.88 м (2H, CH_2NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 38.23 ($-\text{CH}_2\text{NH}_2$), 46.75 ($-\text{CH}_2\text{NH}-$), 49.65 ($-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$), 59.14 ($-\text{OCH}_2$).

Соединение **6** получали аналогично соединению **1**, используя 0.226 г (0.96 ммоль) ТНЕЕД и 0.100 г (0.96 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 94% (0.340 г). Ниже приведены результаты элементного анализа.

	C	H	N
Найдено, %:	31.52;	7.73;	7.29.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{GeN}_2\text{O}_8$ рассчитано, %:	31.86;	7.49;	7.43.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3370 (уш, оч. с), 2950 (сп), 2863 (с), 2727 (сл), 2699 (сл), 2580 (сл), 2227 (сп), 1675 (с), 1629 (сл), 1598 (сл), 1467 (с), 1437 (с), 1374 (сп), 1307 (с), 1272 (сп), 1245 (сп), 1164 (сл), 1103 (оч. с), 1062 (оч. с), 1042 (с), 1008 (с), 941 (сп), 927 (с), 897 (сп), 874 (сп), 813 (сп), 747 (сп), 706 (сл), 634 (оч. с), 599 (с), 562 (с), 546 (сп), 519 (с), 437 (сп), 422 (сп).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 2.73–3.45 м (12H, NCH_2), 3.59–4.10 м (8H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 52.07, 53.90, 54.76 ($-\text{OCH}_2$), 55.23, 56.85, 56.98 (NCH_2), 57.34 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 58.31 ($-\text{NCH}_2-$), 58.58 ($-\text{NCH}_2-$), 60.63 ($-\text{CH}_2\text{OH}$).

Соединение **7** получали аналогично соединению **1**, используя 0.100 г (0.34 ммоль) ТНРЕД и 0.036 г (0.34 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка белого цвета с выходом 93% (0.138 г). Данные элементного анализа представлены ниже.

	C	H	N
Найдено, %:	39.12;	8.55;	6.75.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{GeN}_2\text{O}_8$ рассчитано, %:	38.83;	8.38;	6.47.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3402 (уш, оч. с), 2967 (оч. с), 2924 (с), 2868 (с), 2628 (сп), 1660 (сп), 1463 (с), 1374 (с), 1340 (сп), 1288 (сл), 1148 (оч. с), 1105 (сп), 1056 (оч. с), 983 (с), 938 (с), 861 (с), 641 (оч. с), 583 (сл), 557 (сл), 519 (сл), 474 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 0.90–1.36 м (12H, CH_3), 2.36–3.49 м (12H, NCH_2), 3.59–4.44 м (4H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 20.40, 20.58, 21.49, 22.04 ($-\text{CH}_3$), 50.67, 53.04, 54.74 ($-\text{OCH}_2$), 60.19, 60.89 ($-\text{NCH}_2$), 62.78 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 63.08

($-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 64.00, 64.49, 65.02 ($-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 67.09 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$).

Соединение **8** получали аналогично соединению **1**, используя 0.120 г (0.74 ммоль) BICINE и 0.077 г (0.74 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка светло-розового цвета с выходом 91% (0.20 г). Ниже показаны результаты элементного анализа.

	C	H	N
Найдено, %:	24.17;	6.02;	4.85.
Для $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{GeNO}_8$ рассчитано, %:	23.72;	5.64;	4.61.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3424 (уш, оч. с), 3264 (уш, с), 3112 (ср), 2942 (ср), 2888 (ср), 1731 (оч. с), 1636 (оч. с), 1458 (ср), 1393 (ср), 1344 (с), 1268 (оч. с), 1164 (сл), 1087 (оч. с), 1056 (оч. с), 1015 (ср), 982 (сл), 925 (с), 899 (ср), 855 (оч. с), 752 (ср), 698 (сл), 659 (оч. с), 629 (оч. с), 585 (сл), 557 (сл), 499 (ср), 430 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 3.36 т (4H, $-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.79 с (2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.83 т (4H, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 55.18 ($-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 56.16 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 56.32 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 170.26 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

Соединение **9** получали аналогично соединению **1**, используя 0.130 г (0.73 ммоль) TRICINE и 0.076 г (0.73 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка светло-розового цвета с выходом 77% (0.17 г). Результаты элементного анализа представлены ниже.

	C	H	N
Найдено, %:	24.36;	5.61;	4.83.
Для $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{GeNO}_8$ рассчитано, %:	23.88;	5.01;	4.64.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3411 (уш, оч. с), 2960 (ср), 2877 (ср), 2440 (сл), 1644 (оч. с), 1391 (с), 1347 (с), 1244 (сл), 1144 (сл), 1056 (оч. с.), 927 (ср), 845 (с), 745 (ср), 688 (сл), 644 (сл), 600 (с), 541 (ср), 492 (сл), 420 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 3.61 с (2H, $-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.68 с (6H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 58.26 ($-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 65.32 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 171.26 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

Соединение **10** получали аналогично соединению **1**, используя 0.100 г (0.47 ммоль) BES и 0.049 г (0.47 ммоль) GeO_2 . Продукт был выделен в виде порошка белого цвета с выходом 93% (0.14 г). Ниже приведены результаты элементного анализа.

	C	H	N
Найдено, %:	23.10;	5.12;	4.78.
Для $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{GeNO}_7\text{S}$ рассчитано, %:	22.67;	4.76;	4.41.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3401 (уш, оч. с), 3048 (с), 3012 (сл), 2975 (ср), 2922 (ср), 2854 (ср), 2654 (сл), 1630 (сл), 1471 (с), 1437 (ср), 1417 (ср), 1388 (ср), 1332 (ср), 1298 (сл), 1244 (с), 1223 (с), 1205 (оч. с), 1159 (оч. с), 1090 (с), 1059 (с), 1033 (оч. с), 1012 (ср), 961 (ср), 889 (с), 866 (оч. с), 765 (ср), 737 (с), 647 (ср), 589 (с), 533 (с), 517 (с), 494 (ср), 415 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д., J, Гц): 3.32 т (2H, CH_2), 3.41 т (4H, $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.67 т (2H, CH_2S), 3.89 т (4H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 44.51 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 49.97 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{S}$), 55.06 ($-\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 55.41 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

Материалы и методы. Реагенты для синтеза соединений **1–10** были приобретены у следующих компаний: Sigma-Aldrich (BIS-TRIS, BEA, HEED, THPED, BES, BICINE, TRICINE и BIS-TRIS), ThermoScientific (THEED) и АО “Вектон” (GeO_2 , TEA и TRIS). Реагенты имели аналитическую чистоту и использовались без дополнительной очистки.

Элементный анализ на азот, углерод и водород выполняли на элементном анализаторе EuroEA3028-NT (EuroVector, Италия) методом сжигания образца в токе кислорода. Процентное содержание воды в образцах измеряли на кулонометрическом титраторе Фишера ПЭ-9210 (ячейка с диафрагмой) производства “Экротхим” (Россия). ИК-спектры регистрировали в таблетках КВг на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (Инфраспек, РФ) в спектральной области 4000–500 cm^{-1} . Спектры ^1H , ^{13}C ЯМР снимали в растворах D_2O на спектрометре BrukerAvance III (400.13 (^1H), 100.613 МГц (^{13}C)). Химические сдвиги были измерены относительно остаточных сигналов воды (4.79 м.д. для ^1H) [43].

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены на установке синхронного термоанализатора Netzsch 449 С (Германия) в интервале температур 40–950 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 мл/мин).

Эксперимент *in vitro*. Для определения вирусной нагрузки использовали клеточную культуру почки спаниеля MDCK (Madin-Darby canine kidney) как наиболее чувствительную и перmissive в отношении различных вирусов гриппа человека. Клеточная линия MDCK London Line (пассаж 8/8) получена

из Influenza Reagent Resource (CDC&P, Atlanta, Georgia, США, кат. № FR-58). После получения проведен один пассаж клеточной культуры с целью ее восстановления и создания коллекционного банка, проведен также второй пассаж культуры для создания рабочего банка. Клетки были разморожены из криопробирки и использованы на пассажном уровне 3.

На 100 мл среды DMEM (питательная среда DMEM с глутамином, Биолот, СПб, РФ) вносили 1 мл раствора антибиотиков (ципрофлоксацин производства “Синтез”, Курган) и 0.1 мл раствора ТРСК-трипсина (конечная концентрация в среде 4 мкг/мл).

Вирус гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2) получен из рабочей коллекции лаборатории химиотерапии вирусных инфекций ФГБУ “НИИ гриппа” Минздрава России, накоплен в куриных эмбрионах.

Вирус гриппа после адаптации был размножен в аллантоисной полости 10-дневных развивающихся куриных эмбрионов, после чего жидкость была собрана, осветлена при помощи центрифугирования и расфасована по аликвотам объемом 1 мл. Все аликвоты сделаны из единого стока аллантоисной жидкости и одновременно заморожены при -80°C .

Статистический анализ проводили с использованием программного пакета GraphPadPrism и Microsoft Office Excel. Для анализа противовирусной активности соединений применяли метод нелинейной регрессии и определяли, насколько выбранные концентрации тестируемого препарата снижали титр вируса в клетках. На основании этих данных рассчитывали эффективную концентрацию препарата, которая снижает титр вируса на 50% (EC_{50}).

Для характеристики перспективности соединений использовали показатель ХТИ (химиотерапевтический индекс), который определяется как отношение ЦТД_{50} (доза в лунке, при которой погибает 50% клеток) к EC_{50} . Дополнительным критерием противовирусной активности является снижение титра вируса в наименьшей нетоксичной концентрации препарата на 2lgTID_{50} (50% тканевых инфекционных доз) и более.

Дизайн эксперимента по определению цитотоксичности соединений 1–10. Соединения взвешивали в количестве 2 мг и растворяли в 100 мкл ДМСО. Далее полученный раствор доводили средой до концентрации 1000 мкг/мл и готовили из него серию двукратных разведений.

Односуточную культуру клеток MDCK, выращенную в 96-луночных планшетах (концентрация

клеток $6 \cdot 10^5$ /лунку планшета), проверяли визуально на инвертированном микроскопе на целостность монослоя. В работу отбирали планшеты, где сомкнутость клеток составляла $\geq 95\%$. Планшеты двукратно промывали теплой средой DMEM, не содержащей сыворотки, после чего на клетки монослоя в планшете вносили разведения препаратов соответствующей концентрации объемом 100 мкл в каждую лунку. Процедуру выполняли 2 раза для каждой тестируемой концентрации. Планшеты инкубировали в течение 3 сут при температуре 37°C в присутствии $5\% \text{CO}_2$.

Жизнеспособность клеток оценивали при помощи микротетразолиевого теста (МТТ), который основан на восстановлении МТТ (желтый водорастворимый тетразолиевый краситель) под действием дегидрогеназ живых клеток с образованием голубых кристаллов формазана, количество которого измеряется спектрофотометрически. Раствор МТТ готовили в физиологическом растворе в концентрации 0.5 мг/мл. Перед внесением раствора МТТ клетки промывали 0.1 мл физиологического раствора. Далее вносили 0.1 мл раствора МТТ в каждую лунку. После 1.5 ч контакта МТТ при 37°C и концентрации CO_2 5% с клетками лунки промывали и заливали 0.1 мл 96%-ного этилового спирта, после чего измеряли оптическую плотность в лунках на планшетном ридере при длине волны 535 нм.

На основании полученных данных рассчитывали ЦТД_{50} , т. е. дозу препарата в лунке, при которой погибает 50% клеток.

Дизайн эксперимента по оценке противовирусной активности соединений 1–10 *in vitro* на культуре клеток. Готовили серию трехкратных разведений соединений 1–10 на поддерживающей среде и наносили на культуру клеток в объеме 100 мкл, после чего инкубировали в течение 1 ч в темноте в CO_2 -инкубаторе при 37°C и $5\% \text{CO}_2$, затем добавляли серию 10-кратных разведений вируса и инкубировали в течение 3 сут в CO_2 -инкубаторе при 37°C и $5\% \text{CO}_2$. После инкубации культуральную среду отбирали и определяли в ней количество вируса с помощью реакции гемагглютинации, для этого культуральную среду переносили в соответствующие лунки иммунологических планшетов с U-образным дном и добавляли равный объем 1%-ной суспензии куриных эритроцитов в физиологическом растворе. По истечении 40 мин визуально оценивали наличие или отсутствие гемагглютинации в лунках. Титр вируса рассчитывали по методу Рида и Менча и выражали в 50%-ных тканевых инфекционных дозах (TID_{50}) на 100 мкл объема [44]. Противовирусную актив-

ность оценивали по снижению титра вируса в опыте, по сравнению с контролем.

In silico ADME- и PASS-анализ. Веб-программу SwissADME, предоставленную Швейцарским институтом биоинформатики (Лозанна, Швейцария) [45], использовали для прогнозирования физико-химических и фармакокинетических свойств соединений.

Профили фармакологической активности были предсказаны с использованием программного обеспечения PASS [46, 47]. PASS — это веб-программа, используемая для прогнозирования спектра биологической активности на основе структурной формулы вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате одностадийной реакции GeO_2 с гидроксилалкиламинами, сульфо- и аминокислотами было синтезировано девять новых аналогов (**2–10**) 1-герматранол гидрата (**1**), строение которых представлено на рис. 1. Элементный анализ и анализ содержания H_2O по К. Фишеру свидетельствует о том, что синтезированные соединения выделены в виде кристаллогидратов, как и соединение **1**. ИК-спектры соединений **2–10** были исследованы в интервале длин волн $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Уширенные и интенсивные полосы в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ -групп, связанных с атомом германия, OH -групп гидрокси-

алкиламинов (некоординированных) и молекул воды. В этой области также проявляются валентные колебания N--H -связей, которые содержат соединения **2**, **4** и **5**. Группа полос в интервале $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C--H . В случае соединения **4** валентные колебания $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ ароматического кольца проявляются в более высокочастотной области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Полосы в области $1675\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, присутствующие во всех ИК-спектрах, относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$ -групп. В случае соединений **2**, **4** и **5** в этой области также проявляются полосы, связанные с деформационными колебаниями $\delta(\text{NH}_2)$ - и $\delta(\text{NH})$ -групп. В случае соединений **8** и **9** валентные колебания $\nu(\text{COO})$ -групп проявляются в виде очень интенсивных полос в области $1730\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания $\nu(\text{S}=\text{O})$ соединения **10** фиксируются в виде группы полос высокой интенсивности в интервалах $1210\text{--}1160$ и $890\text{--}860\text{ см}^{-1}$. В целом, полосы в ИК-спектрах соединений **2–10** хорошо согласуются со спектральными данными герматранов [48–50]. Во всех исследуемых ИК-спектрах наблюдаются полосы в области $1525\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, связанные с колебаниями групп $\delta(\text{C--H})$, $\rho(\text{C--H})$ и $\omega(\text{C--H})$. Интенсивные полосы в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей O--C , N--C и C--C . Валентные колебания связей Ge--O присутствуют в спектральных диапазонах $700\text{--}630\text{ см}^{-1}$ (ν_{as}) и $595\text{--}520\text{ см}^{-1}$ (ν_{s}) в виде полос сильной и средней интенсивности.

Таблица 1. Данные термического анализа образцов **2–4**, **8–10**

Соединение	Интервал температур, °C (потеря массы, %)	Экзо-(↓) и эндотермические (↑) эффекты*, °C
2	68–243 (–12.1) 243–414 (–31.8) 414–810 (–37.0) 810–885 (–16.3)	357 ↓ уш; 866 ↓ оч. с
3	100–298 (–10.8) 298–541 (–42.0) 541–786 (–18.1) 786–915 (–11.0)	385 ↓ уш; 610 ↓ уш, 845–872 ↓ уш
4	76–568 (–56.7), 568–940 (–14.8)	312 ↓ уш, 873 ↓ ср
8	90–178 (–10.0) 178–802 (–52.6) 802–882 (–13.3)	106 ↑ сл, 320 ↓ уш, 862 ↓ с
9	80–218 (–13.5) 218–793 (–51.0) 793–871 (–19.5)	321 ↓ уш, 855 ↓ с
10	72–174 (–2.4) 174–422 (–46.1) 422–614 (–24.5) 614–875 (–12.5)	146 ↑ ср, 321 ↓ ср, 507 ↓ уш, 844 ↓ с

* Уш — уширенный; оч. с — очень сильный; с — сильный; ср — средний; сл — слабый.

Как известно из работы [2], в спектре ЯМР ^1H сигналы герматранового остова $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeX}$ проявляются в виде двух уширенных триплетов. Так, в ^1H ЯМР-спектре 1-герматранол гидрата наблюдаются два триплета при 3.0 и 3.8 м.д. При переходе к соединениям **2–10** вид спектров существенно изменяется из-за наличия дополнительных гидроксильных или функциональных (CO_2 , SO_3) групп. Так, в спектре соединения **4** появляются дополнительные сигналы при 4.0 и 7.3 м.д., соответствующие группе $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. В случае соединений **2, 3, 5–7** сигналы герматранового остова проявляются в виде сложных мультиплетов. В спектрах соединений **8** и **10** фрагмент $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ge}$ также проявляется в виде двух триплетов, но с дополнительными сигналами в виде синглета от CH_2CO_2 -группы (соединение **8**) и двух триплетов фрагмента $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ (соединение **10**). В случае соединения **9** наблюдаются два уширенных синглета при 3.6 м.д. (CH_2CO_2) и

3.7 м.д. (CCH_2O). Если сравнить ^1H ЯМР-спектры соединений **1–10** со спектрами исходных гидроксильных алкиламинов, то можно отметить небольшой слабый сдвиг сигналов протонов и повышение их мультиплетности, обусловленное дополнительным спин-спиновым взаимодействием ^1H – ^{73}Ge .

Термическое поведение новых соединений было исследовано в интервале температур 40–950°C в атмосфере воздуха. Из литературы известно [15, 42], что 1-герматранол гидрат имеет температуру плавления в области 156–159°C, а его термическая деградация наступает в интервале 240–265°C [51]. Действительно, на ДСК-кривой соединения **1** наблюдается уширенный эндотермический эффект в области температур 160–200°C с максимумом при 179°C, вероятно, связанный с процессом плавления. Однако на кривой ТГ образец начинает терять массу уже после 85°C, и в интервале температур 85–219°C потеря массы составляет 12.1%. В этой области тем-

Таблица 2. ADME физико-химические свойства безводных соединений **1–10** (M — молекулярная масса; $\lg P$ — коэффициент распределения октанол—вода; TPSA — топологическая полярная площадь поверхности; HBA — число акцепторных водородных связей; HBD — число донорных водородных связей; RB — количество вращающихся связей; Vio — количество исключений правила Липинского)

Соединение	M , г/моль	$\lg P$	TPSA, Å ²	HBA	HBD	RB	Правило Липинского (Vio)
1	235.81	–1.07	51.16	5	1	0	Да (0)
2	225.7	–2.23	105.17	6	4	1	Да (0)
3	295.86	–1.99	91.62	7	3	2	Да (0)
4	273.6	0.53	81.95	5	4	6	Да (0)
5	226.8	–2.27	107.97	6	5	6	Да (0)
6	322.93	–1.64	74.63	7	2	2	Да (0)
7	379.04	–0.69	74.63	7	2	2	Да (0)
8	249.80	–1.25	68.23	6	1	0	Да (0)
9	265.79	–1.91	97.25	7	3	1	Да (0)
10	299.88	–1.33	93.68	7	1	0	Да (0)

Таблица 3. ADME фармакокинетические свойства безводных соединений **1–10** ($\lg S$ — растворимость в воде; $\lg K_p$ — проникновение через кожу; GIA — всасывание через желудочно-кишечный тракт; BBB — проникновение через гематоэнцефалический барьер; BAS — показатель биодоступности; SA — синтетическая доступность)

Соединение	$\lg S$ (ESOL)	$\lg K_p$	GIA	BBB	BAS	SA
1	–0.86	–8.24	Высокая	Нет	0.55	4.73
2	0.58	–9.66	Высокая	Нет	0.55	3.71
3	–0.16	–9.66	Низкая	Нет	0.55	5.20
4	–1.25	–8.18	Высокая	Нет	0.55	2.15
5	0.8	–9.62	Высокая	Нет	0.55	2.97
6	–0.86	–9.23	Низкая	Нет	0.55	5.51
7	–2.30	–8.34	Высокая	Нет	0.55	6.21
8	–0.99	–8.27	Высокая	Нет	0.55	4.69
9	–0.22	–9.27	Низкая	Нет	0.55	4.92
10	–0.99	–8.93	Высокая	Нет	0.55	5.56

ператур на ДСК-кривой также наблюдается эндотермический эффект при 128°C. Вероятно, данная стадия термической деструкции связана с потерей как физически связанной, так и кристаллизационной H₂O. Основная стадия деструкции соединения **1**, связанная с разрушением герматранового остова, наступает после 250°C и сопровождается потерей 35% массы в интервале температур 250–454°C. Термическое поведение соединений **5–7** было исследовано нами ранее [41]. Для них также наблюдалась небольшая потеря массы (~5–10%) до 100°C, связанная с удалением адсорбционной H₂O. Схожий характер термической деструкции наблюдался и для соединений **2–4**, **8–10** (табл. 1). Первая стадия потери массы, которая начинается до 100°C, соответствует удалению воды. Далее в интервале температур 170–300°C наступает основная стадия термической деструкции, которая сопровождается уширенным экзотермическим эффектом с максимумом в области 312–385°C, связанным с горением органических фрагментов. На последней стадии термической деструкции после 780°C на ДСК-кривых присутствует заметный экзотермический эффект в области 844–873°C, связанный с догоранием органического остатка. Конечным продуктом деструкции после нагревания образцов до 950°C является порошок белого цвета, соответствующий оксиду германия(IV).

С использованием ADME-анализа *in silico* были исследованы физико-химические и фармакокинетические свойства соединений **1–10** (без учета молекул H₂O, табл. 2 и 3). Как видно из табл. 2, все исследуемые соединения полностью соответствуют критериям “правила пяти” Липинского: молекулярная масса <500 а.е.м., число донорных и акцепторных водородных связей не более 5 и 10 соответ-

ственно, коэффициент распределения октанол–вода ($\lg P$) < 5. Топологическая полярная площадь поверхности синтезированных соединений ниже 140 Å² и варьируется в интервале 51–108 Å², в зависимости от состава. Как правило, молекулы с полярной площадью поверхности >140 Å² плохо проникают через клеточные мембраны [52]. Однако ни одно из рассмотренных соединений не способно преодолеть гематоэнцефалический барьер. Благодаря содержанию полярных групп соединения **1–10** классифицированы как хорошо растворимые в воде, что подтверждают экспериментальные данные. Предсказано, что соединения **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **8** и **10** будут обладать высокой абсорбцией в желудочно-кишечном тракте. В то же время все соединения показали низкие значения коэффициента кожной проницаемости ($\lg K_p$) в диапазоне от –9.66 до –8.18, что указывает на низкую вероятность проникновения вещества через эпидермис. Показатель биодоступности для всех соединений, как и для большинства соединений, соответствующих правилу Липинского, составил 0.55, т.е. >50% введенного препарата попадет в системный кровоток. Индекс синтетической доступности для большинства соединений оказался <6, что согласуется с простым подходом к их получению.

PASS-анализ был использован для оценки спектра фармакологической активности соединений **1–10**. Как и ожидалось, для 1-герматранола гидрата предсказан широкий спектр биологической активности (с вероятностью >0.7): лечение аутоиммунных заболеваний, функциональных заболеваний органов пищеварения, тревожно-фобических расстройств, обезболивающее действие, противовирусная активность (гепатит В). Экспериментальные данные подтверждают, что 1-герматранол гидрат является пер-

Таблица 4. Противовирусная активность соединений **1–10** в отношении вируса гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2) *in vitro*

Соединение	ЦТД ₅₀ , мкг/мл	ЕС ₅₀ , мкг/мл	ХТИ	Снижение титра вируса в максимальной дозе, lg ТИД ₅₀
1	597.1	>500	1.19	0
2	867.9	132	6.58	1
3	371.5	354	1.05	0
4	547.3	87.6	6.25	1
5	579.7	523	1.11	0.5
6	571.6	>500	1.14	0
7	556.2	265	2.10	0.5
8	566.6	>500	1.13	0
9	551.9	124	4.45	0.5
10	531.8	>500	1.06	0

спективным в качестве лекарственного средства, обладающего адаптогенной и иммуномодулирующей активностью [16]. Анализ соединений **2–10** показал, что большинство из них будут эффективны в лечении аутоиммунных заболеваний и тревожно-фобических расстройств и с вероятностью >0.7 будут обладать антигипоксической активностью. Для соединений **4** и **5** предсказана противовирусная активность (гепатит В), как и для соединения **1**.

На следующем этапе был проведен *in vitro* первичный скрининг (табл. 4) противовирусной активности соединений **1–10** в отношении вируса гриппа А/Aichi/2/68 (H3N2). Данный штамм широко используется при оценке защитной эффективности лекарственных средств и иммунобиологических препаратов [53, 54].

Как следует из полученных данных, большинство исследуемых соединений, включая 1-герматранол гидрат, проявляют слабую противовирусную активность. В частности, значения ХТИ для соединений **1, 3, 5–8** и **10** варьируются в диапазоне 1.05–2.10. Следует отметить, что если препарат имеет ХТИ < 1 , то это практически неактивное вещество в отношении вируса. Однако в ряду синтезированных комплексов противовирусная активность соединений **2, 4** и **9** оказалась существенно выше (табл. 4). Следует также отметить, что соединения **2** и **9** являются производными *трис*(гидроксиметил)аминометана, координационные и органические соединения которого обладают широким спектром биологической активности [55–58]. При этом ХТИ соединений **2** и **4** оказался наиболее близким к пороговому значению 8, соответствующему высокой противовирусной активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирована серия координационных соединений германия с гидроксилкаминами, amino- и сульфокислотами, содержащими гидроксилкальные группы. Соединения выделены в виде кристаллогидратов, они содержат донорно-акцепторную связь $N \rightarrow Ge$ и атрановый остов, что структурно приближает их к 1-герматранол гидрату и его квазианалогам. *In silico* анализ показал, что все соединения потенциально являются перорально активными водорастворимыми веществами с широким спектром фармакологической активности. *In vitro* эксперимент продемонстрировал эффективность двух соединений – гидроксикомплексов германия с TRIS (**2**) и BEA (**4**) в отношении вируса гриппа А/Aichi/2/68 (H3N2).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребров В.Г., Громова О.А. Витамины и микроэлементы. М., 2003. С. 648.
2. Карлов С.С., Зайцева Г.С. // Химия гетероцикл. соединений. 2001. № 11. С. 1451.
3. Lukevics E., Ignatovich L. // PATAI'S Chem. Func. Groups / Ed. Rappoport Z. 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0275>
4. Lukevics E., Ignatovich L., Shul'ga T. et al. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 659. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02.01723-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02.01723-0)
5. Mertens R.T., Parkin S., Awuah S.G. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 503. P. 119375. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119375>
6. Nikolaevskaya E.N., Shangin P.G., Starikova A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 495. P. 119007. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119007>
7. Pi J., Zeng J., Luo J.-J. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. V. 23. P. 2902. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.03.061>
8. Vishtorskaya A.A., Saverina E.A., Pechennikov V.M. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 858. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.004>
9. Nabyeva T., Roufousse B., Odachowski M. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 19252. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02665>
10. Кадомцева А.В., Мочалов Г.М., Кузина О.В. // Журн. орг. химии. 2021. Т. 57. № 6. С. 788. <https://doi.org/10.31857/S0514749221060021>
11. Менчиков Л.Г., Шестов А.А., Попов А.В. // Успехи биол. химии. 2023. Т. 63. С. 3.
12. Awais M., Aizaz A., Nazneen A. et al. // Prosthesis. 2022. V. 4. P. 263. <https://doi.org/10.3390/prosthesis4020026>
13. Cho J.M., Chae J., Jeong S.R. et al. // PLOS ONE. 2020. V. 15. P. e0240358. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240358>
14. Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А. // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46. № 11. С. 3.
15. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1987. Т. 4. С. 880.
16. Барышок В.П., Абзаева К.А., Расулов М.М. и др. // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 153. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-153-158>

17. Расулов М.М., Стороженко П.А., Снисаренко Т.А. и др. / Пат. № 2553986 С1. Оpubл. 20.06.2015. Бюл. № 17.
18. Шигарова А.М., Грабельных О.И., Барышок В.П. и др. // Прикл. биохимия и микробиология. 2016. Т. 52. № 4. С. 410.
19. Рачин А.П., Расулов Р.М., Барышок В.П. и др. / Пат. № 2741229. С. 1. Оpubл. 22.01.2021. Бюл. № 3.
20. Исаев А.Д., Башкирова С.А., Павлов К.В. / Пат. № 2272624 С1. Оpubл. 27.03.2006. Бюл. № 9.
21. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 12. С. 1807.
22. Akhtar M.N., Chen Y.C., Aldamen M.A. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 116. <https://doi.org/10.1039/C6DT03843C>
23. Kondratenko Y.A., Zavyalova D.A., Arsentev M.Y. et al. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 6886. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00331>
24. Завьялова Д.А., Кондратенко Ю.А., Золотарев А.А. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 8. С. 474.
25. Karabach Y.Y., Kirillov A.M., Naukka M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 1190. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.11.007>
26. Qin X., Dong Y., Wang M. et al. // ACS Sens. 2019. V. 4. P. 2351. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00914>
27. Qin X., Gu C., Minghan Wang M. et al. // Anal. Chem. 2018. V. 90. P. 2826. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04952>
28. Jia Z., Sun H., Gu Q. // Colloids Surf. A. 2013. V. 419. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.003>
29. Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Горобцов Ф.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 575.
30. Al-Hadeethi Y., Mkawi E.M., Al-Hartomy O. et al. // Int. J. Energy Res. 2022. V. 46. P. 7239. <https://doi.org/10.1002/er.7632>
31. Шилова О.А., Халаман В.В., Комендантов А.Ю. и др. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 209.
32. Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Кочина Т.А. и др. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 1. С. 80.
33. Hang M., Zhou X., Wang J. et al. // Case Stud. Constr. Mater. 2023. V. 18. P. e01907. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01907>
34. Good N.E., Winget G.D., Winter W. et al. // Biochemistry. 1966. V. 5. P. 467. <https://doi.org/10.1021/bi00866a011>
35. Pannuru P., Rani A., Venkatesu P., Lee M.-J. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 112. P. 720. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.203>
36. Taha M., e Silva F.A., Quental M.V. et al. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 3149. <https://doi.org/10.1039/C4GC00328D>
37. Antuganov D., Nadporojkii M., Sysoev D. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 10953. <https://doi.org/10.1002/slct.202002891>
38. Kondratenko Y.A., Antuganov D.O., Zolotarev A.A. et al. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. P. e202200660. <https://doi.org/10.1002/slct.202200660>
39. Kondratenko Y.A., Shilova J.S., Gavrilov V.A. et al. // Pharmaceutics. 2023. V. 15. P. 694. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020694>
40. Kondratenko Y.A., Makovskaya O.N., Antuganov D.O. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 363. P. 119891. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119891>
41. Kondratenko Y.A., Ignatyev I.S., Lezov D.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 958. P. 122188. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122188>
42. Миронов В.Ф., Гар Т.К., Хромова Н.Ю. и др. // Журн. общей химии. 1986. Т. 56. № 3. С. 638.
43. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 7512. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>
44. Reed L.J., Muench H. // Am. J. Epidemiol. 1938. V. 27. P. 493.
45. Daina A., Michielin O., Zoete V. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 42717. <https://doi.org/10.1038/srep42717>
46. Lagunin A., Stepanchikova A., Filimonov D. et al. // Bioinformatics. 2000. V. 16. P. 747. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/16.8.747>
47. Поройков В.В., Филимонов Д.А., Глориозова Т.А. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2019. № 12. С. 2143.
48. Ignatyev I.S., Sundius T. // Spectrochim. Acta A. 2012. V. 95. P. 37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.037>
49. Игнатъев И.С., Воронков М.Г., Кочина Т.А. и др. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 3. С. 462.
50. Glowacki B., Lutter M., Hiller W. et al. // Iprg. Chem. 2019. V. 58. P. 4244. <https://doi.org/10.1021/acs.iprgchem.8b03312>
51. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 12. С. 1917. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21120118>
52. Pajouhesh H., Lenz G.R. // Neurotherapeutics. 2005. V. 2. P. 541. <https://doi.org/10.1602/neurorx.2.4.541>
53. Bazhan S., Antonets D., Starostina E. et al. // Vaccines. 2020. V. 8. P. 448. <https://doi.org/10.3390/vaccines8030448>
54. Wu W., Li R., Li X. et al. // Viruses. 2016. V. 8. P. 6. <https://doi.org/10.3390/v8010006>
55. Lee S.M., Sim K.S., Lo K.M. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 429. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.01.017>
56. Varga G., Lajkó N., Ugocsai M. et al. // Eur. J. Pharmacol. 2016. V. 781. P. 181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2016.04.019>
57. Bhattacharya A., Chattopadhyay B., Chakraborty S. et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2012. V. 70. P. 280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2012.07.011>
58. Kondratenko Y.A., Nikonorova A.A., Zolotarev A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 530. P. 120705. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120705>

HYPERCOORDINATED GERMANIUM COMPLEXES WITH LIGANDS CONTAINING HYDROXYALKYL GROUPS

**Yu. A. Kondratenko^{a,*}, D. V. Lezov^a, A. A. Stro^b,
V. L. Ugolkov^a, T. A. Kochina^a**

^a*I.V. Grebenshchikov Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

^b*Smorodintsev Scientific Research Institute of Influenza of the Ministry of Health of Russia,
Saint Petersburg, 197376 Russia*

**e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru*

Among germatranes, 1-germatranol hydrate is the most well-studied compound with a diverse spectrum of biological activity. Its synthesis is based on a one-stage reaction of tris(2-hydroxyethyl)amine with germanium dioxide in an aqueous medium without the use of organic solvents. In this work, taking into account this approach, new potentially biologically active compounds of germanium with hydroxyalkylamines, sulfo- and amino acids containing hydroxyalkyl groups were synthesized, which we considered as new analogues of biologically active 1-germatranol hydrate. Their formation is confirmed by the results of elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. In silico ADME and Pass analysis were used to assess the potential bioavailability and pharmacological activity profile of new compounds. The results of an in vitro study of the antiviral activity (influenza A/Aichi/2/68 (H3N2) virus) of synthesized compounds are presented.

Keywords: germanium, atranes, germatranes, Good's buffers, triethanolamine, tris(hydroxymethyl)aminomethane, influenza A/Aichi/2/68 (H3N2) virus

УДК 547.979.733

РЕАКЦИЯ КООРДИНАЦИИ МАРГАНЕЦ(III)ПОРФИРИНОВ С ПИРИДИНОМ КАК МОДЕЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ДИАД С ФУЛЛЕРЕНОВЫМИ АКЦЕПТОРАМИ

© 2024 г. Е. Н. Овченкова^а, А. А. Елховикова^б, Т. Н. Ломова^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново 153045 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет, пр-т Шереметьевский, 7, Иваново, 153000 Россия

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

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 08.08.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

Исследован процесс координации молекул пиридина комплексами марганца(III) с тетрапиррольными макроциклическими лигандами, в зависимости от их строения. Во всех случаях координация в толуоле заканчивается образованием 1 : 1 комплексов, структура которых обоснована с использованием данных MALDI-TOF масс-спектрологии и ¹H ЯМР-спектрологии. Определены численные значения констант устойчивости координационных комплексов, изменяющиеся от 0.16 до 10⁴ л/моль, в зависимости от природы аксиального аниона в составе комплекса марганца(III), строения тетрапиррольного макроцикла и функционального замещения в нем. Полученные данные облегчают выбор структур при создании гибридных материалов на основе металлопорфиринов методами иммобилизации и супрамолекулярной химии.

Ключевые слова: марганец(III)порфирины, органическое основание, донорно-акцепторное комплексообразование, устойчивость

DOI: 10.31857/S0044457X24010032 EDN: ZZWB DY

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого разнообразия металлопорфиринов (MP) заметное место в химии макрогетероциклических соединений занимают комплексы марганца. Находясь преимущественно в высокспиновом состоянии, марганец в структуре порфиринового комплекса может иметь несколько степеней окисления (+2, +3, +4 или +5), что находит отражение в спектральных, электрохимических и координационных свойствах. Интерес к изучению комплексов марганца с порфиринами (MnP) связан с возможностью их практического применения в качестве катализаторов реакций окисления различных органических субстратов [1–4]. Особое внимание уделяется использованию MnP в медицине в качестве миметических ферментов [5, 6], контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии с высокой релаксацией [7], фотосенсибилизаторов в фотодинамической инактивации патогенных микроорганизмов [8, 9], а также в качестве радио- и хемосенсибилизаторов при лечении опухолевых заболеваний [10, 11].

Создание на основе MP донорно-акцепторных систем с N-гетероциклическими основаниями, био-

лигандами, фуллеренами и графеном является перспективным подходом к моделированию практически важных процессов. Большое количество работ посвящено изучению донорно-акцепторных систем на основе порфириновых комплексов цинка [12–19]. Однако все большее внимание исследователей привлекают комплексы порфиринов с ионами других металлов [20–24], в том числе и марганца [2, 3, 25–27]. Так, в работе [28] (хлоро)(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)марганец(III) был ковалентно присоединен к поверхности оксида графена (GO). Комплекс охарактеризован методами спектроскопии и сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. При облучении УФ-видимым светом он показал высокую стабильность, быстрый перенос электронов (photoinduced electron transfer, PET) от фотовозбужденного порфиринового фрагмента к слоям GO и высокие фотокаталитические характеристики в реакции восстановления воды с получением водорода [28].

В работе [29] представлен синтез, кристаллическая и молекулярная структура новых порфириновых комплексов марганца(III) с имидазолом, пиперидином, пиридином и 1,4-диазабипиридином (2,2,2)

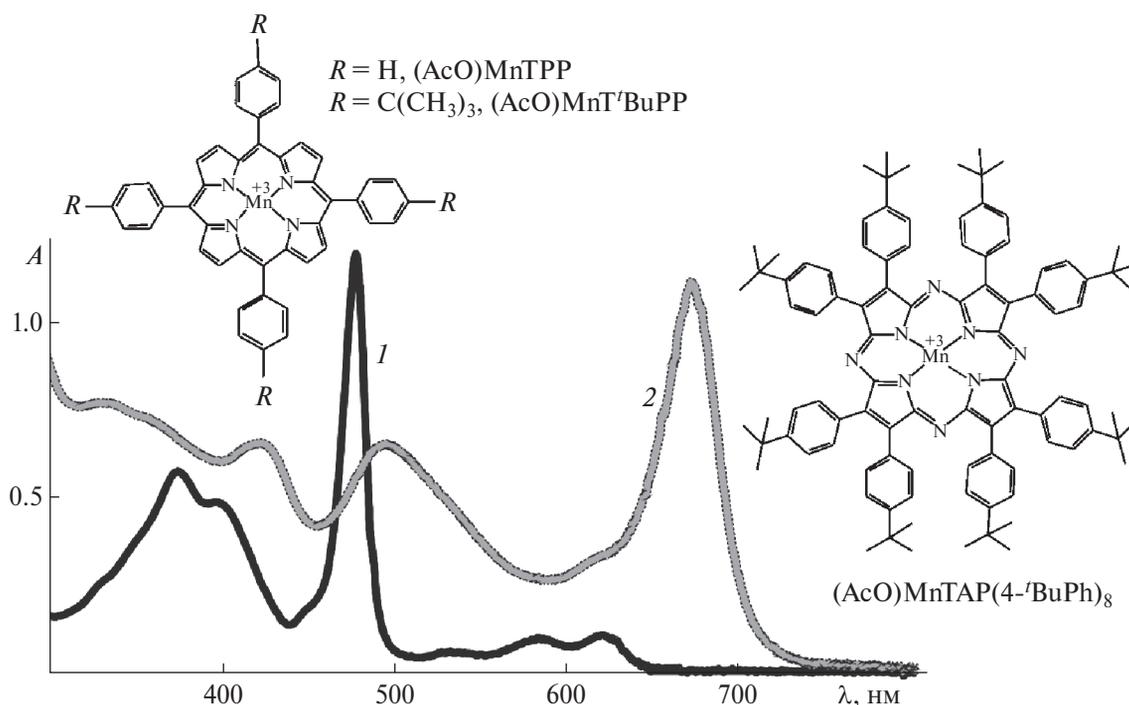


Рис. 1. Структурные формулы и ЭСП в толуоле (AcO)MnTPP/(AcO)MnT'BuPP (1) и (AcO)MnTAP(4-tBuPh)₈ (2).

октаном. Изучение аксиальной координации N-оснований с МР используется при моделировании *in vivo* процессов с участием металлосодержащих ферментов и каталитических свойств реакционных центров МР [30]. Метод донорно-акцепторной сборки через аксиальную координацию относительно прост в исполнении и позволяет создавать системы, близкие к природным.

В качестве объектов в настоящей работе исследованы аксиально связанные с ацетат-ионом комплексы марганца общей формулы MnP с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (AcO)MnTPP, 5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфирином (AcO)MnT'BuPP и октаakis(4-*трет*-бутилфенил)тетразапорфирином (AcO)MnTAP(4-tBuPh)₈ (рис. 1). Получены количественные параметры, и обоснован стехиометрический механизм их реакций с пиридином (Py), определены спектральные параметры и константы устойчивости (*K*), выявлены взаимосвязи между полученными количественными характеристиками пиридиновых комплексов и их химическим строением с привлечением имеющихся в литературе данных по аналогичным соединениям. В связи с использованием пиридинильной группы в качестве мостика при координации металлопорфиринов с фуллереновыми акцепторами для создания донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного разделения зарядов изучение координации с участием молекул незамещенного пиридина и установление химического строения,

спектральных свойств и устойчивости образуемых комплексов являются актуальными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(AcO)MnTPP и (AcO)MnT'BuPP получены по реакции Mn(AcO)₂·4H₂O с соответствующим порфирином в кипящем диметилформамиде [31]. (AcO)MnTAP(4-tBuPh)₈ синтезирован темплатной циклотетрамеризацией *бис*(4-*трет*-бутилфенил)фумаронитрила с ацетатом марганца(II) в среде 2-диметиламиноэтанола при 150°C [32]. Идентификацию и контроль степени чистоты комплексов проводили по электронным, ИК- и MALDI-TOF масс-спектрам.

(AcO)MnT'BuPP. ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм (lg ϵ): 375 (4.78), 399 (4.71), 478 (5.10), 589 (3.99), 627 (4.13). ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2962, 2904 $\nu_{\text{ас}}$ (CH₃); 2867 $\nu_{\text{с}}$ (CH₃); 1631 $\nu_{\text{ас}}$ (O—C—O); 1535, 1499 ν (C=C)_{Ph}; 1462 ν (C=N); 1396, 1364 δ (tBu); 1342 $\nu_{\text{с}}$ (O—C—O); 1267, 1204 δ (tBu); 1109, 1074, 1008 δ (C—H)_{Ph}; 853, 814 δ (C—H)_{PyR}; 803, 744 γ (C _{β} —C); 716, 658, 640 γ (C—H)_{Ph}. ИК-спектр (CsBr), ν , см⁻¹: 586, 567, 474, 449, 408 γ (C—H)_{Ph}; 306 ν (Mn—N). Масс-спектр (MALDI-TOF): m/z 892.33 [M—AcO]⁺ (вычислено для C₆₀H₆₀MnN₄ 892.11). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃), δ , м.д.: 8.35 (уш. с, H_{o,m}), 1.62 (с, H_{tBu}), 1.33 (с, H_{AcO}), -22.58 (уш. с, H _{β}).

(AcO)MnTPP. ЭСП в толуоле (λ_{\max} , нм (lg ϵ): 373 (4.62), 395 (4.55), 477 (4.94), 586 (3.86), 621 (3.90). ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1625 $\nu_{\text{ас}}$ (O—C—O); 1596,

1488 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ph}}$; 1440 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1344 $\nu_s(\text{O}-\text{C}-\text{O})$; 1298, 1232 $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Pyr}}$; 1204, 1180, 1160, 1076 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$; 1012 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Pyr}}$; 804, 744 $\gamma(\text{C}_\beta-\text{C})$; 716, 704, 664, 621 $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$. ИК-спектр (CsBr), ν , cm^{-1} : 566, 521, 454, 411, 367 $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$; 295 $\nu(\text{Mn}-\text{N})$. Масс-спектр (MALDI-TOF): m/z 668.02 $[\text{M}-\text{AcO}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{MnN}_4$ 667.68). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 8.28 (уш. с, $\text{H}_{\text{o,m}}$), 1.34 (с, H_{AcO}), -22.78 (уш. с, H_β).

(AcO)MnTAP(4-'BuPh)₈. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 421 (4.51), 494 (4.50), 619 (пл), 673 (4.74). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2962, 2905, 2868, 1717, 1609, 1477, 1463, 1384, 1364, 1299, 1269, 1197, 1147, 1109, 997, 891, 850, 839, 811, 751, 635, 599, 585, 563. ИК-спектр (CsBr), ν , cm^{-1} : 508, 479, 406, 362, 299. Масс-спектр (MALDI-TOF): m/e 1425.47 $[\text{M}-\text{AcO}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{96}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{Mn}$ 1424.87). ^1H ЯМР-спектр представлен в работе [33].

Пиридин (ч. д. а.) и толуол осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ($t_{\text{кип}} = 110.6$ и 115.3°C для Py и толуола соответственно).

Реакцию MnP с Py исследовали спектрофотометрически в толуоле при 298 К методом молярных отношений при постоянных концентрациях MP 7.0×10^{-6} и 1.4×10^{-5} моль/л для $(\text{AcO})\text{MnT}'\text{BuPP}$, $(\text{AcO})\text{MnTRP}$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4-\text{'BuPh})_8$ соответственно и концентрациях Py , изменяющихся от 0 до 10 моль/л.

Константы равновесий (K) определяли по уравнению (1) с использованием метода наименьших квадратов:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{((C_{\text{Py}}^0 - C_{\text{MnP}}^0 \cdot (A_i - A_0))/(A_\infty - A_0))^n}, \quad (1)$$

где C_{Py}^0 , C_{MnP}^0 — начальные концентрации Py и MnP в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ — оптические плотности на рабочей длине волны для MnP равновесной смеси при определенной концентрации Py и продукта реакции. Относительная ошибка в определении K не превышала 15%. Стехиометрический коэффициент при Py (n) определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg I_i = f(\lg C_{\text{Py}})$, где I_i — “индикаторное” отношение, определяемое по уравнению $I_i = A_i - A_0/A_\infty - A_i$.

ЭСП, ИК-, ^1H ЯМР- и масс- (MALDI-TOF) спектры регистрировали на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453, спектрометре VERTEX 80v, Bruker Avance III-500 и масс-спектрометре Shimadzu Confidence соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭСП синтезированных MnP относятся к гипертипу за счет проявления в них дополнительных по отношению к спектрам нормального типа [34] интенсивных полос поглощения. В ЭСП $(\text{AcO})\text{MnTRP}$ в толуоле наблюдается интенсивная полоса переноса заряда при 477 нм и две менее интенсивные полосы $\pi \rightarrow \pi$ -переходов в видимой области при 586 и 621 нм (Q -полосы). Появление четырех электронодонорных *трет*-бутильных групп в структуре $(\text{AcO})\text{MnT}'\text{BuPP}$ практически не изменяет положение полосы переноса заряда, тогда как Q -полосы претерпевают заметный батохромный сдвиг. Батохромный сдвиг Q -полосы и резкий рост ее интенсивности в спектре $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4-\text{'BuPh})_8$ наблюдается благодаря снятию квазизапрета с электронных переходов, отвечающих полосам поглощения порфириновых комплексов в видимой области, при азазамещении в структуре макроцикла [35].

Связывание молекул Py комплексами марганца(III) во всех трех случаях сопровождается смеще-

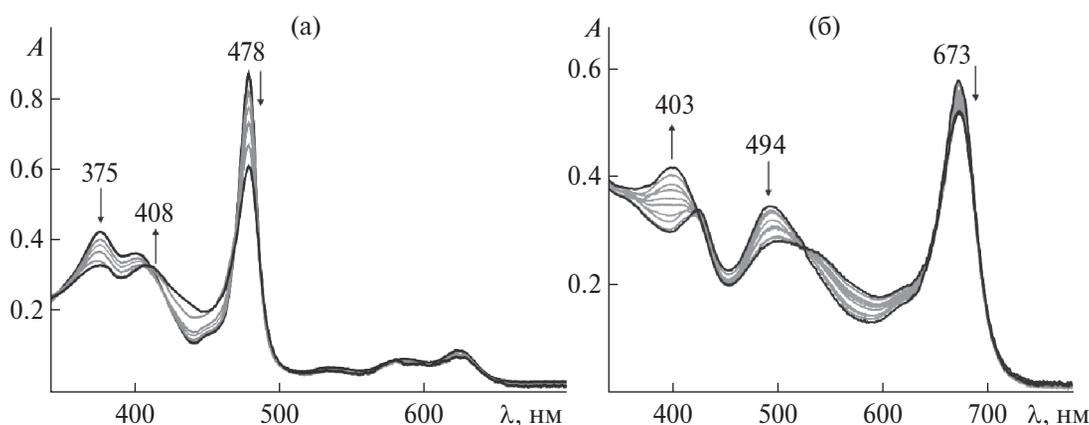


Рис. 2. Изменение ЭСП в толуоле $(\text{AcO})\text{MnT}'\text{BuPP}$ (а) и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4-\text{'BuPh})_8$ (б) с добавками Py от 0 до 10 моль/л.

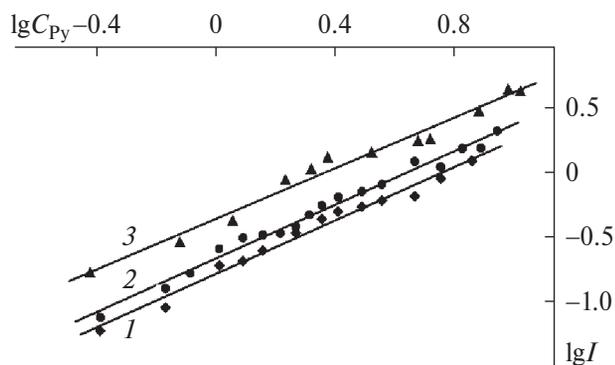


Рис. 3. Зависимости $\lg I$ от $\lg C_{\text{Py}}$ для реакции (AcO)MnTPP (1, $\text{tg}\alpha = 1.03$, $R^2 = 0.98$), (AcO)MnT'BuPP (2, $\text{tg}\alpha = 1.03$, $R^2 = 0.98$) и (AcO)MnTAP(4-'BuPh)₈ (3, $\text{tg}\alpha = 0.96$, $R^2 = 0.99$) с Py в толуоле при 298 К.

нием и изменением интенсивности основных полос поглощения хромофора с сохранением изобестических точек. При добавлении возрастающих объемов Py к толуольному раствору (AcO)MnT'BuPP в его спектре наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос при 478 и 375 нм и bathochromное смещение полосы при 399 до 408 нм (рис. 2а). Аналогичные спектральные изменения наблюдаются и для (AcO)MnTPP. В случае (AcO)MnTAP(4-'BuPh)₈ связывание пиридина также сопровождается уменьшением интенсивности полос при 673 и 494 нм, но максимум при 421 нм (B-полоса) смещается гипсохромно до 403 нм (рис. 2б). Спектр продукта реакции для трех изученных комплексов по-прежнему принадлежит макроциклическому хромофору комплекса марганца(III). Экспериментально — разбавлением реакционных смесей по Py — установлена обратимость описанных спектральных изменений, что означает прохождение реакции до состояния равновесия.

Стехиометрический состав 1 : 1 комплексов MnP с Py определен по данным рис. 3 (экспериментальная часть). Медленные необратимые реакции вытеснения аксиального ацетат-иона в эксперименте не обнаружены, а представленная выше спектральная картина превращения (направление сдвигов полос) указывает на уменьшение выхода центрального атома Mn из плоскости порфирина [26]. Отсюда сделан вывод о *транс*-расположении молекулы Py и AcO⁻ относительно плоскости экваториального макроциклического лиганда.

Образование координационных комплексов с Py было подтверждено данными MALDI-TOF масс-спектрометрии. Масс-спектры исследуемых MnP представлены одной интенсивной линией, соответствующей комплексному иону [M–AcO]⁺ без ацетатного лиганда (экспериментальная часть). Масс-

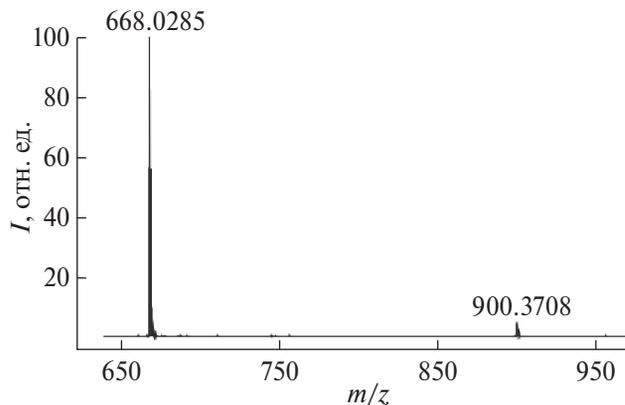


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр (AcO)(Py)MnTPP.

спектрометрический анализ донорно-акцепторных комплексов с Py, проведенный с использованием матрицы 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (ДНВ), показал наличие их сигналов небольшой интенсивности наряду с сигналами свободных MnP. На рис. 4 представлен MALDI-TOF масс-спектр (AcO)(Py)MnTPP, на котором наблюдаются пики, соответствующие молекулярным ионам [M–AcO]⁺ (m/z 668.03) и [M–AcO + Py + ДНВ]⁺ (m/z 900.37). В случае (AcO)MnT'BuPP и (AcO)MnTAP(4-'BuPh)₈ присутствуют сигналы [M–AcO]⁺ и [M–AcO + Py + ДНВ]⁺ со значениями m/z 892.35/1425.47 и 1124.21/1657.82 соответственно.

Марганец(III)порфирины, в которых центральный атом металла находится в конфигурации $3d^4$, проявляют парамагнетизм, так что их ¹H ЯМР-спектры характеризуются наличием сдвинутых уширенных сигналов, по сравнению со спектрами диамагнитных комплексов [36–38]. Сигналы протонов пиррольных групп (H_β) и *мета*- и *орто*-протонов фенильных групп (H_{м,о}) в спектре (AcO)MnTPP в CDCl₃ проявляются в виде уширенных синглетов при –22.78 и 8.28 м.д. соответственно. Сигналы *пара*-протонов фенильных групп в спектре не обнаруживаются. Согласно [36], они находятся в области 7.3 м.д. (в CD₂Cl₂) и в нашем случае перекрываются сигналом CDCl₃. Введение *трет*-бутильных групп на периферию макроцикла способствует сдвигу сигналов H_β и H_{м,о} (AcO)MnT'BuPP в слабое поле на 0.2 и 0.07 м.д. соответственно (рис. 5а). Протоны CH₃-групп в ¹H ЯМР-спектре (AcO)MnT'BuPP, входящие в состав *трет*-бутильных и ацетатной групп, проявляются при 1.62 и 1.3 м.д. соответственно. ¹H ЯМР-спектр (AcO)MnTAP(4-'BuPh)₈ представлен в работе [33]. Введение Py в структуру MnP сопровождается появлением новых сигналов протонов пиридинового кольца в области 8–7 м.д. (рис. 5б), которые претерпевают слабополюный

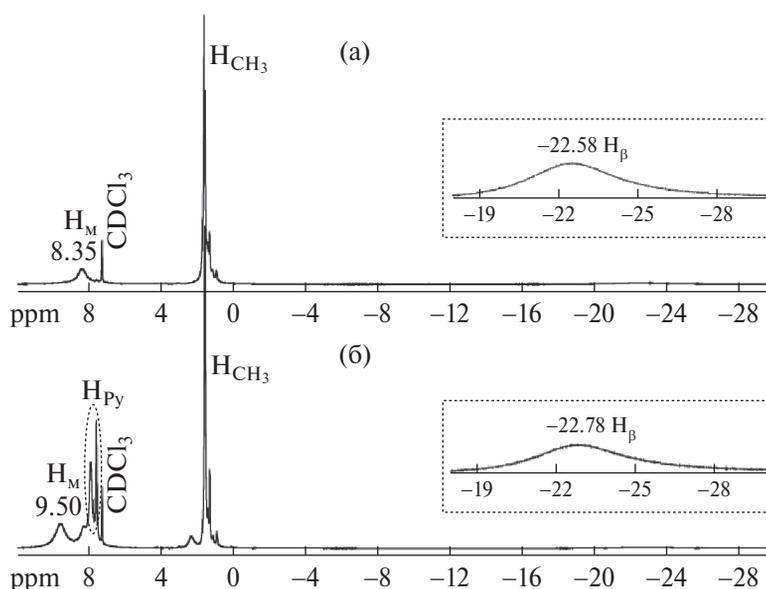


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектры $(\text{AcO})\text{MnT}'\text{BuPP}$ (а) и $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnT}'\text{BuPP}$ (б) в CDCl_3 .

сдвиг, по сравнению с сигналами некоординированного пиридина [39]. Образование донорно-акцепторной связи $\text{Py} \rightarrow \text{Mn}$ также приводит к смещению сигналов протонов макроцикла. Так, в ^1H ЯМР-спектре $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnT}'\text{BuPP}$ сигналы $\text{H}_{\text{M},\text{o}}$ претерпевают слабopольный сдвиг на 1.15 м. д., тогда как сигналы H_{β} сдвигаются в сильное поле на 0.2 м. д. (рис. 5б). Аналогичные изменения наблюдаются и в случае других MnP , исследуемых в этой работе и в работах [37, 40]. Авторы [37] связывают такой сильнопольный сдвиг сигналов β -протонов с изменением орбитальной симметрии атома марганца при деформации порфиринового макроцикла при аксиальной координации лиганда.

Константы устойчивости координационных комплексов MnP с Py (табл. 1) изменяются в зависимости от химического строения макроцикла и природы анионного аксиального лиганда в пределах четырех порядков.

Резкое возрастание величины K наблюдается для комплекса марганца(III) с аксиальным анионным лигандом слабого поля $(\text{OSiO}_3)\text{MnTPP}$, для которого эффект *транс*-влияния Черняева приводит к прочному связыванию *транс*-лиганда Py . Для всех остальных изученных комплексов марганца(III) (табл. 1) определены невысокие значения K приблизительно одного и того же порядка.

Изменение природы макроцикла оказывает заметное влияние на устойчивость комплексов с Py . Как видно из табл. 1, наиболее устойчивым среди комплексов с ацетат-лигандом оказался комплекс

$(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnOEP}$. В целом алкильные заместители в β -положениях повышают величину K , по сравнению с фенильными заместителями в *мезо*-положениях. Так, устойчивость $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnOEP}$ в 5 раз выше, чем устойчивость $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnTPP}$. Тетраазазамещение в макроцикле оказывает менее заметное влияние. Так, константы устойчивости $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnTAP}(4\text{'BuPh})_8$ и $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnPc}(3,5\text{'BuPhO})_8$ сопоставимы в пределах ошибки и в ~ 2 и $1.5\text{--}2$ раза меньше K для $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnOEP}$ и $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnTPP}$, $(\text{AcO})(\text{Py})\text{MnT}'\text{BuPP}$ соответственно. Возможно, это связано с уменьшением размера координационной полости макроцикла при переходе от порфиринового к фталоцианиновому лиганду и с присутствием в *мезо*-положениях электроакцепторных атомов азота [41].

Как видно из сравнения устойчивости пиридиновых комплексов MP с различными катионами металлов (табл. 1), комплексы марганца(III) характеризуются самой низкой устойчивостью. Это предоставляет уникальную возможность проверить при изучении явления РЕТ в донорно-акцепторных системах на основе MP , как влияет сила связывания через пиридинильную группу аксиального акцептора электрона фуллереновой природы на эффективность разделения зарядов в возбужденном состоянии. На примере уже изученных координационных донорно-акцепторных систем на основе MP -доноров и пиридилзамещенных фуллеро[60]пирролидиновых акцепторов [42] видно, что марганецсодержащие системы также имеют пониженную устойчивость, по сравнению с таковыми на основе кобальта(II),

Таблица 1. Константы устойчивости координационных 1 : 1 комплексов МР с Ру в толуоле при 298 К

Координационный комплекс	K , л/моль
(AcO)(Py)MnTPP	0.16 ± 0.02
(AcO)(Py)MnT'BuPP	0.22 ± 0.03
(AcO)(Py)MnTAP(4-'BuPh) ₈	0.38 ± 0.05
(AcO)(Py)MnOEP* [26]	0.85 ± 0.06
(AcO)(Py)MnTMT'BuP* [26]	0.33 ± 0.02
(AcO)(Py)MnPc(3,5-'BuPhO) ₈ * [43]	0.30 ± 0.04
(Cl)(Py)MnTPP [42]	1.34
(OClO ₃)(Py)MnTPP [42]	1.20×10^4
(AcO)(Py)CrTPP [42]	4.0×10^2
[O=Mo(Py)TPP] ⁺ OH ⁻ [42]	9.14×10^3
O=W(OH)(Py)TPP [42]	1.33×10^4
(X)(Py)AlTPP, X = Cl, OH, AcO, Acac [44]	$65-1.33 \times 10^2$ **
(Cl)(Py)InTPP [42]	9.45×10^2
(Cl)(Py)FeTPP [42]	4.79×10^3
(Cl) ₂ (Py)ZrTPP [42]	3.65×10^4
(Cl) ₂ (Py)HfTPP [42]	1.50×10^4
(Py)CoTPP [45]	7.94×10^2 ***
(Py)CoT(<i>p</i> -OCH ₃)PP [46]	4.85×10^2
(Py)CoT(CN)PP [47]	1.58×10^4
(Py)Co(2-Py)P* [48]	3.56×10^2

*OEP — дианион 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина, TMTBP — дианион 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетра(*n*-бутил)порфина, Pc(3,5-'BuPhO)₈ — дианион октаакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианина, (2-Py)P — дианион 3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-5-(2-пиридил)порфина. **В CHCl₃, ***В CH₂Cl₂.

демонстрируя, однако, более высокие показатели эффективности фотопреобразования — плотность фототока (j_{ph}^{avg} , мкА/см²) и дифференциальный коэффициент преобразования энергии падающих фотонов в ток (IPCE^{365 nm}, %) в короткозамкнутой электрохимической ячейке Ti|пленка фотоактивного вещества|0.5 моль/л Na₂SO₄|Pt. Поскольку подобный материал мало освещен в литературе, можно надеяться, что данные настоящей работы стимулируют дальнейшие исследования в рассматриваемом направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены данные по константам равновесий и стехиометрии реакций образования донорно-акцепторных комплексов МР с Ру и по ключевым параметрам их спектральных (УФ-, видимая, ¹H ЯМР- и масс-спектрометрия) свойств. Дан анализ взаимосвязи устойчивости полученных координационных комплексов со структурой их молекул, и показаны особенности порфириновых комплексов

марганца(III) в сравнении с аналогами с другим центральным ионом, открывающие новые перспективы в исследованиях донорно-акцепторных систем на основе МР со свойством РЕТ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20090) и на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meireles A.M., Guimarães A.S., Querino G.R. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2021. V. 35. № 11. P. e6400. <https://doi.org/10.1002/aoc.6400>

2. *Gou F., Bian Q., Pan H. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1281. P. 135116.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135116>
3. *Jokazi M., Mmeta L.S., Nyokong T.* // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 901. P. 115748.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115748>
4. *Lomova T., Tsaplev Y., Klyueva M. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 945. P. 121880.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121880>
5. *Žiniuskaitė A., Ragauskas S., Ghosh A.K. et al.* // *Ocul. Surf.* 2019. V. 17. № 2. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.jtos.2019.02.006>
6. *Zheng Y., Yuan Y., Chai Y. et al.* // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 66. P. 585.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.12.022>
7. *Lu H.-S., Wang M.-Y., Ying F.-P. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2021. V. 35. P. 116090.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2021.116090>
8. *Karimpour G., Kowkabi S., Naghiha A.* // *Braz. Arch. Biol. Technol.* 2015. V. 58. P. 431.
<https://doi.org/10.1590/S1516-8913201500024>
9. *Yu K.G., Li D.H., Zhou C.H. et al.* // *Chine. Chem. Lett.* 2009. V. 20. № 4. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2008.11.030>
10. *Ashcraft K.A., Boss M.-K., Tovmasyan A. et al.* // *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 2015. V. 93. № 4. P. 892.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrobp.2015.07.2283>
11. *Weitzel D.H., Tovmasyan A., Ashcraft K.A. et al.* // *Mol. Cancer Ther.* 2015. V. 14. № 1. P. 70.
<https://doi.org/10.1158/1535-7163.MCT-14-0343>
12. *Ezhov A.V., Aleksandrov A.E., Zhdanova K.A. et al.* // *Synth. Met.* 2020. V. 269. P. 116567.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116567>
13. *Fu B., Che Y., Yuan X. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2021. V. 196. P. 109754.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109754>
14. *Gacka E., Burdzinski G., Marciniak B. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 24. P. 13456.
<https://doi.org/10.1039/D0CP02545C>
15. *Malyasova A.S., Smirnova P.N., Koifman O.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 3. P. 388.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030093> [*Малясова А.С., Смирнова П.Н., Койфман О.И.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 3. С. 409.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030096>]
16. *Chitta R., Badgurjar D., Reddy G. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2021. V. 25. № 5–6. P. 469.
<https://doi.org/10.1142/S1088424621500395>
17. *Janczak J.* // *Polyhedron.* 2020. V. 178. P. 114313.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114313>
18. *Li Y., Wang G., Feng X. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1242. P. 130819.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130819>
19. *Nene L.C., Managa M.E., Oluwole D.O. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 488. P. 304.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.01.012>
20. *Amati A., Cavigli P., Kahnt A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 22. P. 4242.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b02973>
21. *Amiri N., Taheur F.B., Chevreux S. et al.* // *Tetrahedron.* 2017. V. 73. № 50. P. 7011.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.029>
22. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 326. P. 115306.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115306>
23. *Birin K.P., Abdulaeva I.A., Polivanovskaya D.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 193. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020029> [*Бирин К.П., Абдулаева И.А., Поливановская Д.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 194.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020021>]
24. *Znoiko S.A., Kustova T.V., Pavlova E.I. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 2. P. 190. <https://doi.org/10.1134/S1070363221020067> [*Знойко С.А., Кустова Т.В., Павлова Е.И. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 2. С. 231.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21020062>]
25. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2018. V. 153. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.023>
26. *Ovchenkova E.N., Klyueva M.E., Lomova T.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 11. P. 1483. <http://doi.org/10.1134/S0036023617110134> [*Овченкова Е.Н., Ключева М.Е., Ломова Т.Н.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 11. С. 1490].
27. *Wang H., Fan Z., Cao T. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 887. P. 161462.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161462>
28. *Li X., Li K., Wang D. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2017. V. 21. № 3. P. 179.
<https://doi.org/10.1142/S1088424616501236>
29. *Lahanas N., Kucheryavy P., Lalancette R.A. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2019. V. 75. № 3. P. 304.
<https://doi.org/10.1107/S2053229619001232>
30. *Kadish K., Smith K., Guillard R.* // *In The Porphyrin Handbook: Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules.* New York: Academic Press. 1999. V. 4.
31. *Adler A.D., Longo F.R., Kampas F. et al.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. № 7. P. 2443.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80535-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80535-8)
32. *Ovchenkova E.N., Hanack M., Lomova T.N.* // *Macroheterocycles.* 2010. V. 3. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.63>
33. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N.* // *Tetrahedron.* 2015. V. 71. № 38. P. 6659.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.07.054>
34. *Lomova T.N., Berezin B.D.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. V. 27. № 2. P. 85.
<https://doi.org/10.1023/A:1009523115380> [*Ломова Т.Н., Березин Б.Д.* // *Коорд. химия.* 2001. Т. 27. № 2. С. 96]
35. *Ключева М.Е.* // *Дис. ... докт. хим. наук. М., 2006.*

36. Turner P., Gunter M.J. // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. № 7. P. 1406. <https://doi.org/10.1021/ic00085a032>
37. Ikezaki A., Nakamura M. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2016. V. 20. № 1–4. P. 318. <https://doi.org/10.1142/S1088424616500085>.
38. Ikezaki A., Nakamura M. // *Chem. Lett.* 2005. V. 34. № 7. P. 1046. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.1046>
39. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al. // *Organomet.* 2010. V. 29. № 9. P. 2176. <https://doi.org/10.1021/om100106e>
40. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lyubimtsev A.V. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 8. P. 1657. <https://doi.org/10.1134/S1070363218080170>. [Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Любимцев А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1337.]
41. Аскарков К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. // Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1985. 333 с.
42. Lomova T. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. № 8. P. e6254. <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
43. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2019. V. 93. № 2. P. 236. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010217> [Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 213.]
44. Lomova T.N., Zaitseva S.V., Molodkina O.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. V. 25. № 6. P. 397. [Ломова Т.Н., Зайцева С.В., Молодкина О.В. и др. // Коорд. химия. 1999. V. 25. № 6. P. 424.]
45. Kadish K.M., Bottomley L.A., Beroiz D. // *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. № 5. P. 1124. <https://doi.org/10.1021/ic50183a006>
46. Walker F.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. № 4. P. 1150. <https://doi.org/10.1021/ja00785a025>
47. Lin X.Q., Boisselier-Cocolios B., Kadish K.M. // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. № 18. P. 3242. <https://doi.org/10.1021/ic00238a030>
48. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Semeikin A.S. et al. // *Macrocyclic Chem.* 2018. V. 11. № 1. P. 79. <https://doi.org/10.6060/mhc1703010>

COORDINATION REACTION OF MANGANESE(III)PORPHYRINS WITH PYRIDINE AS MODEL TO OBTAIN THE DONOR-ACCEPTOR DYADS WITH FULLERENE ACCEPTORS

E. N. Ovchenkova^{a,*}, A. A. Elkhovikova^b, T. N. Lomova^a

^a *Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo 153045 Russia*

^b *Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

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

In connection with the use of the pyridyl group as the bridge in the coordination of metalloporphyrins with fullerene acceptors to obtain the photoinduced electron transfer donor-acceptor systems, the study of coordination of unsubstituted pyridine molecules and the determination of the chemical structure, spectral properties, and stability of the obtained complexes becomes relevant. The coordination of pyridine molecules by manganese(III) porphyrins depending on their structure was studied in this work. In all cases, coordination ends with the formation of 1 : 1 complexes in toluene, the structure of which was established using the data of MALDI-TOF mass spectrometry and ¹H NMR spectroscopy. The numerical values of the stability constants of the coordination complexes were determined; they change from 0.16 to 104 L/mol depending on the nature of the axial anion in the manganese(III)porphyrin, the structure of the tetrapyrrole macrocycle, and the functional substitution in it. The obtained data facilitate the choice of structures in the creation of hybrid materials based on metalloporphyrins by the immobilization and supramolecular chemistry methods.

Keywords: manganese(III)porphyrins, organic base, donor-acceptor complexation, spectral properties, stability

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(III)-НИТРОФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2024 г. Н. В. Чижова^а, С. В. Звездина^а, А. Е. Лихонина^а,
Н. Ж. Мамардашвили^{а, *}, О. И. Койфман^б

^а Институт химии растворов им. Г. А. Крестова, ул. Академическая, 1, Иваново, 153040 Россия

^б Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Синтезированы Mn(III)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин и Mn(III)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин с использованием реакций комплексообразования соответствующих порфиринов и металлообмена их Cd(II)-комплексов с MnCl₂ в диметилформамиде. Полученные соединения идентифицированы методами масс-спектрометрии, электронной абсорбционной, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. При растворении комплексов марганца(III) в диметилформамиде наблюдается частичное восстановление Mn(III) до Mn(II). При добавлении в раствор диметилформамида NaOH_{тв} и в этанолаmine образуются неустойчивые Mn(II)-порфирины. Исследована фотохимическая устойчивость и окислительная деструкция Mn(III)-порфиринов в хлороформе и в смеси хлороформ–перекись водорода. Изучена кинетика металлообмена несимметрично замещенных Cd(II)-порфиринов с MnCl₂ в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры реакции. Выявлено влияние заместителей и природы соли на кинетические параметры металлообмена.

Ключевые слова: 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин и их комплексы с кадмием(II), марганцем(II, III), реакции координации, металлообмена, химическая стабильность, спектральные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X24010044 EDN: ZZTGJR

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их комплексы с металлами находят применение в катализе, оптоэлектронике, медицине и фармакологии [1–9]. В настоящее время широко изучают комплексы марганца с природными и синтетическими порфиринами. Формальный заряд катиона марганца с порфиринами может быть равен +2, +3, +4 или +5. Из многочисленных комплексов марганца наиболее изучены Mn(II)- и Mn(III)-порфирины [10–14]. Марганец-порфирины являются биологически активными соединениями и находят применение в качестве катализаторов оксигенирования алкенов, алканов и соединений, содержащих азот и серу [15–17]. Возрастает интерес к использованию комплексов марганца для терапевтических целей, созданию биологически активных препаратов, функциональных материалов [18]. Марганец-порфирины характеризуются низким окислительно-восстановительным потенциалом $E_{(Mn^{2+}/Mn^{3+})}$ и являются эффективными переносчиками электронов, молекулярными магнетиками, образуют нанопористые структуры, на основе которых могут быть созданы материалы с заданными свой-

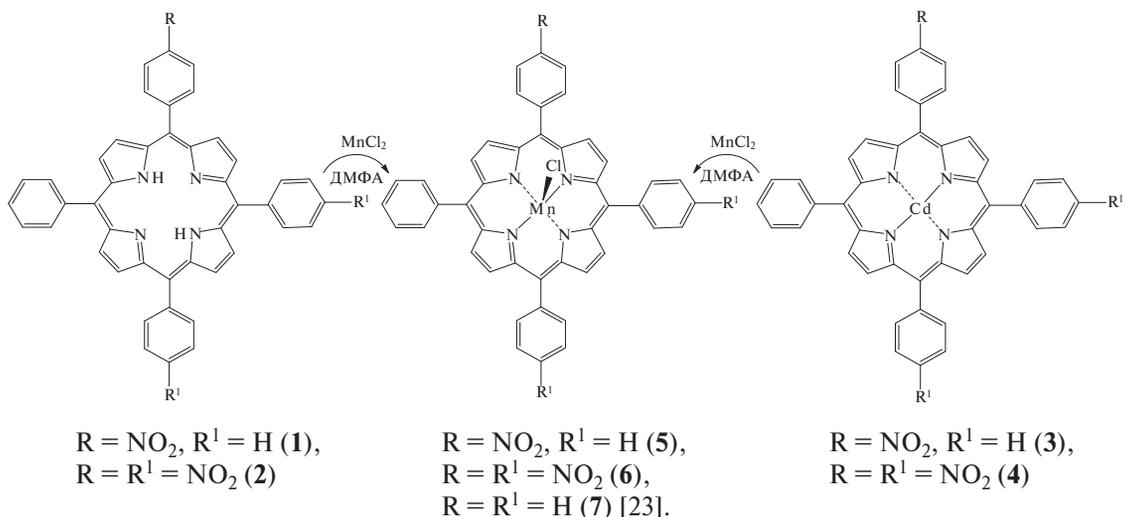
ствами [19]. Ранее комплексы марганца с порфиринами различного строения описаны в работах [20–23].

С целью синтеза и изучения свойств комплексов марганца с несимметрично замещенными порфиринами в настоящей работе исследованы реакции комплексообразования 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (**1**), 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина (**2**) и реакции металлообмена их Cd-комплексов (**3**, **4**) с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде (схема, уравнения (1)–(4)).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций комплексообразования порфиринов **1**, **2** и металлообмена их Cd(II)-комплексов **3**, **4** (уравнения (1)–(4)) осуществляли спектрофотометрическим методом. Электронные



абсорбционные спектры записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Vertex-80 v. Спектры ^1H ЯМР записывали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт — ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MalDI ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица — дигидроксibenзойная кислота). Хлорид марганца(II), ацетат кадмия(II), трифторуксусную кислоту, этаноламин (Acros), ДМФА (Panreac) (для изучения кинетики реакции металлообмена), NaNO_2 (ч. д. а.), оксид алюминия, силикагель (Merck), растворители (х. ч.) использовали без дополнительной обработки.

Процесс фотоокисления изучали путем облучения разбавленных растворов комплексов **5**, **6** и полученного ранее Mn(III)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина [23] (**7**) ($C \cdot 10^{-5}$ моль/л) в течение 50 мин с использованием светодиодной лампы ($\lambda = 590$ нм, $E_v = 2640 \pm 40$ Лк и $\lambda = 415$ нм, $E_v = 1790 \pm 30$ Лк). Процесс фотодеструкции изучали в среде хлороформа. Склонность к окислительной деструкции соединений **5**, **6** и **7** оценивали в смеси $\text{CHCl}_3(0.22$ моль/л)– H_2O_2 в течение суток. Изменения в ЭСП фиксировали через определенные промежутки времени. Степень деструкции (η , %) рассчитывали по уменьшению оптической плотности полосы поглощения в области 478 нм. Константу деструкции ($k_{\text{дестр}}$) рассчитывали графическим методом из зависимости натурального логарифма концентрации металлокомплекса от времени [$f(C) = \ln C$].

Реакцию металлообмена комплексов кадмия с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде изучали методами спектроскопии и кинетики. Методика эксперимента и обработка результатов подробно описаны в работах [24, 25].

5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (1) получали по оптимизированной методике, приведенной в [26]. Оптимизация заключалась в выделении конечного продукта. К реакционной смеси добавляли воду, нейтрализовали разбавленным раствором аммиака до изменения зеленой окраски на коричнево-красную. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной температуре, хроматографировали на оксиде алюминия сначала смесью гексан–дихлорметан (1:2), затем дихлорметаном. Выход порфирина составил 74%. ЭСП в хлороформе, λ , нм ($\lg \epsilon$): 419 (5.25), 515 (4.12), 551 (3.83), 591 (3.70), 646 (3.62). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д.: 8.91 д (2H, β -H, $3J = 4.25$ Гц); 8.88 с (4H, β -H); 8.76 д (2H, β -H, $3J = 4.3$ Гц); 8.66 д (2H, 2',6'-Ph– NO_2 , $3J = 8.55$ Гц); 8.43 д (2H, 3',5'-Ph– NO_2 , $3J = 8.55$); 8.24 д (6H, 2',6'-Ph, $3J = 6.7$ Гц); 7.69–7.83 м (9H, 3',4',5'-H–Ph); –2.75 с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 659.2 (96) $[\text{M}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$ вычислено 659.8.

5,10,15-Три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (2) синтезировали по оптимизированной методике [26]. К раствору 0.040 г (0.065 ммоль) тетрафенилпорфирина в 2.5 мл трифторуксусной кислоты добавляли 0.122 г (1.760 ммоль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 45 мин при 25°C, добавляли 50 мл воды и нейтрализовали разбавленным раствором аммиака (до изменения окраски с зеленой на коричнево-красную). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной температуре, переосаждали из гексана. Выход 0.032 г (0.043 ммоль, 66%). ЭСП в хлороформе, λ , нм ($\lg \epsilon$): 423 (5.53), 517 (4.40), 552 (4.16), 591 (4.04), 646 (3.88). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8.94 д (2H пиррол, $J = 5.0$ Гц), 8.82 м (6H, пиррол), 8.65 д (6H, H^o , $J = 7.50$ Гц), 8.40 д (6H, H^n ,

$J = 7.50$ Гц), 8.24–8.21 м (2H, H^o), 7.84–7.81 м (3H, H^{m,n}), 2.85 уш. с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 750.7 (92) [M+H]⁺. Для C₄₄H₂₇N₇O₆ вычислено 749.9.

Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (3). Смесь 0.02 г (0.03 ммоль) порфирина **1** и 0.07 г (0.30 ммоль) Cd(OAc)₂ растворяли в 20 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали до температуры кипения, охлаждали, добавляли 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, осаждали из смеси бензол–гексан (1 : 30). Выход 0.019 г (0.026 ммоль, 81%). ЭСП в ДМФА, λ, нм (lgε): 628 (4.05), 583 (3.98), 439 (5.07), 417 пл. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 770.1 (74) [M]⁺. Для C₄₄H₂₇N₅O₂Cd вычислено 770.2.

Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (4) синтезировали аналогично комплексу **3** из 0.02 г (0.027 ммоль) порфирина **2**, 0.06 г (0.270 ммоль) Cd(OAc)₂ и 20 мл ДМФА. Выход 0.019 г (0.023 ммоль, 84%). ЭСП в ДМФА, λ, нм (lgε): 633 (4.21), 585 (4.05), 444 (4.90). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 859.3 (75) [M]⁺. Для C₄₄H₂₅N₇O₆Cd вычислено 860.08.

Mn(III)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (5) синтезировали двумя способами: **а)** смесь 0.02 г (0.0303 ммоль) порфирина **1**, 0.076 г (0.606 ммоль) хлорида марганца(II) и 15 мл ДМФА кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин, охлаждали, добавляли 100 мл воды, 3 г NaCl_{тв}, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на силикагеле хлороформом, переосаждали из смеси дихлорметан–гексан (1 : 20). Выход 0.018 г (0.024 ммоль, 80%); **б)** смесь 0.02 г (0.026 ммоль) комплекса **3**, 0.033 г (0.260 ммоль) хлорида марганца(II), 10 мл ДМФА нагревали до температуры кипения. Обрабатывали, как описано для **5а**. Выход 0.018 г (0.024 ммоль, 93%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 712.94 (96) [M–Cl]⁺. Для C₄₄H₂₇N₅O₂Mn вычислено 712.64. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 9.31 уш. с (8H, H пиррол), 8.32 уш. с (19H, H Ph^{o,m,p}). ИК-спектр, ν, см⁻¹: NO₂-симм. 1357–1349; NO₂-асимм. 1600–1524.

Mn(III)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (6). **а)** Смесь 0.02 г (0.027 ммоль) порфирина **2**, 0.078 г хлорида марганца(II) (мольное соотношение 1 : 20) в 15 мл ДМФА кипятили в течение 20 мин. Выделяли из реакционной смеси аналогично соединению **5**. Выход 0.018 г (0.022 ммоль, 82%).

б) Смесь 0.02 г (0.023 ммоль) комплекса **4**, 0.059 г (0.466 ммоль) хлорида марганца(II), 10 мл ДМФА. Синтезировали и обрабатывали аналогично комплексу **5**. Выход 0.018 г (0.022 ммоль, 91%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 803.03 (96) [M–Cl]⁺. Для

C₄₄H₂₅N₇O₆Mn вычислено 802.03. ¹H ЯМР-спектр, (CDCl₃), δ, м. д.: 9.29 уш. с (8H, H пиррол), 8.18 уш. с (17H, H–Ph^{o,m,p}). ИК-спектр, ν, см⁻¹: NO₂-симм. 1360–1350; NO₂-асимм. 1598–1522.

Mn(III)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (7) синтезировали по методике, приведенной в работе [23]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 667 (98) [M–Cl]⁺. Для C₄₄H₂₈N₄Mn вычислено 667.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

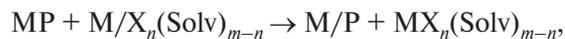
Известно [27], что комплексообразование порфиринов с хлоридом или ацетатом марганца(II) сопровождается мгновенным окислением Mn(II) → Mn(III) в составе порфирината. При этом образуются соединения состава (X)Mn(III)P (P — дианион порфирина, X — ацидолиганд). Остановить процесс на стадии образования Mn(II)-порфирина удается лишь для тетрафенилпорфиринов с большим количеством электроноакцепторных атомов хлора и фтора в макроцикле и фенильных кольцах [28, 29].

Показано, что при кипячении порфирина **1** с 20-кратным мольным избытком MnCl₂ в ДМФА в течение 30 мин и последующем выделении конечного продукта из реакционной смеси образуется Mn(III)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (**5**) (рис. 1а).

С введением в *nara*-положения фенильных колец тетрафенилпорфина трех нитрогрупп время реакции координации порфирина **2** с MnCl₂ в кипящем диметилформамиде сокращается до 20 мин. Анализ электронных спектров поглощения конечного продукта показал, что в процессе координации образуется смесь комплексов Mn(II) и Mn(III). После выделения соединений и дальнейшей их обработки образуется окисленная форма Mn(III)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (**6**).

Использование реакции металлообмена [30] для синтеза различных металлопорфиринов исключает стадию деметаллирования исходного соединения, приводя к увеличению выхода конечных продуктов и в большинстве случаев к сокращению времени реакции [22, 31].

Уравнение реакции металлообмена с учетом растворителя можно представить в виде:



где MP и M/P — металлокомплексы, M/X_n(Solv)_{m-n} — сольватированные соли металлов.

В сравнимых с комплексообразованием условиях нами исследован металлообмен комплексов Cd(II) **3**, **4** с хлоридом марганца(II) в ДМФА. Показано, что при нагревании соединения **3** с MnCl₂ в диметилфор-

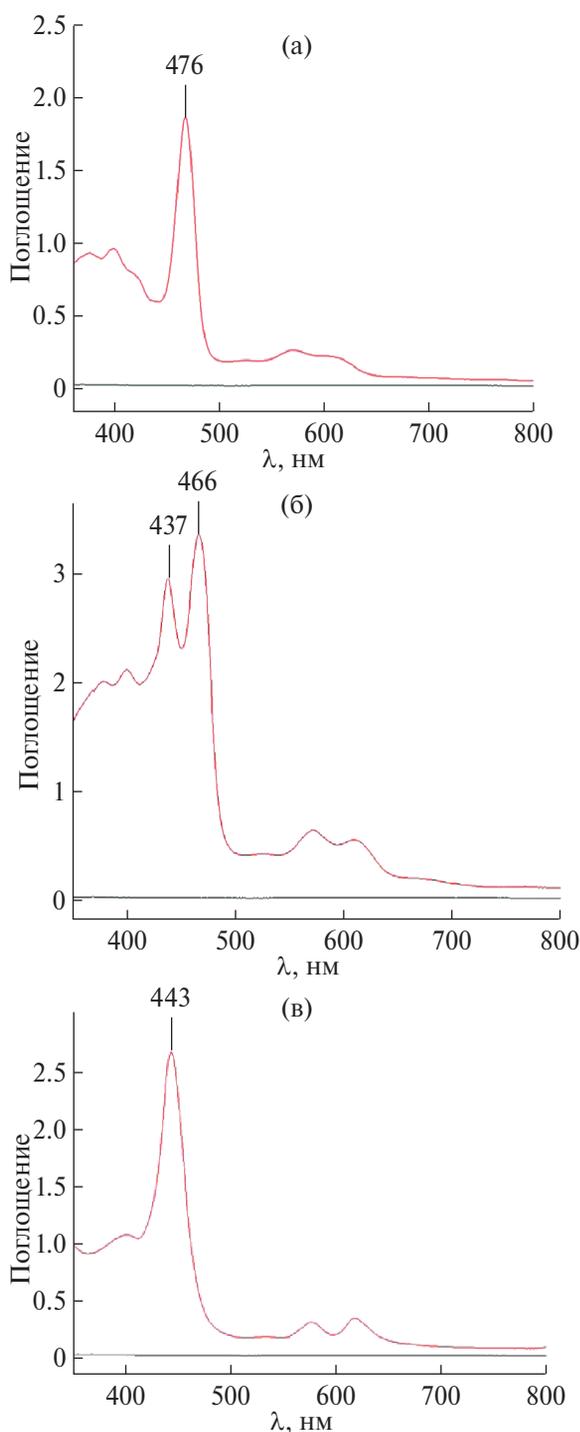


Рис. 1. ЭСП комплекса: а — марганца(III) **5** в хлороформе ($C = 3 \times 10^{-5}$ моль/л), 25°C ; б — смеси комплексов Mn(II) и Mn(III) с 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином в ДМФА при растворении ($C \sim 5.5\text{--}6.0 \times 10^{-5}$ моль/л), 25°C ; в — комплекса Mn(II) **8** в этанолаmine ($C = 4.1 \times 10^{-5}$ моль/л), 25°C .

мамиде до температуры кипения образуется Mn(III)-порфирин **5**. При взаимодействии Cd(II)-порфирина **4** с хлоридом марганца в ДМФА получен аналогично тринитрозамещенный Mn(III)-порфирин **6**.

Увеличение реакционной способности Cd(II)-порфиринов с MnCl₂ в ДМФА по сравнению с комплексообразованием можно объяснить отсутствием затраты энергии на разрыв внутрициклических NH-связей. Нами показано, что при растворении комплекса **5** в ДМФА наблюдается частичное восстановление Mn(III) → Mn(II) с образованием смеси Mn(II, III)-порфиринов (рис. 1б). При выдерживании смеси марганец-порфиринов в ДМФА в течение ~1 ч при 25°C увеличивается количество комплекса марганца(II), но полного восстановления до Mn(II)-порфирина не наблюдается. При растворении соединения **5** в более сильном, чем ДМФА, основании — этанолаmine — образуется Mn(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (**8**) (рис. 1в).

Для получения восстановленной формы монозамещенного комплекса марганца мы также использовали ДМФА (с добавлением NaOH_{ТВ}) [22]. При концентрации комплекса **5** $\sim 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} \sim 10^{-1}$ моль/л в ДМФА в течение ~15 мин при 25°C в электронном спектре поглощения наблюдалось постепенное уменьшение и исчезновение полос марганец(III)-порфирина и возникновение и рост полос “нормального типа”, соответствующих Mn(II)-порфиру **8** (табл. 1). Соединение **8** при выделении из реакционной смеси окисляется до Mn(III)-порфирина.

Восстановление соединения **6** в ДМФА в течение 1 ч протекает медленнее, чем монозамещенного комплекса марганца, с образованием смеси Mn(II)- и Mn(III)-порфиринов (рис. 2а). Дальнейшее выдерживание смеси Mn(II)- и Mn(III)-порфиринов в ДМФА в течение 20 ч приводит к образованию комплекса марганца(III) **6** (табл. 1). Mn(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (**9**) получен при растворении соединения **6** в этанолаmine при комнатной температуре (табл. 1).

При растворении соединения **6** в диметилформамиде с добавлением NaOH в течение ~30 мин при 25°C наблюдается восстановление Mn(III) → Mn(II) с образованием комплекса **9** (рис. 2б). В процессе выделения комплекса **9** наблюдается обратный процесс — окисление.

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных соединений. Особенностью (X)Mn(III)-порфиринов является сильное взаимодействие атома металла с порфирином-лигандом ((N→Mn), $p(p) \rightarrow d(p)$), совпадающее по направлению с σ -связью. Введение ацидолигандов в координационный центр Mn(III)-тетрафенилпорфиринов существенно изменяет геометрию

Таблица 1. Электронные спектры поглощения Mn(II,III)-порфиринов ($C \sim 10^{-5}$ моль/л)

Соединение	Растворитель	Полосы поглощения λ , нм (lg ϵ)
5	CHCl ₃	615 (3.93), 580 (3.92), 476 (4.78), 401 (4.46), 374 (4.52)
6	CHCl ₃	616 (3.90), 583 (3.96), 478 (4.82), 402 (4.54), 377 (4.58)
6*	ДМФА	611 [0.29], 572 [0.34], 468 [2.14], 402 [1.28], 374 [1.21]
7**	CHCl ₃	615 (3.90), 581 (3.99), 478 (4.90), 402 (4.56), 375 (4.62)
8*	Этаноламин	618 [0.35], 577 [0.32], 443 [2.68], 400 [1.08]
8*	ДМФА+NaOH	619 [0.27], 575 [0.28], 440 [1.91]
9*	Этаноламин	621 [0.51], 578 [0.47], 449 [3.34], 400 _{пл}
9*	ДМФА+ NaOH	626 [0.47], 580 [0.43], 451 [2.89], 400 _{пл}

* Значения оптических плотностей (приведены в квадратных скобках). ** Данные работы [23].

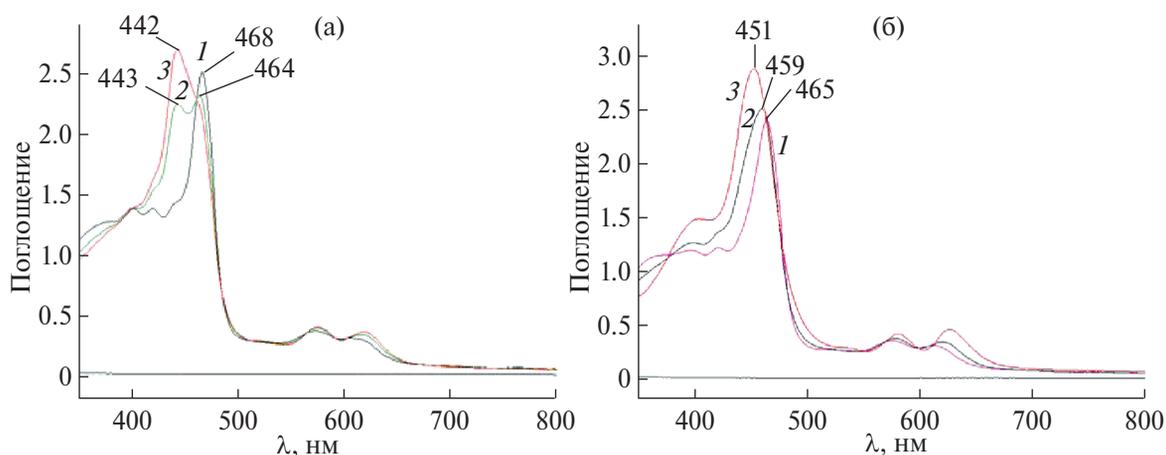


Рис. 2. ЭСП смеси комплексов Mn(II) и Mn(III) с 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирином в ДМФА (а): 1 — при растворении ($C = 3.6 \times 10^{-5}$ моль/л), 2 — через 20 мин, 3 — через 1 ч, 25°C. Изменение ЭСП комплекса Mn(III) 6 в ДМФА + NaOH_{тв}: 1 — через 5 мин ($C \sim 3.4 \times 10^{-5}$ моль/л), 2 — 15 мин, 3 — 30 мин, 25°C.

молекул, что приводит к возникновению дополнительной полосы ($\lambda_{max} \sim 476-478$ нм) и увеличению числа полос по сравнению с комплексами марганца(II) (табл. 1). В масс-спектрах Mn(III)-порфиринов 5, 6 присутствуют сигналы со значением m/z 712.94 и 803.03, полученные в результате диссоциации по связи M—Cl (рис. 3, экспериментальная часть). Mn(III)-порфирины проявляют парамагнитные свойства. Это приводит к тому, что в ¹H ЯМР-спектрах комплексов 5 и 6 сигналы пиррольных и фенильных колец уширены и смещены в слабое поле по сравнению с исходными порфиринами 1, 2 и диамагнитными нитридными комплексами марганца(V) [32]. В ИК-спектре тринитрозамещенного комплекса марганца(III) 6 присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний нитрогрупп (симметричные при 1360–1350 см⁻¹ и асимметричные при 1598–1522 см⁻¹). В спектре Mn(III)-порфи-

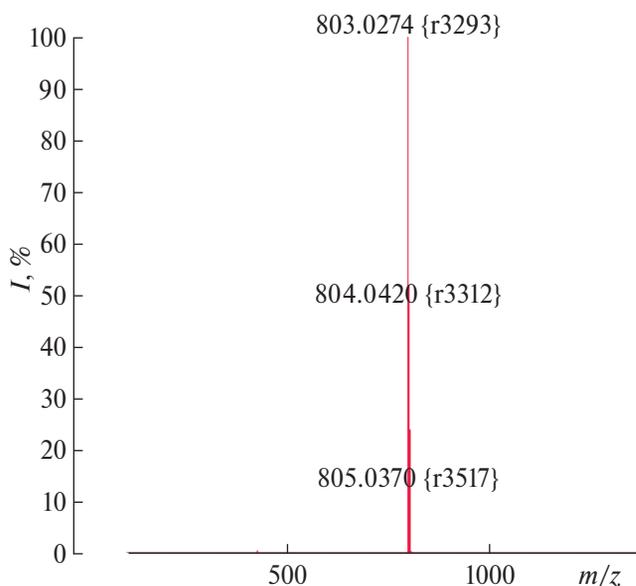


Рис. 3. Масс-спектр марганец-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина.

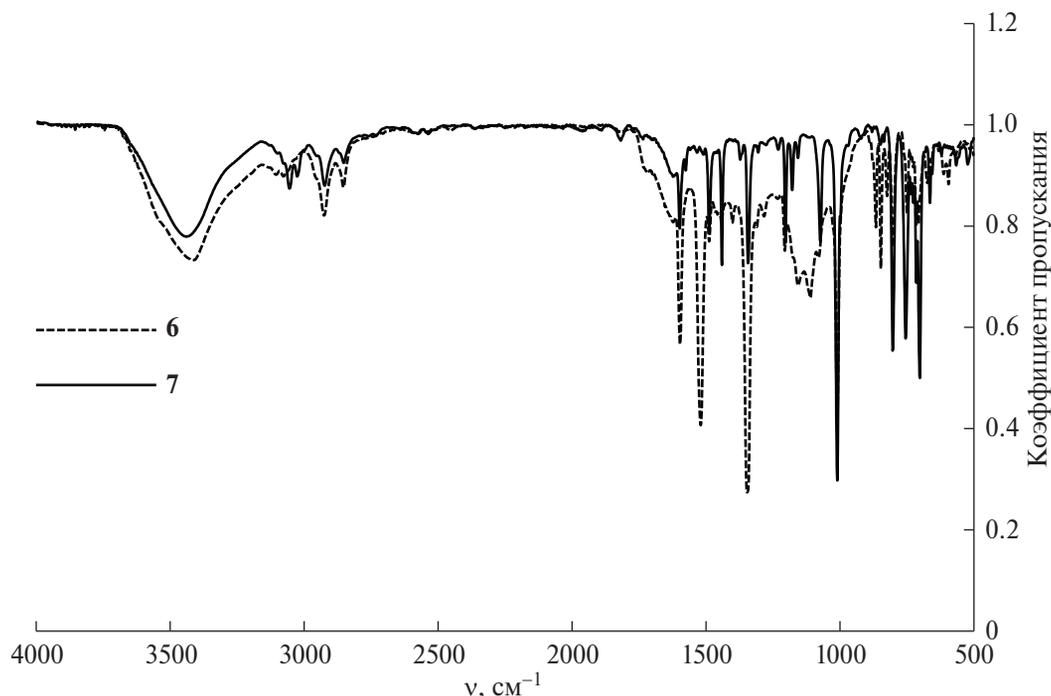


Рис. 4. ИК-спектры комплексов **6**, **7** в таблетках КВг.

рина **7** указанные полосы отсутствуют или менее интенсивны, по сравнению с комплексом **6** (рис. 4).

Образцы **5**, **6**, **7** в растворе CHCl_3 устойчивы к действию света с длиной волны 415 и 590 нм. Снижения оптической плотности полос в электронных спектрах поглощения исследуемых соединений не наблюдалось (табл. 2). Однако добавление перекиси водорода в раствор соединений **5**, **6** и **7** в хлороформе приводит к их окислительной деструкции. На рис. 5 приведены изменения ЭСП соединения **7** в среде $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ в течение 150 мин. Оказалось, что введение нитрогруппы в одно из фенильных колец Mn(III)-тетрафенилпорфирина увеличивает его устойчивость к окислению перекисью водорода. Так, константа деструкции мононитропроизводного **5** по сравнению с незамещенным Mn(III)-порфирином **7** уменьшилась с 0.0039 до 0.0033 мин^{-1} (табл. 2). Однако введение трех нитрогрупп в порфириновый

макроцикл, напротив, приводит к значительному снижению устойчивости соединения **6**, степень деструкции увеличивается с 54 до 72%.

Исходя из полученных нами и литературных данных [27, 33–35], можно сделать вывод, что исследуемые соединения не подвергаются окислению с образованием комплексов Mn(IV) и Mn(V). Рост длинноволновой полосы в области 676 нм, а также уширенной полосы в области 500–600 нм [33], по-видимому, свидетельствует об образовании радикальных форм Mn-порфиринов.

Исследования, посвященные изучению кинетики и установлению возможного механизма реакции металлообмена металлопорфиринов в органических растворителях ранее обсуждались авторами работ [30, 31, 36–40].

В настоящей работе изучена кинетика металлообмена несимметрично замещенных комплексов

Таблица 2. Экспериментальные данные химической стабильности соединений **5**, **6** и **7** в CHCl_3 и в смеси CHCl_3 (0.22 моль/л)– H_2O_2

Соединение	CHCl_3		$\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$	
	облучение $\lambda = 415$ нм	облучение $\lambda = 590$ нм	без облучения	
	$\eta_{50}, \%$		$\eta_{150}, \%$	$k_{\text{дестр}}, \text{мин}^{-1}$
5	Устойчив	Устойчив	50	0.0033
6	Устойчив	Устойчив	72	0.0055
7	Устойчив	Устойчив	54	0.0039

Таблица 3. Кинетические параметры обмена Cd(II) на Mn(III) в ДМФА ($C_{\text{комплекса } 3}^0 = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с ⁻¹	k_v , л/(моль с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S'$, Дж/(моль К)
2.5	288	1.16 ± 0.05	0.46	68 ± 4	-75 ± 14
	298	2.83 ± 0.07	1.13		
	308	7.26 ± 0.24	2.90		
2.0	288	0.85 ± 0.03	0.43	74 ± 7	-55 ± 23
	298	2.19 ± 0.06	1.10		
	308	6.37 ± 0.15	3.19		
1.5	288	0.63 ± 0.03	0.42	72 ± 3	-64 ± 10
	298	1.67 ± 0.084	1.11		
	308	4.49 ± 0.12	2.99		

Таблица 4. Кинетические параметры обмена Cd(II) на Mn(III) в ДМФА ($C_{\text{комплекса } 4}^0 = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с ⁻¹	k_v , л/(моль с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S'$, Дж/(моль К)
2.5	298	1.19 ± 0.05	0.48	67 ± 9	-85 ± 31
	308	3.23 ± 0.15	1.29		
	318	6.55 ± 0.30	2.62		
2.0	298	0.95 ± 0.03	0.48	69 ± 16	-80 ± 53
	308	2.88 ± 0.06	1.44		
	318	5.54 ± 0.20	2.77		
1.5	298	0.783 ± 0.02	0.52	68 ± 10	-83 ± 33
	308	2.18 ± 0.08	1.45		
	318	4.47 ± 0.20	2.88		

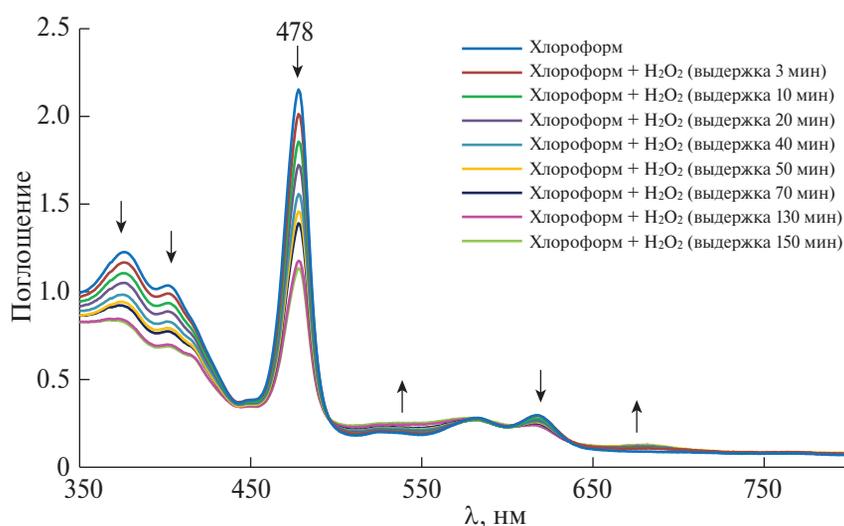
Cd(II) **3**, **4** с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде при 288–318 К. В ходе реакции металлообмена соединений **3**, **4** с большим избытком хлорида марганца (от 60- до 100-кратного) в ДМФА при указанных температурах образуются комплексы состава (X)Mn(III)P. Кинетические параметры изученных реакций представлены в табл. 3, 4.

Экспериментальные данные показывают, что скорость реакции металлообмена соединений **3**, **4** с MnCl₂ в диметилформамиде подчиняется уравнению первого порядка по Cd(II)-порфиру. Об этом

свидетельствует прямолинейная зависимость $\lg(C_{\text{MP}}^0/C_{\text{MP}})$ от времени реакции t (рис. 6).

Порядок реакции по соли металлообмена комплексов кадмия с MnCl₂ в ДМФА определяли по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\lg k_{\text{эф}} = f(\lg C_{\text{соли}})$. Во всех случаях он оказался равен единице (рис. 7).

С учетом полученных результатов кинетическое уравнение реакции металлообмена изученных комплексов кадмия с MnCl₂ в диметилформамиде можно представить:


Рис. 5. Изменение ЭСП соединения **7** в среде хлороформ–H₂O₂ ($C = 0.22$ моль/л), 25°C.

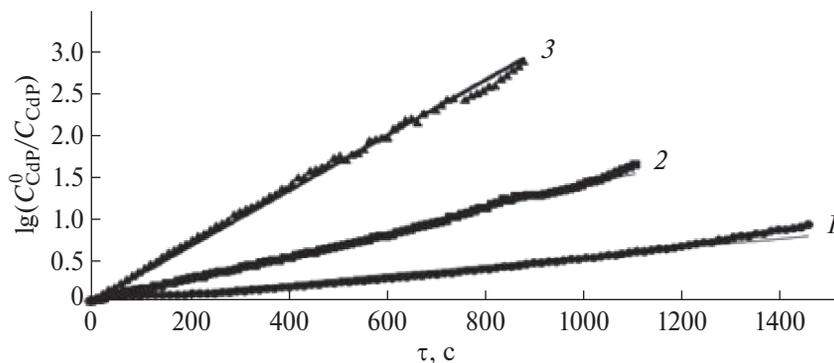


Рис. 6. Зависимость $\lg(C_{\text{CdP}}^0/C_{\text{CdP}})$ от времени реакции металлообмена соединения 3 с MnCl_2 в ДМФА: $C_{\text{MnCl}_2} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 288$ (1), 298 (2), 308 К (3).

$$-dC_{\text{CdP}}/dt = k_v[\text{CdP}][\text{MnCl}_2],$$

где CdP = соединения 3, 4.

На основании полученных данных (табл. 3, 4) можно предположить, что реакция металлообмена нитрозамещенных комплексов кадмия с MnCl_2 в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативно-диссоциативному механизму [37, 38].

Выявлено влияние природы соли на скорость изученной реакции (5). Константы скорости ($k_{\text{эф}}^{298}$) металлообмена комплексов кадмия 3, 4 с MnCl_2 в ДМФА сопоставлены с данными, полученными в работе [41]. В реакции металлообмена соединений 3, 4 с CoCl_2 в ДМФА $k_{\text{эф}}^{298} = 3.91 \times 10^{-3}$ и $2.44 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно. В реакции металлообмена комплексов 3, 4 с ZnCl_2 в ДМФА $k_{\text{эф}}^{298} = 2.19 \times 10^{-2}$ и $8.44 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Из экспериментальных данных следует, что хлориды металлов по уменьшению скорости металлообмена с комплексами кадмия 3, 4 в ДМФА можно расположить в ряд: $\text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)}$.

Установлено влияние нитрогрупп в комплексе кадмия с тетрафенилпорфирином на скорость реакции (5). Сравнением $k_{\text{эф}}^{298}$ взаимодействия соединений 3, 4 с MnCl_2 в ДМФА показано, что скорость металлообмена мононитрозамещенного больше, чем тринитрозамещенного, в 2.3 раза. Данный факт, вероятно, обусловлен стерическими затруднениями, возникающими при введении в молекулу Cd-тетрафенилпорфирина большего числа нитрогрупп, по сравнению с комплексом 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реакции координации 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина и металлообмена их Cd(II)-комплексов с MnCl_2 в диметилформамиде. Синтезированы комплексы

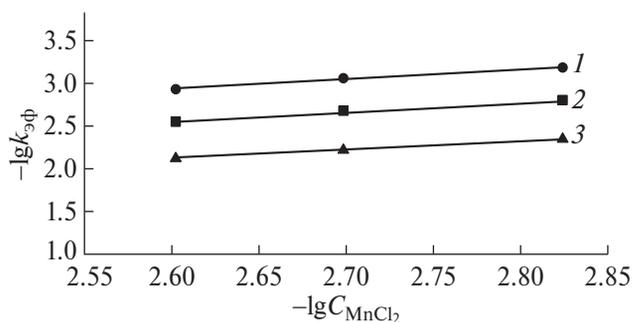


Рис. 7. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{MnCl}_2}$ металлообмена комплекса 3 с MnCl_2 в ДМФА при $T = 288$ (1), 298 (2), 308 К (3).

Mn(III) с моно- и тринитрозамещенными порфиринами. Показано, что несимметрично замещенные Mn(III)-тетрафенилпорфирины восстанавливаются до смеси Mn(II, III)-порфиринов в диметилформамиде в присутствии $\text{NaOH}_{\text{тв}}$ и до Mn(II)-порфиринов в этаноламинe. Исследована фотохимическая устойчивость и окислительная деструкция Mn(III)-порфиринов в хлороформе и в смеси $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика металлообмена моно- и тринитрозамещенных Cd(II)-порфиринов с MnCl_2 в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры реакции. Выявлено влияние химической модификации макроцикла и природы соли на кинетические параметры металлообмена. Полученные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-579).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trivedi E.R., Blumenfeld C.M., Wielgos T. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 53. № 41. P. 5475. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.087>
2. *Chen L., Zhanga Z., Wang Y. et al.* // *J. Mol. Catal.* 2013. V. 372. P. 114. <https://doi.org/10.16/j.molcata.2013.02.013>
3. *Warnan J., Favereau L., Meslin F. et al.* // *Chem. Sus. Chem.* 2012. V. 5. P. 1568. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100764>
4. *da Silva V.S., Teixeira L.I., do Nascimento E. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 469. P. 124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.033>
5. Андрианов В.Г., Койфман О.И., Березин Б.Д. и др. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2001. Т. 3. 359 с.
6. *Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.* // *Журн. орг. химии.* 2005. Т. 41. № 6. С. 807. [*Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2005. V. 46. № 6. P. 787]
7. *Зданович С.А., Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А.* // *Журн. орг. химии.* 1996. Т. 32. № 5. С. 788. [*Zdanovich S.A., Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 1996. V. 32. № 5. P. 756]
8. *Maltceva O., Mamardashvili G., Khodov I. et al.* // *Supramolecular Chem.* 2017. V. 29. № 5. P. 360. <http://dx.doi.org/10.1080/10610278.2016.1238473>
9. *Tsivadze A.Y., Chernyad'ev A.Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1662. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
10. *Batinic-Haberle I., Reboucas J.S., Spasojevic I.* // *Antioxid Redox Signal.* 2010. V. 13. № 6. P. 877. <https://doi.org/10.1089/ars.2009.2876>
11. *Batinic-Haberle I., Tovmasyan A., Spasojevic I.* // *Antioxid Redox Signal.* 2018. V. 29. P. 1691. <https://doi.org/10.1089/ars.2017.7453>
12. *Fagadar-Cosma E., Mirica M.C., Balcu I. et al.* // *Molecules.* 2009. V. 14 № 4. P. 1370. <https://doi.org/10.3390/molecules14041370>
13. *Ricciardi G., Vencini A., Bavoso A. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. V. 15. P. 3243. <https://doi.org/10.1039/DT9960003243>
14. *Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.* // *Журн. орг. химии.* 2011. Т. 47. № 10. С. 1551. [*Ovchenkova E.N., Lomova T.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. № 10. P. 1581. <https://doi.org/10.1134/S107042801110023X>]
15. *Mansuy D., Momenteau M.* // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. № 27. P. 2781. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)87457-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)87457-2)
16. *Fontecave M., Mansuy D.* // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 40. № 21. P. 4297. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)98805-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)98805-2)
17. *Haber J., Matachowski L., Pamin K. et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. № 1–2. P. 215. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00688-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00688-X)
18. *Yang M., Deng J., Guo D. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2019. V. 166. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.048>
19. *Hambright R.* // *The Porphyrin Handbook. Chemistry of Water Soluble Porphyrins.* N.Y.: Academic Press, 2000. V. 3. P. 129.
20. *Valentine J.S., Quinn A.E.* // *Inorg. Chem. Commun.* 1976. V. 15. P. 1997. <https://doi.org/10.1021/ic50162a058>
21. *Camenzind M.J., Hollander F.J., Hill C.L.* // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 377. <https://doi.org/10.1021/ic00167a021>
22. Шейнин В.Б., Чиждова Н.В., Романова А.О. // *Журн. общ. химии.* 2010. Т. 80. С. 326. [*Sheinin V.B., Chizhova N.V., Romanova A.O.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. P. 351. <https://doi.org/10.1134/S0036023616030244>]
23. *Чиждова Н.В., Звездина С.В., Каталева Ю.С. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2015. Т. 85. С. 838. [*Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Katalava Yu.S. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1132. <https://doi.org/10.1134/S1070363215050217>]
24. *Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.* // *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 3. С. 408. [*Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 3. P. 389. <https://doi.org/10.1134/S0036023616030244>]
25. *Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *Журн. общ. химии.* 2022. Т. 92. № 2. С. 294. [*Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. № 2. P. 256. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22020159>]
26. *Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R. et al.* // *Tetrahedron.* 2004. V. 60. P. 2757. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.01.080>
27. *Boucher L.J.* // *Coord. Chem. Rev.* 1972. V. 7. № 3. P. 289. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80024-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80024-7)
28. *Doro F.G., Lindsay Smith J.R., Ferreira A.G. et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 164. P. 97. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00352-6)
29. *Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *Журн. орг. химии.* 2023. Т. 59. № 4. С. 475. [*Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Org. Chem.* V. 59. № 4. P. 597. <https://doi.org/10.1134/S1070428023040061>]

30. Хембрайт П. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n07ABEH002160>
31. Чижова Н.В., Романова А.О. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 11. С. 1822. [Chizhova N.V., Romanova A.O. // Russ J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. P. 1713. <https://doi.org/10.1134/S00360236071101371>]
32. Buchler J.W., Drecher C., Lay K.L. // Z. Naturforsch. 1982. V. 37b. P. 1155.
33. Kaustov L., Tal M.E., Shames A.I. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 16. P. 3503. <https://doi.org/10.1021/ic961207p>
34. Groves J.T., Stern M.K. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 26. P. 8628. <https://doi.org/10.1021/ja00234a009>
35. Arunkumar Ch., Lee Y.-M., Lee J.Y. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 11482. <https://doi.org/10.1002/chem.200901362>
36. Grant C., Hembright P. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 15. P. 4195. <https://doi.org/10.1021/ja01043a030>
37. Березин Б.Д., Шухто О.В., Березин Б.Д. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1305. [Berezin B.D., Shukhto O.V., Berezin D.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 8. P. 1187]
38. Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 312. [Berezin B.D., Rumyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 4. P. 291. <https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022806.85114.93>]
39. Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 7. С. 499. [Berezin M.B., Zvezdina S.V., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 7. P. 488. <https://doi.org/10.1134/S1070328407070032>]
40. Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 12. С. 925. [Zvezdina S.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 12. P. 913. <https://doi.org/10.1134/S10703284101200801>]
41. Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 7. С. 1108. [Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 7. P. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23070156>]

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ASYMMETRICLY SUBSTITUTED Mn(III)-NITRO-PHENYLPORPHIRINS

N. V. Chizhova^a, S. V. Zvezdina^a, A. E. Likhonina^a, N. Zh. Mamardashvili^{a,*}, O. I. Koifman^b

^a Krestov Institute of Solutions Chemistry Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia

^b Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Mn(III)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and Mn(III)-5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin were synthesized using the reactions of complex formation of corresponding porphyrins and metal exchange of their Cd complexes with MnCl₂ in dimethylformamide. Partial reduction of Mn(III) to Mn(II) is observed upon dissolution of manganese(III) complexes in dimethylformamide. When NaOH solid is added to a solution of dimethylformamide and in ethanolamine unstable Mn(II) porphyrins are formed. The photochemical stability and oxidative degradation of Mn(III)-porphyrins have been studied. The metal exchange reaction of asymmetrically substituted Cd(II)-porphyrins with manganese chloride in dimethylformamide has been studied. The kinetic parameters of the reaction were calculated. The influence of substituents and the nature of the salt on the kinetic parameters of the metal exchange reaction was revealed. The synthesized compounds were identified by methods UV-Vis, IR, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-tetraphenylporphyrin, 5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin and its complexes with cadmium(II), manganese(II, III), reactions of coordination and metal exchange, chemical stability, spectral characteristics

УДК 541.123:539.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА CVD В СИСТЕМЕ Ni–Si–C–H

© 2024 г. В. А. Шестаков^{a, *}, М. Л. Косинова^a

^a Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 21.08.2023 г.

Благодаря уникальным свойствам бескислородная керамика является перспективной для применения в различных отраслях техники. Включение металлов или их соединений в эту керамику существенно расширяет возможности ее применения, поэтому активно разрабатываются способы синтеза таких композитов. Одним из способов получения таких пленок является осаждение из газовой фазы. Термодинамическое моделирование позволяет подобрать условия для этого процесса. В работе проведено термодинамическое моделирование CVD-процесса в системе Ni–Si–C–H, где прекурсорами были никелоцен и силан. Результаты работы могут быть полезны для разработки способов получения пленочных материалов на основе SiC и никельсодержащих фаз.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, система Ni–Si–C–H, химическое осаждение из газовой фазы

DOI: 10.31857/S0044457X24010059 EDN: ZZSXIQ

ВВЕДЕНИЕ

Бескислородная керамика на основе фаз системы Si–C–N, таких как карбид кремния (SiC), нитрид кремния (Si₃N₄), карбонитрид кремния (SiC_xN_y), находит широкое применение (в том числе в изделиях ракетно-космической и авиационной техники) благодаря низкой плотности, высоким химической стойкости, термо- и трещиностойкости, механическим и электрическим характеристикам [1]. Включение металлов и/или их соединений в керамические материалы способно придать им новые полезные качества, такие как каталитическая способность, тепло- и электропроводность, магнитные свойства, которые не характерны для исходных керамических материалов. Поэтому последнее десятилетие особое внимание уделяется разработке методов получения, исследования строения и свойств нанокompозитов на основе кремнийсодержащей керамики с металлосодежащими наполнителями. Отметим, что такие материалы обладают высокой термической стабильностью и химической стойкостью [2]. Например, нанокompозиты, содержащие частицы на основе никеля, включая металлический никель, силицид и нитрид никеля, обладают как высокой электропроводностью, так и термической стабильностью [3–6].

Встраивание никеля и/или его соединений в различные матрицы позволяет модифицировать их

структуру, изменять свойства и управлять ими в широком диапазоне. На сегодняшний день такие системы еще недостаточно изучены. Никельсодержащие композиты рассмотрены в следующих работах: Ni/C [7], Ni/SiC [8], Ni/Si₃N₄ [9], Ni/SiCN [2, 10–14].

Основная часть работ в этой области касается объемных материалов. В то же время разработка нанокompозитных покрытий является быстро развивающимся направлением [15]. Для получения покрытий используют различные методы, такие как спрей-пиролиз, физическое и химическое осаждение из газовой фазы, электроосаждение, золь-гель и др. Внимание исследователей сосредоточено на изучении факторов, влияющих на функциональные характеристики композитных покрытий, включая способы синтеза, свойства матриц и металлических наполнителей, пространственное распределение наполнителей, морфологию поверхности и др. [16].

В случае использования химического осаждения из газовой фазы (CVD) для получения аморфной кремнийсодержащей матрицы удобными прекурсорами являются кремнийорганические соединения. Для осаждения никельсодержащих тонких пленок подходящим исходным соединением является никелоцен Ni(η⁵-C₅H₅)₂ [17]. Он летуч и гораздо менее токсичен, чем тетракарбонил никеля. Введение никелоцена вместе с молекулой исходного кремнийор-

ганического соединения во время процесса CVD приводит к легированию покрытий металлом или его соединениями. В работе [2] получен проводящий наноккомпозит Si/C/N/Ni с использованием фенилзамещенного полисилазана и никелоцена в качестве прекурсоров. Установлено, что наночастицы Ni ($T_{\text{синтеза}} = 800^\circ\text{C}$) или Ni₂Si ($T_{\text{синтеза}} = 1000^\circ\text{C}$) и турбостратного углерода равномерно распределены по всему наноккомпозиту.

Однако если исследование композитов в системе Si–C–N–Ni проводится довольно активно, то композиты в безазотной системе Si–C–Ni изучены в гораздо меньшей степени, хотя материалы на основе этих композитов также могут быть перспективными. Фактически в доступной литературе такому композиту посвящено ограниченное число работ. Композитные пленки Ni/SiC синтезированы методом магнетронного распыления мишеней SiC и Ni. Авторы исследовали влияние добавок Ni на микроструктуру и свойства покрытий на основе SiC [8]. При температуре осаждения 300°C получены аморфные пленки, содержащие до 12.5 ат. % никеля. Механические свойства образцов проверяли методом нанометрирования. Твердость покрытий в диапазоне от 29 до 20 ГПа неуклонно снижалась, а удельное сопротивление уменьшалось с увеличением содержания Ni. Для покрытия с 12.5 ат. % Ni была получена повышенная ударная вязкость, подтвержденная испытаниями на царапанье.

Получение покрытий из газовой фазы является достаточно трудоемким и дорогостоящим процессом, поэтому предварительное его исследование посредством термодинамического моделирования весьма целесообразно. Оно позволяет получить ответы на целый ряд весьма важных вопросов: образования каких фаз или фазовых комплексов¹ можно ожидать при использовании выбранных прекурсоров в заданных интервалах давления и температуры в реакторе, можно ли и каким образом оптимизировать процесс образования пленки нужного состава за счет изменения состава входного потока газа. При этом результаты моделирования предсказывают не только качественный, но и количественный состав фазовых комплексов и газовой фазы.

При термодинамических расчетах рассматривается модель процесса химического осаждения из газовой фазы в предположении, что все фазы, находящиеся в рабочей зоне реактора, образуют равновесную систему, состояние которой определяется ее

¹ Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в термодинамическом равновесии.

элементным составом, давлением и температурой. В систему вводится поток газа заданного состава, в зоне осаждения реактора происходит рост пленки. Для моделирования такого процесса достаточно рассчитать условия равновесия между пленкой и газовой фазой в заданной области варьирования состава газа на входе в реактор, температуры T и общего давления p в реакторе [19]. В последние годы такое моделирование применялось для описания процессов CVD в различных системах [19–22]. Примером эффективности используемого нами моделирования может служить работа [22], в которой результаты расчета не только полностью соответствуют экспериментальным данным по фазовому составу полученных пленок, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

Цель настоящей работы – определение возможности получения композита на основе карбида кремния и никельсодержащих соединений без примесной фазы графита. Для этого было исследовано влияние содержания водорода в исходной газовой смеси Ni(C₃H₃)₂ + 9SiH₄ + n H₂ и соотношения кремний- и никельсодержащих прекурсоров в смеси Ni(C₃H₃)₂ + x SiH₄ + 50H₂ на результаты процесса CVD.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика термодинамического расчета. Используемый в данной работе алгоритм расчета состава газовой фазы и находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы и описан в [23]. Предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, химический состав системы в зоне осаждения соответствует элементному составу входной газовой смеси, а газовая фаза в зоне осаждения представляет собой идеальный газ и находится в термодинамическом равновесии с конденсированными фазами. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^0(298\text{ K})$, $S^0(298\text{ K})$, $C_p^0 = f(T)$. Расчеты проводили с использованием базы данных и стандартного программного обеспечения банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ, ИНХ СО РАН) [24], основу которого составляют данные [25]. В качестве дополнения к ним были использованы термодинамические данные для карбида и силицидов никеля из работы [26].

Расчеты проводили для системы Ni–Si–C–H. Моделировали процесс осаждения из газовой фазы

Таблица 1. Молекулярные формы газовой фазы и конденсированные фазы, которые учитывались при моделировании

Молекулярные формы газовой фазы	Конденсированные фазы
Si ₃ , Si ₂ , SiH ₄ , SiH ₃ , SiH ₂ , SiH, NiH, H ₂ , Si ₂ C, SiC ₂ , SiC, SiH ₁₂ C ₄ , SiH ₁₀ C ₃ , SiH ₈ C ₂ , SiH ₆ C, C ₆ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₄ , C ₃ H, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₂ , C ₂ H, CH ₄ , CH ₃ , CH ₂ , CH, C ₅ , C ₄ , C ₃ , C ₂ , C, H, Ni, Si	Si, NiSi, Ni ₇ Si ₁₃ , Ni (2 фазы), SiC (2 фазы), Ni ₃ C, C (графит)

при давлении 0.05 Торр в интервале температур 100–1000°C. В процессе расчета учитывали возможность образования в системе молекулярных форм газовой фазы² и конденсированных фаз, указанных в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система Ni(C₅H₅)₂–9SiH₄–nH₂

В результате моделирования была получена равновесная CVD-диаграмма, показывающая зависимость состава пленок от условий синтеза – температуры реактора и состава газовой фазы. CVD-диаграмма, отражающая влияние содержания водорода (*n*) в исходном газовом потоке на результаты процесса осаждения, показана на рис. 1. Как видно из рисунка, в результате процесса CVD в данной системе может быть получено два фазовых комплекса: NiSi + SiC и NiSi + SiC + C в области низких и высоких температур соответственно. Газовая фаза в данной системе при указанных условиях представляет собой смесь метана и водорода. При этом с повышением температуры реактора происходит разложение метана по реакции CH₄ = C + 2H₂. Именно

² При наличии изомеров они также учитывались.

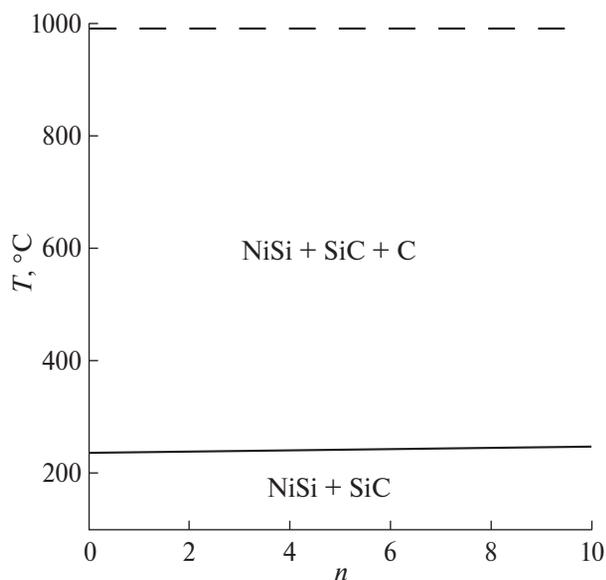


Рис. 1. CVD-диаграмма системы Ni(C₅H₅)₂–9SiH₄–nH₂ при P = 0.05 Торр. Штриховой линией отмечена температура плавления NiSi (992°C).

это равновесие определяет положение пограничной линии NiSi + SiC | NiSi + SiC + C на диаграмме. При высоких температурах газовая фаза состоит практически из одного водорода. Таким образом, фазовый комплекс, не содержащий графита, в данной системе может быть получен только в области сравнительно низких температур.

Система Ni(C₅H₅)₂–mSiH₄–50H₂

Для изучения возможности получения фазовых комплексов, не содержащих графита или кремния, в области сравнительно высоких температур³ была изучена система Ni(C₅H₅)₂–mSiH₄–50H₂. На рис. 2 представлена CVD-диаграмма указанной системы. Согласно расчетам, фазовые комплексы NiSi + SiC и NiSi + SiC + Ni₇Si₁₃, не содержащие графит или кремний, могут быть получены в температурной области ниже 327°C. Фазовый комплекс SiC + Ni₇Si₁₃ можно получить при более высоких температурах. При 327°C область его существования по параметру *m* составляет от 11.38 до 11.86. Однако, как видно из рисунка, с ростом температуры она быстро сужается. При этом в окрестности значения *m* = 11.86 этот

³ Эта система была изучена в области температур 100–980°C из-за отсутствия необходимых термодинамических данных по фазе Ni₇Si₁₃ в области более высоких температур.

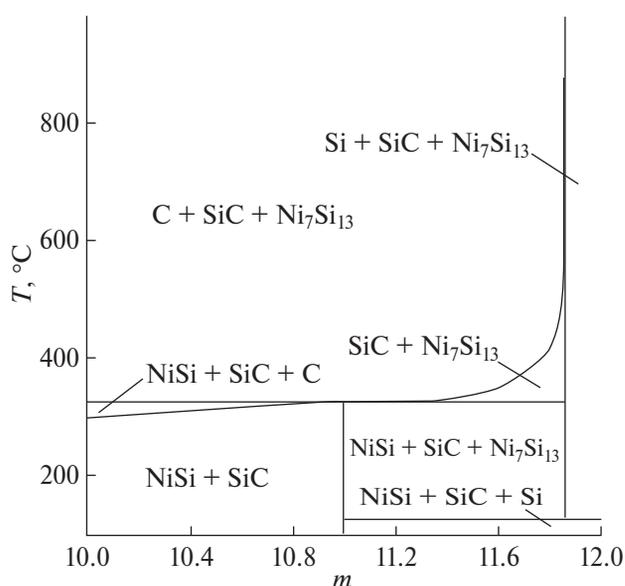
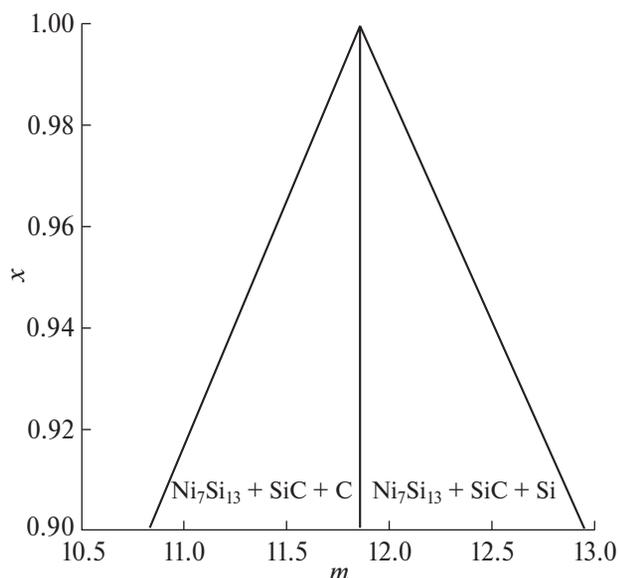


Рис. 2. CVD-диаграмма системы Ni(C₅H₅)₂–mSiH₄–50H₂, *m* = [SiH₄]/[Ni(C₅H₅)₂].

Таблица 2. Реакции, определяющие положение пограничных линий на рис. 2

Пограничная линия	Реакция
NiSi + SiC NiSi + SiC + C	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$
NiSi + SiC + C SiC + C + Ni ₇ Si ₁₃	$7\text{NiSi} + 6\text{SiC} = 6\text{C} + \text{Ni}_7\text{Si}_{13}$
NiSi + SiC + Si C + SiC + Ni ₇ Si ₁₃	$7\text{NiSi} + 6\text{Si} = \text{Ni}_7\text{Si}_{13}$
NiSi + SiC + Ni ₇ Si ₁₃ SiC + Ni ₇ Si ₁₃	$7\text{NiSi} + 6\text{SiC} + 12\text{H}_2 = \text{Ni}_7\text{Si}_{13} + 6\text{CH}_4$
SiC + Ni ₇ Si ₁₃ C + SiC + Ni ₇ Si ₁₃	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$

**Рис. 3.** Зависимость величины x , отвечающей отношению суммы молей SiC и Ni₇Si₁₃ к сумме молей всех фаз комплекса, от параметра m при 700°C.

комплекс с небольшими примесями графита или кремния может быть получен при высоких температурах (вплоть до 980°C). На рис. 3 показана зависимость величины m , отвечающей отношению суммы молей SiC и Ni₇Si₁₃ к сумме молей всех фаз комплекса, от параметра m при 700°C.

В табл. 2 приведены реакции, определяющие положение пограничных линий на рис. 2.

Тенденция изменения составов фазовых комплексов и газовой фазы с температурой при $m = 10.2$ (рис. 2) представлена в табл. 3.

Из табл. 2 видно, что, как и в предыдущей системе, газовая фаза в области сравнительно низких

температур состоит из смеси водорода и метана, а при высоких температурах — только из водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системе Ni–Si–C–H фазовых комплексов на основе карбида кремния, силицидов никеля и графита при общем давлении в реакторе 0.05 Торр в температурном интервале 100–980°C для систем Ni(C₅H₅)₂–9SiH₄– n H₂ и Ni(C₅H₅)₂– m SiH₄–50H₂ (n и m – переменные величины). Построены соответствующие CVD-диаграммы. Показана возможность использования смеси *силана* и никелоцена для получения композитных пленок разного состава. Исследована зависимость содержания отдельных фаз в фазовых комплексах от состава исходной газовой смеси и температуры. Определены фазовые равновесия, определяющие положение пограничных линий на CVD-диаграммах.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- при соответствующих условиях в этих системах образуются фазовые комплексы NiSi + SiC, NiSi + SiC + C, NiSi + SiC + Ni₇Si₁₃, NiSi + SiC + Si, SiC + Ni₇Si₁₃ и Si + SiC + Ni₇Si₁₃;

- комплексы, содержащие NiSi, образуются при сравнительно низких температурах, а комплексы с Ni₇Si₁₃ – в области высоких температур;

- определены условия формирования композитов на основе карбида кремния и силицидов никеля.

Таблица 3. Состав фазовых комплексов и газовой фазы в системе Ni(C₅H₅)₂– m SiH₄–50H₂ при $m = 10.2$ моль

T , °C	NiSi	Ni ₇ Si ₁₃	SiC	C	H ₂	CH ₄
100	1.00	0.00	9.20	0.0	73.80	0.80
306	1.00	0.00	9.20	0.0	73.80	0.80
327	0.00	0.14	8.34	1.19	74.47	0.46
477	0.00	0.14	8.34	1.64	75.35	0.02
627	0.00	0.14	8.34	1.66	75.36	0.00
980	0.00	0.14	8.34	1.66	75.36	0.00

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестаков А.М. // Тр. ВИАМ, 2021. Ч. 1. № 8 (102). С. 21.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33>
2. Hye-Rim Jeong, Tae-Hwan Huh, Byung Hyo Kim, Young-Je Kwark // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 12. P. 16576.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.202>
3. Idesaki A., Colombo P. // *Adv. Eng. Mater.* 2012. V. 14. P. 1116. <https://doi.org/10.1002/adem.201100354>.
4. Friebe L., Liu K., Obermeier B., Petrov S. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 2630.
<https://doi.org/10.1021/cm062470j>
5. Bazarjani M.S., Kleebe H.-J., Müller M.M. et al. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 4112.
<https://doi.org/10.1021/cm200589n>
6. Liu Y., Feng Y., Gong H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 749. P. 620.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.346>
7. Станкевич Е.В., Тявловская Е.А. // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2010. Т. 77. № 5. С. 737.
8. Fanping Meng, Bo Wang, Fangfang Ge, Feng Huang // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 213. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.020>
9. Asakuma N., Tada S., Kawaguchi E. et al. // *Nanomater.* 2022. V. 12. P. 1644.
<https://doi.org/10.3390/nano12101644>
10. Yu Liu, Xiao Lin, Hongyu Gong et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 771. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.283>
11. Yu Liu, Xiao Lin, Hongyu Gong et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 749. P. 620.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.346>
12. Hahn G., Ewert J.-K., Denner C. et al. // *Chem. Cat. Chem.* 2016. V. 8. P. 2461.
<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201600391>
13. Xiaofei Zhang, Lixin Chen, Lala Meng. et al. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 6937.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.017>
14. Friebe L., Liu K., Obermeier B. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 2630. <https://doi.org/10.1021/cm062470j>
15. Sheikh Aamir Farooq, Ankush Raina, Sanjay Mohan. et al. // *Nanomater.* 2022. V. 12. P. 1323.
<https://doi.org/10.3390/nano12081323>
16. Sheikh Aamir Farooq, Ankush Raina, Sanjay Mohan et al. // *Nanomater.* 2022. V. 12. P. 1323.
<https://doi.org/10.3390/nano12081323>
17. Hwang Seong-Don, Remmes N.B., Dowben P.A., McIlroy D.N. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. V. B14. P. 2957. <https://doi.org/10.1116/1.588942>
18. Fanping Meng, Bo Wang, Fangfang Ge, Feng Huang // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 213. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.020>
19. Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. С. 829. [Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 898.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X>]
20. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 2. С. 283. [Shestakov V.A., Kosinova M.L. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2021. V. 70. № 2. P. 283.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>]
21. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 11. С. 1585. [Shestakov V.A., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1703. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>]
22. Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // *Журн. неорг. химии.* 2022. Т. 67. № 12. С. 1746.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600608>
[Shestakov V.A., Yakovkina L.V., Kichay V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1956.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601179>]
23. Кузнецов Ф.А., Буждан Я.М., Коковин Г.А. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1975. № 2. Вып. 1. С. 24.
24. Kuznetsov F.A., Titov V.A. *Proc. Int. Symp. on Advanced Materials.* September 24–30. Jpn., 1995. P. 16.
25. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1988. Т. 3. Кн. 2. 395 с.
26. Barin I. *Thermodynamical data of pure substances.* N.Y., 1989. 1739 p.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF THE CVD PROCESS IN THE SYSTEM Ni–Si–C–H

V. A. Shestakov*, M. L. Kosinova

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia*

**e-mail: vsh@niic.nsc.ru*

Owing to its unique properties, oxygen-free ceramics are promising for use in various branches of technology. The inclusion of metals or their compounds in this ceramic significantly expands the possibilities of its application. Therefore, methods for the synthesis of such composites are being actively developed. One of the ways to obtain such films is the deposition from the gas phase. Thermodynamic modeling allows you to choose the conditions for this process. In this work, thermodynamic modeling of the CVD process in the Ni-Si-C-H system, where nickelocene and silane were precursors, was carried out. The results of the work can be useful for developing methods for obtaining film materials based on SiC and nickel-containing phases.

Keywords: thermodynamic simulation, Ni-Si-C-H system, chemical vapor deposition

УДК 536.212

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СКАНДИЯ В ОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3-Er_2O_3$ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

© 2024 г. И. С. Чикulina^{а, *}, Д. С. Вакалов^а, С. Н. Кичук^а, В. А. Тарала^а,
Ф. Ф. Малявин^а, Л. В. Кожитов^б

^аСеверо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355009 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ichikulina@ncfu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 30.09.2023 г.

Исследовано влияние концентрации и положения катионов скандия на теплофизические характеристики оптической керамики на основе твердого раствора оксидов $Y_2O_3-Er_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ со структурой граната. Установлено, что увеличение общей концентрации скандия приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности в керамике. Получены зависимости величины коэффициента теплопроводности от концентрации и положения катионов скандия в решетке граната. Показано, что снижение теплопроводности керамики на основе иттрий-эрбий-скандий-алюминиевого граната обусловлено структурным разупорядочением, связанным с частичным замещением катионов в шести- и восьмиординатных позициях в решетке граната.

Ключевые слова: твердые растворы, YAG, YSAG, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, коэффициент оптического пропускания

DOI: 10.31857/S0044457X24010065 EDN: ZZSDUE

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных керамических материалов является оптическая керамика на основе твердых растворов со структурой граната [1–6]. Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, легированная катионами редкоземельных элементов, широко применяется в лазерной технике, оптике и электронике [7]. Она обладает высокой оптической прозрачностью, механической прочностью и термической устойчивостью [8, 9]. Однако для высокоомощных твердотельных лазеров необходимо разрабатывать керамику с улучшенными свойствами, которая должна обладать рядом дополнительных характеристик, позволяющих значительно увеличить эффективность преобразования энергии. Одной из наиболее острых проблем при получении оптической керамики для использования в составе лазеров с генерационной мощностью >100 кВт является устойчивость к высоким тепловым нагрузкам [10]. Эффективным решением может быть использование керамических лазерных элементов на основе скандийсодержащих твердых растворов со структурой граната, поскольку добавление скандия улучшает механическую прочность керамики, делая ее более

устойчивой к повреждениям и износу [11]. Введение катионов скандия в кристаллическую решетку иттрий-алюминиевого граната позволяет расширить диапазон прозрачности в области инфракрасного излучения и сократить длительность импульса когерентного излучения [12, 13], что дает возможность увеличить эффективность использования керамики в лазерных системах [14].

Изучение теплофизических свойств керамики на основе твердых растворов, образующихся в многокомпонентной оксидной системе $Y_2O_3-Er_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ и имеющих структуру граната (YErSAG), является актуальной задачей при разработке новых технологий в области создания лазерных систем.

Исследования по внедрению катионов скандия в керамику со структурой граната представляют интерес для научного сообщества, поскольку скандийсодержащая керамика имеет потенциал применения в качестве активных сред фемто- и пикосекундных лазеров [15–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами были рассмотрены трехкомпонентные системы $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ и $Er_2O_3-Sc_2O_3-$

Таблица 1. Состав образцов оптической керамики YErSAG

Образец	Состав
ES ₁	{Y _{1.3} Er _{1.5} Sc _{0.2} }[Al _{1.8} Sc _{0.2}]Al ₃ O ₁₂
ES ₂	{Y _{1.3} Er _{1.5} Sc _{0.2} }[Al _{1.2} Sc _{0.8}]Al ₃ O ₁₂
ES ₃	{Y _{1.1} Er _{1.5} Sc _{0.4} }[Al _{1.4} Sc _{0.6}]Al ₃ O ₁₂
ES ₄	{Y _{0.9} Er _{1.5} Sc _{0.6} }[Al _{1.6} Sc _{0.4}]Al ₃ O ₁₂
ES ₅	{Y _{0.7} Er _{1.5} Sc _{0.8} }[Al _{1.8} Sc _{0.2}]Al ₃ O ₁₂
ES ₆	{Er _{1.5} Sc _{1.5} }[Al _{1.8} Sc _{0.2}]Al ₃ O ₁₂

Al₂O₃ [18–20], в которых определены области стабильно существующих твердых растворов. На основании полученных результатов было выбрано шесть составов, принадлежащих непрерывному ряду твердых растворов в четырехкомпонентной системе Y₂O₃–Er₂O₃–Sc₂O₃–Al₂O₃ [19, 20]. Составы образцов, полученных в данной работе, представлены в табл. 1.

В составе керамики с общей формулой Y_xEr_ySc_zAl_{8-x-y-z}O₁₂, где $x + y + z = 3.2–3.8$, доля катионов Er³⁺ во всех образцах не изменялась и составляла $y = 1.5$, а доля катионов Sc³⁺ варьировалась в пределах $z = 0.4–1.7$. Для образцов ES₂–ES₅ распределение скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях решетки граната соответствовало долям 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 соответственно.

В качестве исходных материалов для синтеза прекурсоров исследуемых порошков и керамических образцов, полученных на их основе, использовали реактивы с высокой степенью очистки: YCl₃·6H₂O (99.99%, ООО “Редкие металлы”), ScCl₃·6H₂O (99.99%, LANHIT), Er₂O₃·6H₂O (99.99%, ООО “Редкие металлы”), AlCl₃·6H₂O (99.95%, LANHIT), MgCl₂·6H₂O (х. ч., ООО “ХимКрафт”), NH₄OH 23-5

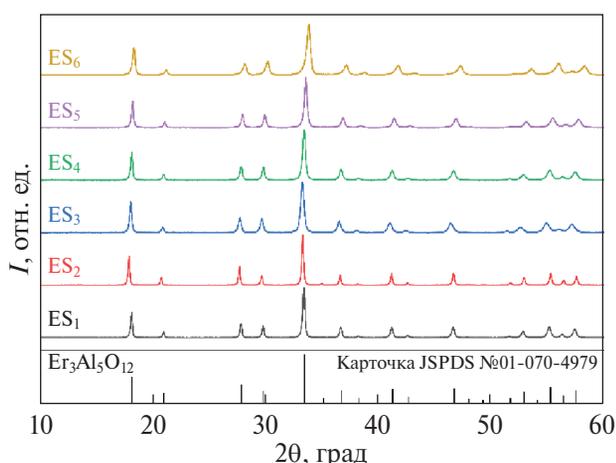


Рис. 1. Дифрактограммы керамических порошков образцов ES₁–ES₆, прокаленных при температуре 1100°C.

ГОСТ 24147-80 (о. с. ч., АО “Вектон”), (NH₄)₂SO₄ (х. ч., BASF), Ацетон (о. с. ч., АО “Вектон”), спирт изопропиловый (99.90%, АО “Вектон”).

Прекурсоры для керамических порошков были получены методом химического соосаждения [21–27]. В результате реакции обмена при взаимодействии водного раствора Y, Er, Sc, Al и 25%-го водного раствора аммиака с добавлением сульфата аммония в концентрации 0.45 моль/л были синтезированы прекурсоры, представляющие собой смеси гидроксидов металлов. Полученные порошки измельчали в планетарной мельнице в водной среде в течение 20 мин при скорости 150 об/мин в присутствии улучшающей спекание добавки – 0.1 мас. % оксида магния. Измельчение прекурсора позволяет снизить степень агломерации керамического порошка, а введение добавки MgO на данной стадии способствует наиболее равномерному распределению ее по поверхности керамического порошка [28]. Керамические порошки были получены путем прокаливания прекурсоров на воздухе при температуре 1100°C. Эти порошки измельчали с помощью планетарной мельницы в среде изопропилового спирта в течение 20 мин при скорости 200 об/мин. Методом одноосного полусухого прессования при давлении 50 МПа были получены керамические компакты, которые далее подвергали холодному изостатическому прессованию при давлении 200 МПа. Отжиг керамических образцов осуществляли в вакуумной печи при температурах 1690, 1710, 1740, 1775, 1800, 1825 и 1850°C [19].

Регистрацию порошковых дифрактограмм осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean (PANalytical) с CuK_α-излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.01° и скоростью сканирования 0.7 град/мин. Обработку результатов выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2 release 2013 и программного обеспечения HighScore Plus v 3.05. Микрофотографии керамических порошков и отполированной керамики, предварительно подвергнутой термическому травлению при температуре 1550°C в течение 30 мин, были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMN. Коэффициент оптического пропускания керамики измеряли однолучевым автоматизированным спектрофотометром СФ-56 (ЛОМО) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. В качестве источника излучения использовали дейтериевую лампу для области спектра 190–340 нм и галогенную лампу для диапазона 340–1100 нм. Измерения коэффициента температуропроводности и удельной теплоемкости

проводили методом лазерной вспышки с помощью измерителя теплофизических характеристик LFA 467 HyperFlash Netzsch и программного обеспечения Proteus LFA Analysis. Коэффициент теплопроводности рассчитывали в соответствии с выражением [29]:

$$\lambda = \alpha \rho C_p, \quad (1)$$

где α — температуропроводность, $\text{мм}^2/\text{с}$; C_p — удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{г К})$; ρ — плотность исследуемых образцов, $\text{г}/\text{см}^3$.

Для расчетов использовали экспериментальные значения рентгеновской плотности исследуемых образцов (ρ), определенные методом рентгеновской дифрактометрии [30]:

$$\rho = nM/(NV), \quad (2)$$

где n — число атомов в элементарной ячейке, M — молекулярная масса, V — объем элементарной ячейки, N — число Авогадро.

Измерения теплофизических характеристик проводили в диапазоне температур от комнатной до 300°C со скоростью нагрева 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифрактограмм (рис. 1) позволил установить, что все синтезированные керамические порошки имеют кристаллическую структуру граната (карточка JSPDS 01-070-4979). Какие-либо примесные фазы в образцах не обнаружены.

Все керамические порошки имеют схожую морфологию и представляют собой слабоагломерированные частицы, состоящие из округлых кристаллитов диаметром 70 – 100 нм (рис. 2).

Для получения высокопрозрачной керамики с величиной коэффициента оптического пропускания $\geq 80\%$ в видимом диапазоне для каждого состава керамики YErSAG были экспериментально подобраны оптимальные температуры спекания в вакууме [19, 31]. Полученные образцы керамики характеризуются плотной и однородной микроструктурой без видимых дефектов, при этом средний размер зерен ке-

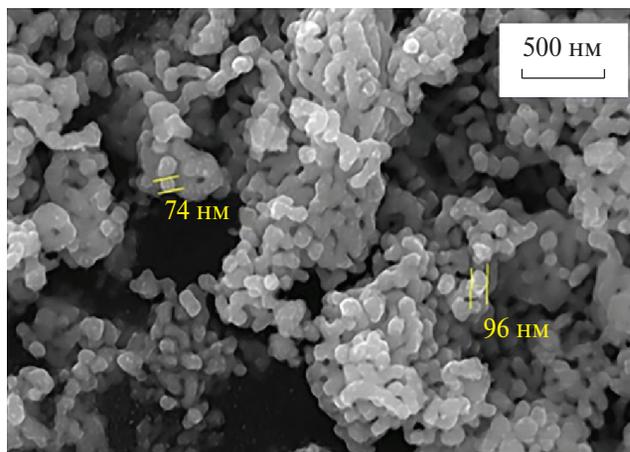


Рис. 2. СЭМ-изображение образца ES_6 , прокаленного при 1100°C .

рамики составляет 10 – 20 мкм (рис. 3). Значения плотности керамики в ряду образцов ES_1 – ES_6 составили 5.40 , 5.36 , 5.33 , 5.31 , 5.28 и 5.14 $\text{г}/\text{см}^3$ соответственно.

Критерием отбора образцов керамики для изучения влияния концентрации и положения катионов скандия в позициях решетки граната на ее теплофизические свойства были оптические характеристики указанных образцов. Данный критерий выбора образцов обусловлен тем, что оптические характеристики керамики свидетельствуют о ее качестве, т.е. об отсутствии или наличии пористости и других дефектов, являющихся центрами рассеяния. Кроме того, присутствие подобных дефектов будет вносить искажения в теплофизические характеристики. Таким образом, для исследования были выбраны образцы, полученные при различных температурах вакуумного спекания (ES_1 — 1825°C , ES_2 — 1850°C , ES_3 — 1825°C , ES_4 — 1800°C , ES_5 — 1740°C , ES_6 — 1690°C) и имеющие максимальную величину оптической прозрачности. Оптические характеристики выбранных образцов представлены на рис. 4.

Температурные зависимости удельной теплоемкости, коэффициентов температуро- и теплопроводности исследуемых образцов керамики YErSAG представлены на рис. 5. В табл. 2 приведены составы

Таблица 2. Значения теплофизических параметров оптической керамики YErSAG при 25°C

Образец	Состав	C_p , Дж/(г К)	α , $\text{мм}^2/\text{с}$	λ , Вт/(м К)
ES_1	$\{\text{Y}_{1.3}\text{Er}_{1.5}\text{Sc}_{0.2}\}[\text{Al}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$	0.46 ± 0.02	1.82 ± 0.05	4.52 ± 0.23
ES_2	$\{\text{Y}_{1.3}\text{Er}_{1.5}\text{Sc}_{0.2}\}[\text{Al}_{1.2}\text{Sc}_{0.8}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$	0.47 ± 0.02	1.63 ± 0.05	4.11 ± 0.21
ES_3	$\{\text{Y}_{1.1}\text{Er}_{1.5}\text{Sc}_{0.4}\}[\text{Al}_{1.4}\text{Sc}_{0.6}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$	0.51 ± 0.03	1.55 ± 0.05	4.21 ± 0.21
ES_4	$\{\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{1.5}\text{Sc}_{0.6}\}[\text{Al}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$	0.52 ± 0.03	1.50 ± 0.05	4.14 ± 0.21
ES_5	$\{\text{Y}_{0.7}\text{Er}_{1.5}\text{Sc}_{0.8}\}[\text{Al}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$	0.50 ± 0.03	1.45 ± 0.04	3.83 ± 0.19
ES_6	$\{\text{Er}_{1.5}\text{Sc}_{1.5}\}[\text{Al}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$	0.50 ± 0.03	1.26 ± 0.04	3.24 ± 0.16

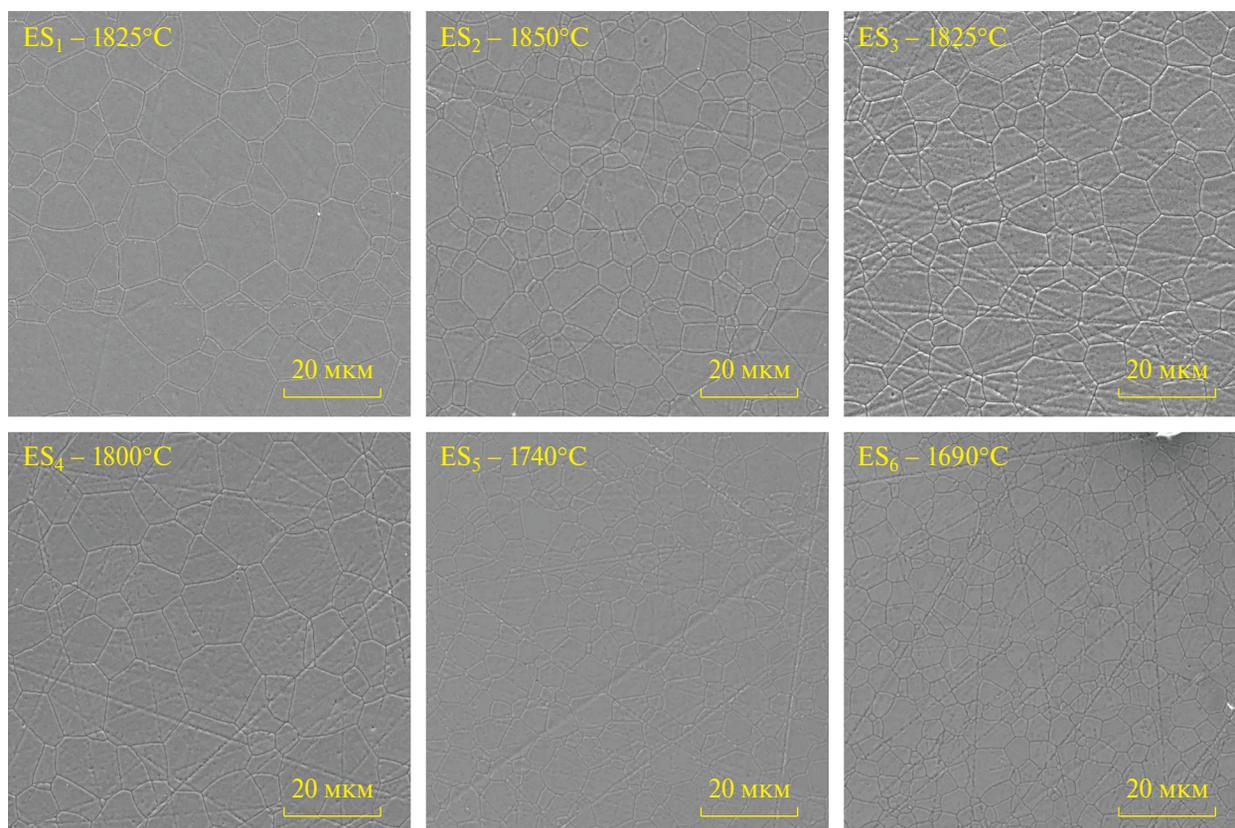


Рис. 3. Микрофотографии поверхности оптической керамики YErSAG.

образцов и численные значения вышеуказанных величин, измеренные при комнатной температуре.

Удельная теплоемкость всех образцов монотонно увеличивается с ростом температуры (рис. 5а), а ее значения лежат в диапазоне 0.46–0.52 Дж/(г К) при 25°C и 0.54–0.60 Дж/(г К) при 250°C. Следует отметить, что диапазон величин удельной теплоемкости всех образцов достаточно узок и в целом не превышает величины погрешности измерений данной величины. Тем не менее можно говорить о некоторой концентрационной зависимости теплоемкости, а также о зависимости температуро- и теплопроводности от содержания скандия: свойства образцов ES₁ и ES₆ занимают крайние значения (рис. 5), что коррелирует с минимальным и максимальным содержанием в них скандия ($z = 0.4$ и 1.7).

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности (рис. 5б) демонстрируют одинаковый ход для всех исследуемых образцов: значение коэффициента уменьшается обратно пропорционально увеличению температуры. Такое поведение является типичным для большинства кристаллических материалов [32]. Наибольшее значение теплопроводности (1.82 мВт/с) показал образец ES₁ с минимальной концентрацией скандия в ряду образцов, а наименьшее значение (1.26 мВт/с) — образец

ES₆ с максимальной концентрацией скандия. Таким образом, наблюдается тенденция к снижению величины коэффициента теплопроводности с увеличением общей концентрации скандия в ряду исследуемых образцов. Аналогичная тенденция наблюдается и при увеличении доли скандия в додекаэдрической позиции граната.

Зависимость величины коэффициента теплопроводности керамики ErSAG от температуры, представленная на рис. 5в, ведет себя аналогично зависимости теплопроводности. С ростом температуры наблюдается практически линейное снижение теплопроводности для всех образцов. Такое поведение обусловлено проявлением решеточного механизма теплопроводности, реализующегося за счет фонон-фононного взаимодействия [32].

Как и в случае теплопроводности, наибольшее значение коэффициента теплопроводности показал образец ES₁ (4.52 Вт/(м К)), а наименьшее — образец ES₆ (3.24 Вт/(м К)). Таким образом, наблюдается аналогичное уменьшение величины теплопроводности с увеличением общей концентрации скандия в составе твердого раствора. Зависимость теплопроводности от концентрации скандия в различных позициях решетки граната представлена на рис. 6.

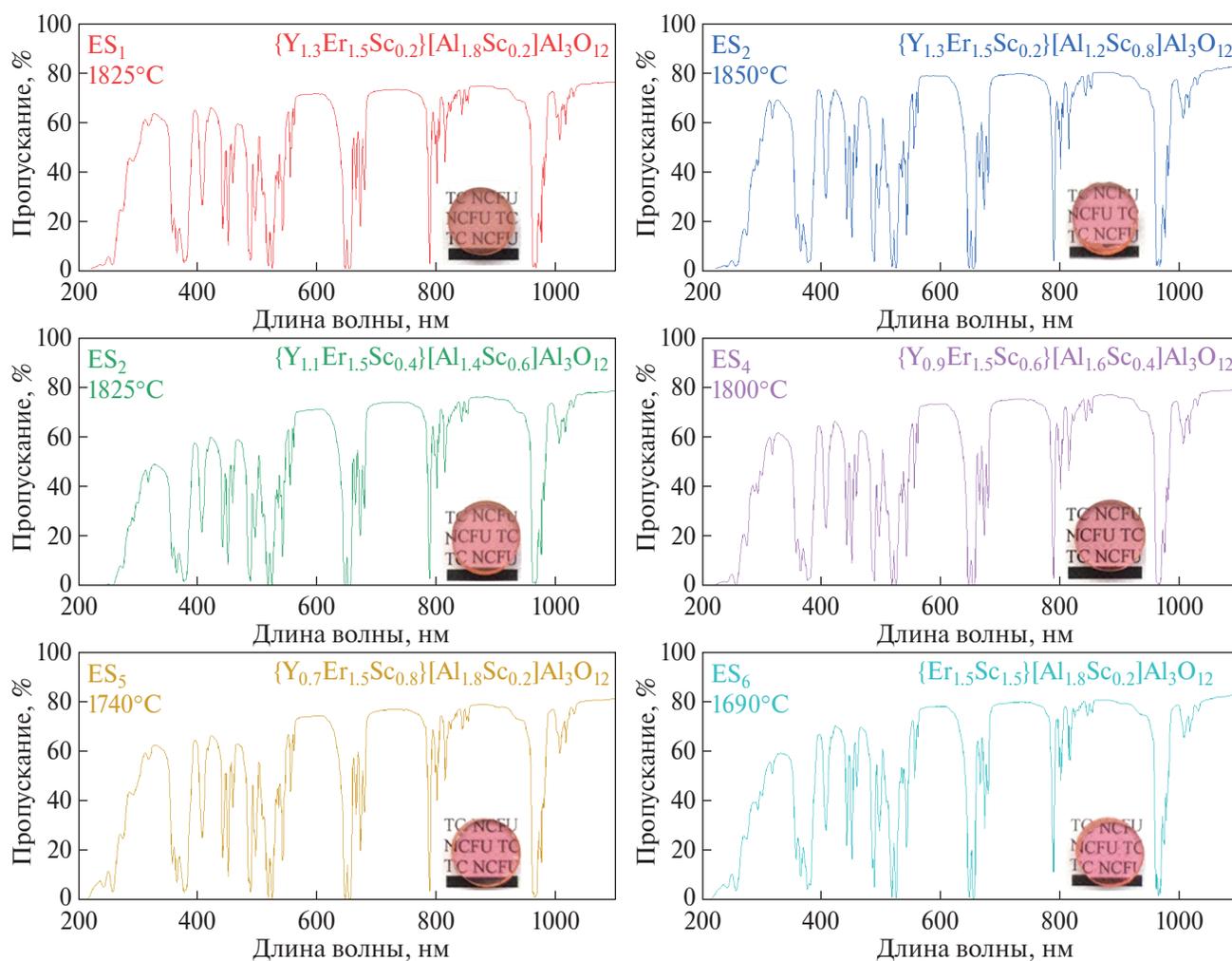


Рис. 4. Спектры оптического пропускания керамики YErSAG и внешний вид полученных образцов (на вставках).

Анализ кривых показал, что величина теплопроводности сильно зависит от концентрации скандия в додекаэдрической позиции и практически не зависит от концентрации в октаэдрической позиции. По всей видимости, такое поведение обусловлено тем, что, замещая иттрий в додекаэдрической позиции, скандий вносит большее искажение в решетку, чем при замещении алюминия в октаэдре. Это приводит к усилению рассеяния фононов и, как следствие, к снижению величины теплопроводности. Степень этого искажения может быть охарактеризована коэффициентом размерного разупорядочения [33]:

$$\delta_{\text{разм}} = \sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \left(\frac{r_i}{\bar{r}} \right) \right)^2, \quad (3)$$

где n – количество элементов в образце; c_i – атомная доля i -го элемента; r_i – ионный радиус i -го элемента; \bar{r} – средневзвешенное значение ионного радиуса.

Величина коэффициента $\delta_{\text{разм}}$ (рис. 7) показывает отрицательную корреляцию с измеренной величиной теплопроводности, что свидетельствует в пользу влияния структурного разупорядочения на снижение коэффициента теплопроводности. Аналогичные результаты были получены при исследовании теплопроводности высокоэнтропийной керамики на основе редкоземельных цератов [33] и пироклорных оксидов [34].

Полученные в настоящей работе данные по теплопроводности керамики YErSAG согласуются с опубликованными результатами исследований других авторов. Так, введение скандия в концентрации $z = 1$ в керамику на основе иттрий-алюминиевого граната привело к снижению величины теплопроводности с 10.6 [35] до 9.06 Вт/(м К) [36]. Аналогично при увеличении концентрации скандия в керамике Er: $(Sc_xY_{1-x})_2O_3$ от $x = 0$ до 0.445 теплопроводность уменьшалась от 6.14 до 3.66 Вт/(м К) соответственно [37]. Увеличение концентрации Er в додекаэдриче-

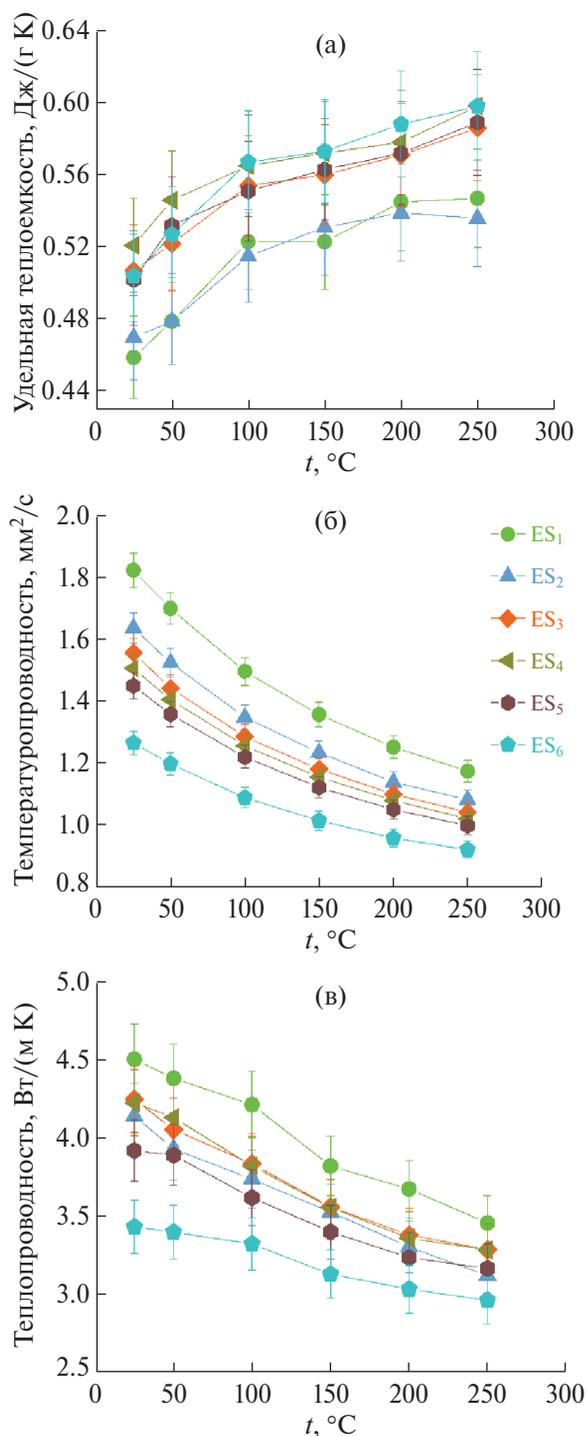


Рис. 5. Температурные зависимости теплофизических характеристик оптической керамики YErSAG: удельная теплоемкость (а), температуропроводность (б) и теплопроводность (в).

ской позиции граната также в значительной степени снижает величину теплопроводности. Так, в работе [38] образцы керамики $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$ при $x = 0.06$ и 0.3 демонстрировали значение теплопроводности ~ 7.7 и ~ 6.5 Вт/(м·К) соответственно.

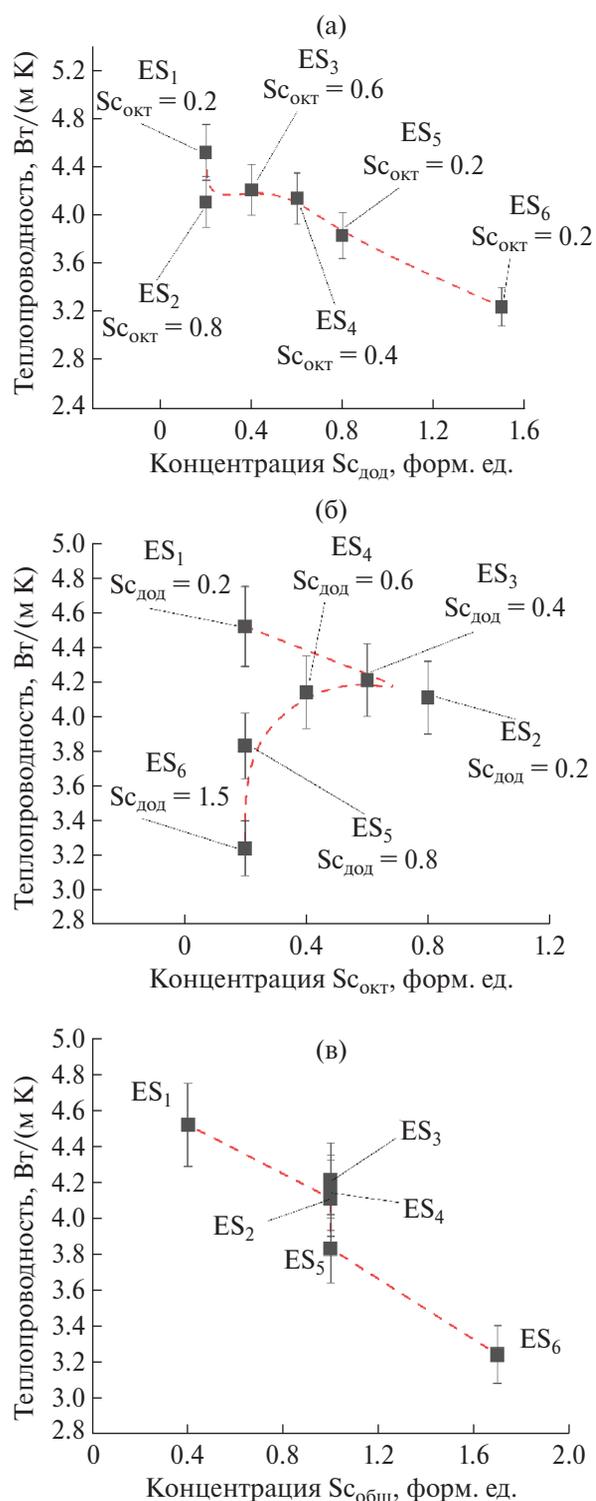


Рис. 6. Зависимость теплопроводности оптической керамики YErSAG от концентрации Sc^{3+} : в додекаэдрической позиции (а), в октаэдрической позиции (б) и суммарная (в).

Таким образом, можно заключить, что тепло- и температуропроводность исследуемых образцов существенно зависят как от общей концен-

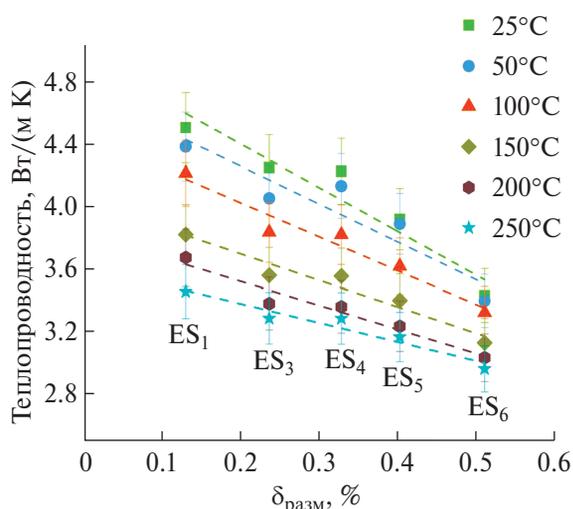


Рис. 7. Зависимость теплопроводности оптической керамики YErSAG от величины коэффициента размерного разупорядочения.

трации скандия, так и от его доли в додекаэдрической позиции граната. Оба показателя уменьшаются по мере роста концентрации скандия и увеличения его доли в додекаэдрической позиции граната, что с высокой вероятностью может оказывать негативное влияние на показатель термической стойкости керамики на основе YErSAG.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения исходных порошков применяли метод обратного химического соосаждения. При высокотемпературном синтезе из синтезированных керамических порошков были получены образцы оптической керамики с высоким коэффициентом оптического пропускания в видимом диапазоне (>80%).

Исследованы теплофизические свойства оптической керамики, такие как температуропроводность, удельная теплоемкость и теплопроводность в зависимости от концентрации и положения скандия в решетке граната. Исследования показали, что при увеличении общей концентрации скандия в керамике состава $Y_xEr_ySc_zAl_{8-x-y-z}O_{12}$ с $z = 0.4-1.7$ величина теплопроводности при температуре 25°C уменьшается от 4.52 до 3.24 Вт/(м·К). Установлено, что величина теплопроводности сильно зависит от концентрации скандия в додекаэдрической позиции, но практически не зависит от концентрации в октаэдрической позиции. Из полученных зависимостей следует, что теплопроводность керамики зависит от коэффициента размерного разупорядочения кристаллической решетки граната, который в свою очередь определяется внедрением скандия

в додекаэдрическую и октаэдрическую подрешетки граната. Снижение коэффициента теплопроводности обусловлено структурным разупорядочением решетки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00084), <https://rscf.ru/project/23-23-00084/>, использовано научное оборудование центра коллективного пользования СКФУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ikesue A., Aung Y.L.* // Nat. Photonics. 2008. V. 2. № 12. P. 721. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.243>
2. *Bisson J.-F., Feng Y., Shirakawa A. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. P. L1025. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.L1025>
3. *Sanghera J., Bayya S., Villalobos G. et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2011. V. 33. № 3. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>
4. *Lukyashin K.E., Ishchenko A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1203. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080131>
5. *Ivanov M.G., Kopylov Y.L., Kravchenko V.B. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 9. P. 951. <https://doi.org/10.1134/S0020168514090040>
6. *Golovkina L.S., Nokhrin A.V., Boldin M.S. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 12. P. 1291. <https://doi.org/10.1134/S002016851812004X>
7. *Sanghera J., Kim W., Villalobos G. et al.* // Materials (Basel). 2012. V. 5. № 12. P. 258. <https://doi.org/10.3390/ma5020258>
8. *Nakamura S.* High-Power and High Efficiency Yb:YAG Ceramic Laser at Room Temperature // Front. Guid. Wave Opt. Optoelectron. InTech, 2010. <https://doi.org/10.5772/39540>
9. *Alekseeva L.S., Nokhrin A.V., Karazanov K.O. et al.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 2. P. 199. <https://doi.org/10.1134/S0020168522020017>
10. *Brauch U., Röcker C., Graf T. et al.* // Appl. Phys. B. 2022. V. 128. № 3. P. 58. <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07736-0>
11. *Carreaud J., Boulesteix R., Maître A. et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2013. V. 35. № 4. P. 704. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.021>
12. *Ferrier A., Ilas S., Goldner P. et al.* // J. Lumin. 2018. V. 194. № February. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.056>

13. Tarala V.A., Shama M.S., Chikulina I.S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 4862.
<https://doi.org/10.1111/jace.16294>
14. Revenko D.M., Chapura O.M., Bondarenko E.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1989. № 1. P. 12017.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1989/1/012017>
15. Zhmykhov V.Y., Dobretsova E.A., Pyrkov Y.N. et al. The influence of Sc 3+ ions on fluorescence lifetime of Yb 3+ in Yb- doped yttrium scandium aluminum garnet (Yb:YSAG) ceramics // Int. Conf. Laser Opt. IEEE, 2022. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9839777>
16. Okada H., Tanaka M., Kiriya H. et al. // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 18. P. 3048.
<https://doi.org/10.1364/OL.35.003048>
17. Saikawa J., Sato Y., Taira T. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2007. V. 29. № 10. P. 1283.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.01.031>
18. Nikova M.S., Tarala V.A., Malyavin F.F. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 1772.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.003>
19. Nikova M.S., Tarala V.A., Malyavin F.F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. Is. 5. P. 1833.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.008>
20. Nikova M.S., Tarala V.A., Vakalov D.S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 15. P. 4946.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.041>
21. Suárez M., Fernández A., Menéndez J.L. et al. // J. Nanomater. 2009. V. 2009. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2009/138490>
22. Gandhi A.S., Levi C.G. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 4. P. 1017. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0133>
23. Baumer V.N., Vovk E.A., Vovk O.M. et al. // Funct. Mater. 2008. V. 15. № 5. P. 540.
24. Wang L., Kou H., Zeng Y. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 5. P. 4401.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.055>
25. Tel'nova G.B., Kolomiets T.Y., Konovalov A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 2. P. 127.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615020187>
26. Palmero P., Stella C., Simone A. et al. // Glass. Phys. Chem. 2005. V. 31. № 4. P. 530.
<https://doi.org/10.1007/s10720-005-0094-9>
27. Bulyga D.V., Sadovnichy R.V., Dukelsky K.V. et al. // Glass. Phys. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 151.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622020031>
28. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., Мамаева Н.Б. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 1993. № 5. С. 11.
29. Beil K., Fredrich-Thornton S.T., Tellkamp F. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 20. P. 20712.
<https://doi.org/10.1364/OE.18.020712>
30. Akl A.A., Mahmoud S.A., AL-Shomar S.M. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2018. V. 74. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.007>
31. Nikova M.S., Tarala V.A., Kravtsov A.A. et al. // Ceram. Int. 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.235>
32. Zhou Y., Gan G., Ge Z. et al. // J. Asian Ceram. Soc. 2021. V. 9. № 2. P. 629.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1907025>
33. Ping X., Meng B., Li C. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2022.
<https://doi.org/10.1111/jace.18457>
34. Wright A.J., Wang Q., Ko S.-T. et al. // Scripta Mater. 2020. V. 181. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.011>
35. Fan T.Y., Ripin D.J., Aggarwal R.L. et al. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2007. V. 13. № 3. P. 448.
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2007.896602>
36. Pujol M.C., Maitre A., Carreaud J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 25. P. 13781.
<https://doi.org/10.1021/jp5027493>
37. Maksimov R., Shitov V., Osipov V. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2023. V. 137. № October 2022. P. 113542.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113542>
38. Hostaša J., Nečina V., Uhlířová T. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 1. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.018>

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SCANDIUM CONCENTRATION IN THE OXIDE COMPOSITION $Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3-Er_2O_3$ ON THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF OPTICAL CERAMICS

**I. S. Chikulina^{a,*}, D. S. Vakalov^a, S. N. Kichuk^a, V. A. Tarala^a,
F. F. Malyavin^a, L. V. Kozhitov^b**

^aNorth-Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia

^bInternational Research Technological University "MISIS", Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ichikulina@ncfu.ru

The influence of the concentration and position of scandium cations on the thermophysical characteristics of optical ceramics based on a solid solution of $Y_2O_3-Er_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ oxides with a garnet structure has been studied. It is established that an increase in the total concentration of scandium leads to a decrease in the thermal conductivity coefficient in ceramics. The dependences of the thermal conductivity coefficient on the concentration

and position of scandium cations in the garnet lattice are obtained. As a result the decrease in thermal conductivity of ceramics based on yttrium-erbium-scandium-aluminum garnet is due to structural disordering associated with partial substitution of cations in six- and eight-coordinate positions in the garnet lattice.

Keywords: solid solutions, YAG, YSAG, thermal conductivity, heat capacity, thermal diffusivity, optical transmittance

УДК 541.123:546

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. Г. А. Бузанов^{а, *}, Г. Д. Нипан^а^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 12.10.2023 г.

Методами рентгенофазового и термического анализа (ТГ–ДСК) исследованы образы квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$, синтезированные из прекурсоров, подвергнутых предварительной механохимической активации и отожженных на воздухе при 700–1100°C. Дана оценка возможности замещения Mn на Eu для шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$. Построена субсолидусная изобарическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$. При использовании моделей политермических разрезов $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ получена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$. Определены температуры эвтектических и перитектических равновесий с участием трех кристаллических фаз и расплава.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердые растворы, шпинель, многокомпонентные системы, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X24010073 EDN: ZZKISP

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические фазы, образующиеся в системе Li–Mn–O, привлекают внимание материаловедов благодаря способности к интеркаляции и деинтеркаляции Li, что позволяет использовать их в литий-ионных аккумуляторах [1]. Наибольший интерес с точки зрения дешевизны и экологичности представляет шпинель LiMn_2O_4 (*Fd3m*), проявляющая, однако, нестабильность при циклировании [2]. Ромбическая структура одной из полиморфных модификаций LiMnO_2 (*Pmmn*), способствующая обратной миграции лития, разрушается в процессе заряда–разряда [3], но может образовывать стабильный композит с моноклинной стехиометрической фазой Li_2MnO_3 (*C2/m*) [4]. Сохранить структуры смешанных оксидов позволяют добавки, образующие ограниченные твердые растворы, и замещение 1–2% марганца в LiMn_2O_4 на редкоземельный элемент, который в ряде случаев не только стабилизирует структуру, но и улучшает характеристики шпинели как материала для литий-ионных аккумуляторов. Поликристаллы $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ остаются однофазными до состава $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.97}\text{Sc}_{0.03}\text{O}_4$ [5, 6], при замене Sc на Y, La и Gd электрохимические характеристики снижаются для $\text{LiMn}_{1.99}\text{RE}_{0.01}\text{O}_4$ [5], однако образцы $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.91}\text{Y}_{0.04}\text{O}_4$ демонстрируют стабильную циклируемость [7]. Твердофазным синтезом (ТС) получена шпинель $\text{LiMn}_{1.975}\text{Y}_{0.025}\text{O}_4$ [8], а

после механоактивации (МХА) сохраняют однофазность образцы $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.99}\text{Y}_{0.01}\text{O}_4$ [9]. Путем золь-гель синтеза (ЗГС) получена шпинель $\text{LiMn}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$ [10]. Снижение температуры отжига при ТС ограничивает для $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.03$) замещение до $x < 0.01$ [11], невозможность гомогенного замещения Mn на Ce [12] способствует синтезу композитов $\text{LiMn}_2\text{O}_4/1-3$ мас. % CeO_2 [13, 14]. При сочетании МХА и ТС образцы $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) сохраняют однофазность до $x=0.05$ [15]. Для шпинели $\text{LiMn}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$ наблюдается увеличение разрядной емкости [16], но при микроволновом синтезе (МС) происходит ее снижение [17]. Методом соосаждения с последующим отжигом образцов $\text{LiMn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x=0.02$ и 0.05) [18] и ($x=0.0, 0.05, 0.1$) [19] получен однофазный $\text{LiMn}_{1.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$. Элементарная ячейка $\text{LiMn}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ ($x=0.01$ и 0.02) увеличивается в результате ТС [20], а при ЗГС однофазный $\text{LiMn}_{1.99}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$ сохраняет 95% емкости после 50 циклов заряда–разряда [21]. По методике [7] синтезированы ограниченные твердые растворы $\text{LiMn}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.02$) [22, 23], а при использовании ЗГС и ТС получена шпинель $\text{LiMn}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ [24]. МС-методика [19] не привела к однофазности $\text{LiMn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ при $x > 0.05$ [25]. Детальный анализ показал, что ЗГС не обеспечивает беспримесное замещение 2.5% марганца на лантаноид в шпинелях $\text{LiMn}_{1.95}\text{RE}_{0.05}\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$) [26].

При синтезе образцов $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ гидротермальным методом замещение Mn на Y со стабилизацией ромбической модификации манганита происходит до $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.969}\text{Y}_{0.031}\text{O}_2$ [27]. Применение ЗГС для $\text{LiMn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ не позволяет получить однофазный материал даже при введении 2% La [28], а в результате темплатного синтеза $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ образуются композиты [29].

Попытки замещения в $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ (RE = Nd, Yb, Ce) с помощью ТС приводят к изменению структуры $C2/m$ и значительной потере Li, начиная с $x=0.2$ [30].

В настоящей работе оценена возможность гомогенного замещения Mn на Eu в LiMn_2O_4 . Впервые исследованы фазовые равновесия на воздухе для квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ и построены субсолидусная изобарическая диаграмма и проекция поверхности ликвидуса в рамках концентрационного треугольника $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$, а также модели политермических диаграмм разрезов $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза поликристаллических образцов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ серий $\text{Li}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$), $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$) и $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$), где $0 \leq x < 1$, шаг $x=0.1$, использовали Li_2CO_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.98%) и Mn_2O_3 (99.95%), которые предварительно прокаливали при 400, 900 и 500°C соответственно. Смесь прекурсоров подвергали предварительной МХА в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов (нержавеющая сталь, объем 25 мл, размольные шары диаметром 5 мм, соотношение масс шаров и прекурсоров ~20:1) 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM400. Синтез проводили в алундовых тиглях на воздухе ($p_{\text{O}_2} \sim 21$ кПа) в муфельной печи Nabertherm L5/11, продолжительность отжига составляла 2–3 ч, увеличение продолжительности отжига не приводило к изменению фазового состава образцов. РФА продуктов выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ-80^\circ$ в низкофоновых кюветках с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Для ТГ–ДСК-исследований до температуры 1000 °C использовали термоанализатор SDT Q600, скорость нагрева составляла 10 град/мин, скорость

газового потока – 100 мл/мин. Анализ на металлы проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo, пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов для разреза $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (серия $\text{Li}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$) приведены на рис. 1. Основными фазами являются твердый раствор на основе Eu_2O_3 и Li_2MnO_3 . Для образцов с низким содержанием марганца ($x \sim 0.1$) обнаружена фаза LiEuO_2 . В образцах с $x=0.1-0.3$, полученных при 1100°C, кроме кубического Eu_2O_3 присутствует твердый раствор на основе моноклинного Eu_2O_3 ($m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$), стабилизированного литием и марганцем (рис. 1, S1).

Для разреза $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ (серия $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$) при $x=0.1-0.5$ фазовые равновесия при 700–1000°C (рис. 2, S2) подобны равновесиям для $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$, обнаружены ssEu_2O_3 ($x=0.1-0.8$, 700°C и 0.1–0.6, 800–1100°C) и Li_2MnO_3 ($x=0.1-1$, 700–1100°C). С ростом температуры до 1100°C фазовый состав образцов с $x=0.3-0.4$ остается без изменений, в случае $x=0.1-0.2$ образуется $m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$, а при $x=0.5-0.9$ – перовскит EuMnO_3 . Фаза EuMn_2O_5 наблюдается только в диапазоне 800–1000°C для $x=0.8-0.9$. Шпинель LiMn_2O_4 присутствует при $x=0.8-1$ (700–1100°C). Фаза LiMnO_2 на воздухе не образуется, и образец с $x=1$ во всем интервале температур представляет собой смесь LiMn_2O_4 и Li_2MnO_3 .

Данные РФА для разреза $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (серия $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$) приведены на рис. 3, 4, S3, S4. Рефлексы Li_2MnO_3 присутствуют на дифракционных картинах вплоть до $x=0.7$ (700–1100°C). С ростом температуры область значений x , в которой наблюдается кубическая фаза ssEu_2O_3 , сужается от 0.1–0.9 (700°C) до 0.1–0.4 (800°C) и 0.1–0.3 (900–1100°C). Образование моноклинного твердого раствора $m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$, стабилизированного Li и Mn, обнаружено только для состава с $x=0.1$ при 1100°C. Фаза EuMn_2O_5 наблюдается в равновесиях $>800^\circ\text{C}$ ($x=0.5-0.9$, 800–1000°C) и, в отличие от разреза $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$, присутствует при 1100°C. Перовскит EuMnO_3 образуется при $x=0.3-0.9$ (700–800°C) и 0.3–0.7 (900–1100°C). На дифрактограммах исследуемых образцов шпинель присутствует в интервале $x=0.5-1$ (700–1100°C). Отжиг на воздухе при 700–1100°C образцов $\text{LiMn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_4$ и $\text{LiMn}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$,

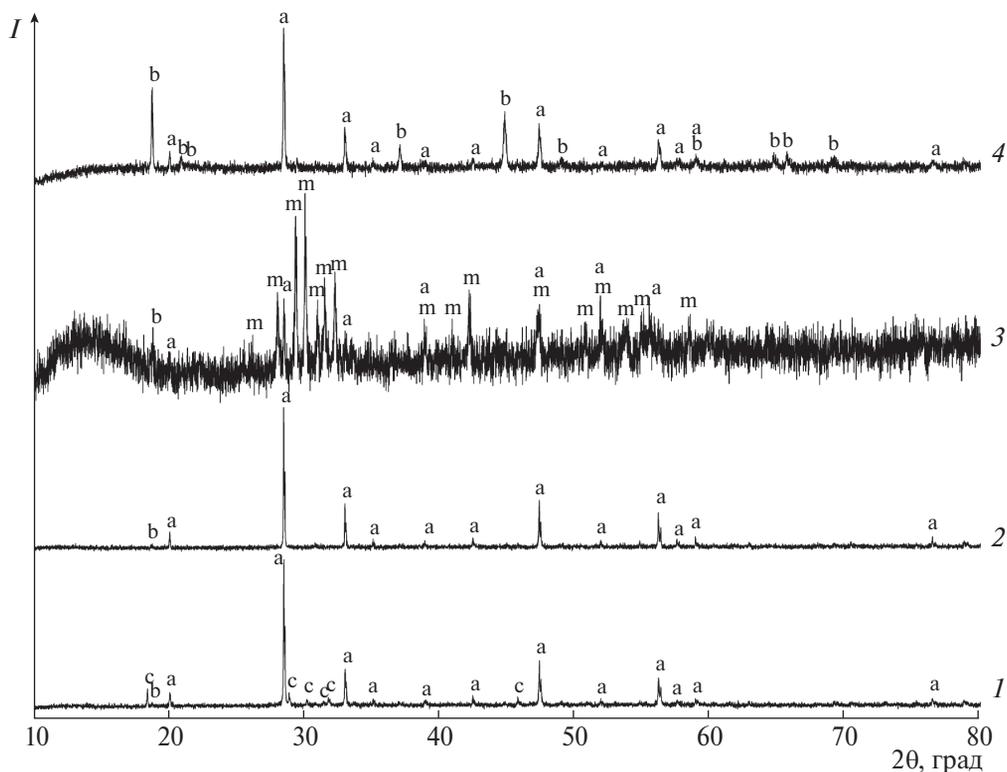


Рис. 1. Дифрактограммы образцов серии $\text{Li}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (разрез $\text{LiEuO}_2\text{—Li}_2\text{MnO}_3$): 1 — $x = 0.1$ (800°C), 2 — $x = 0.3$ (900°C), 3 — $x = 0.1$ (1100°C), 4 — $x = 0.8$ (800°C); а — твердый раствор на основе кубической модификации Eu_2O_3 ($ss\text{Eu}_2\text{O}_3$), б — Li_2MnO_3 , с — LiEuO_2 , м — твердый раствор на основе моноклинной модификации Eu_2O_3 ($m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$).

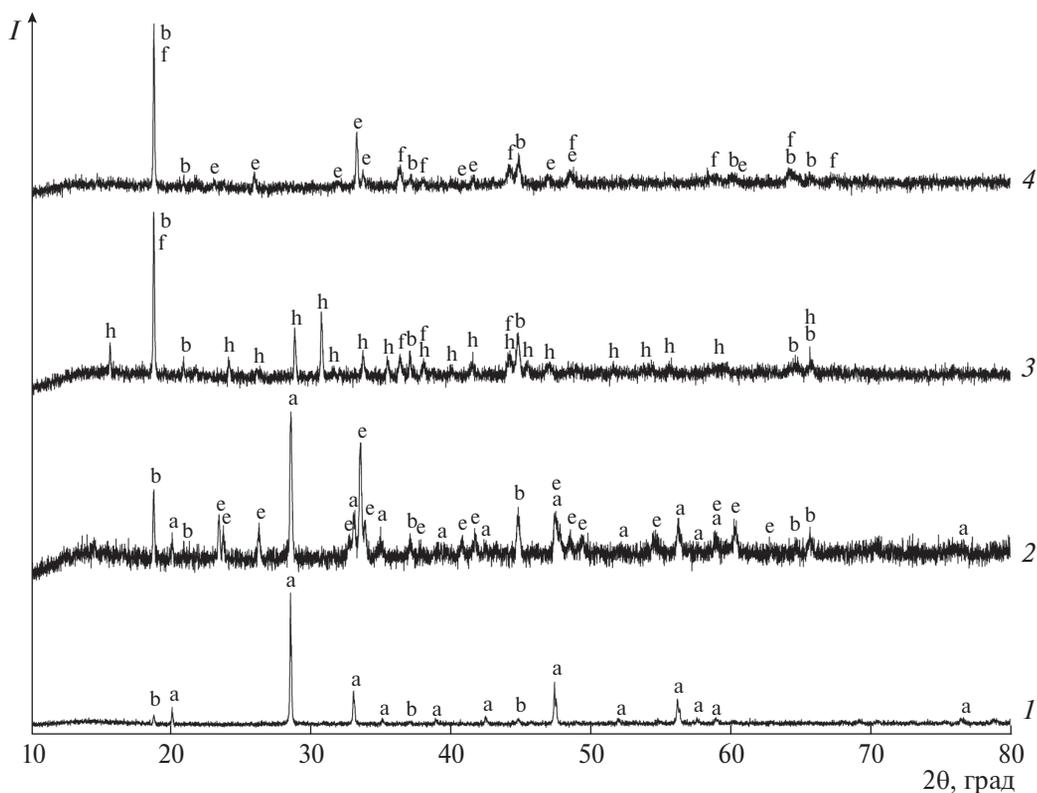


Рис. 2. Дифрактограммы образцов серии $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$ (разрез $\text{LiEuO}_2\text{—LiMnO}_2$): 1 — $x = 0.3$ (900°C), 2 — $x = 0.6$ (1000°C), 3 — $x = 0.9$ (1000°C), 4 — $x = 0.9$ (1100°C); а — твердый раствор на основе кубической модификации Eu_2O_3 ($ss\text{Eu}_2\text{O}_3$), б — Li_2MnO_3 , е — EuMnO_3 , ф — LiMn_2O_4 , h — EuMn_2O_5 .

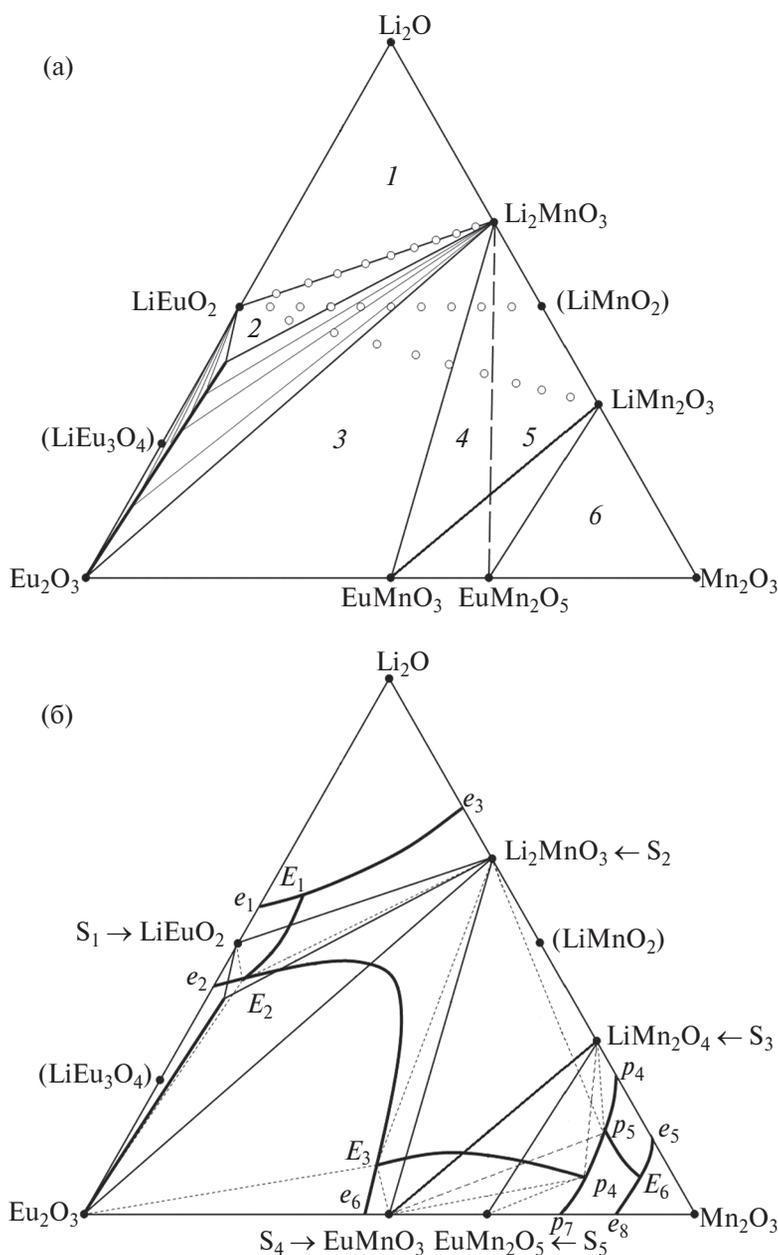


Рис. 4. Субсолидусная диаграмма (а) и проекция поверхности ликвидуса (б) квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Термогравиметрические исследования $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$ и $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$ ($0 \leq x < 1$, шаг $x = 0.1$, рис. S6–S8) подтвердили выбор стабильной триангуляции и позволили построить модели политермических разрезов $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ (рис. 5а) и $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (рис. 5б), которые отличаются тем, что нода $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$, наряду с полями $S_1 + L$ и $S_2 + L$, проходит через поле первичной кристаллизации Eu_2O_3 , обозначенное как $\text{Eu} + L$. На квазибинарном разрезе $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$ обнаружены два эндотермических эффекта (688 и 775°C) для состава $\text{Li}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{O}_z$ (рис. 6), первый

из которых может быть отнесен к полиморфному превращению LiEuO_2 [41], а последующий – к эвтектическому плавлению. Наряду с эффектами, связанными с LiEuO_2 , на термограммах образцов, принадлежащих соответствующим концентрационным областям разрезов $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$, наблюдается перитектическое плавление шпинели LiMn_2O_4 (945°C, рис. 7). Потери массы связаны с выделением кислорода при плавлении фаз Li_2MnO_3 и LiMn_2O_4 .

Для упрощения рис. 5 на политермах кристаллические фазы Eu_2O_3 , LiEuO_2 , Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4 ,

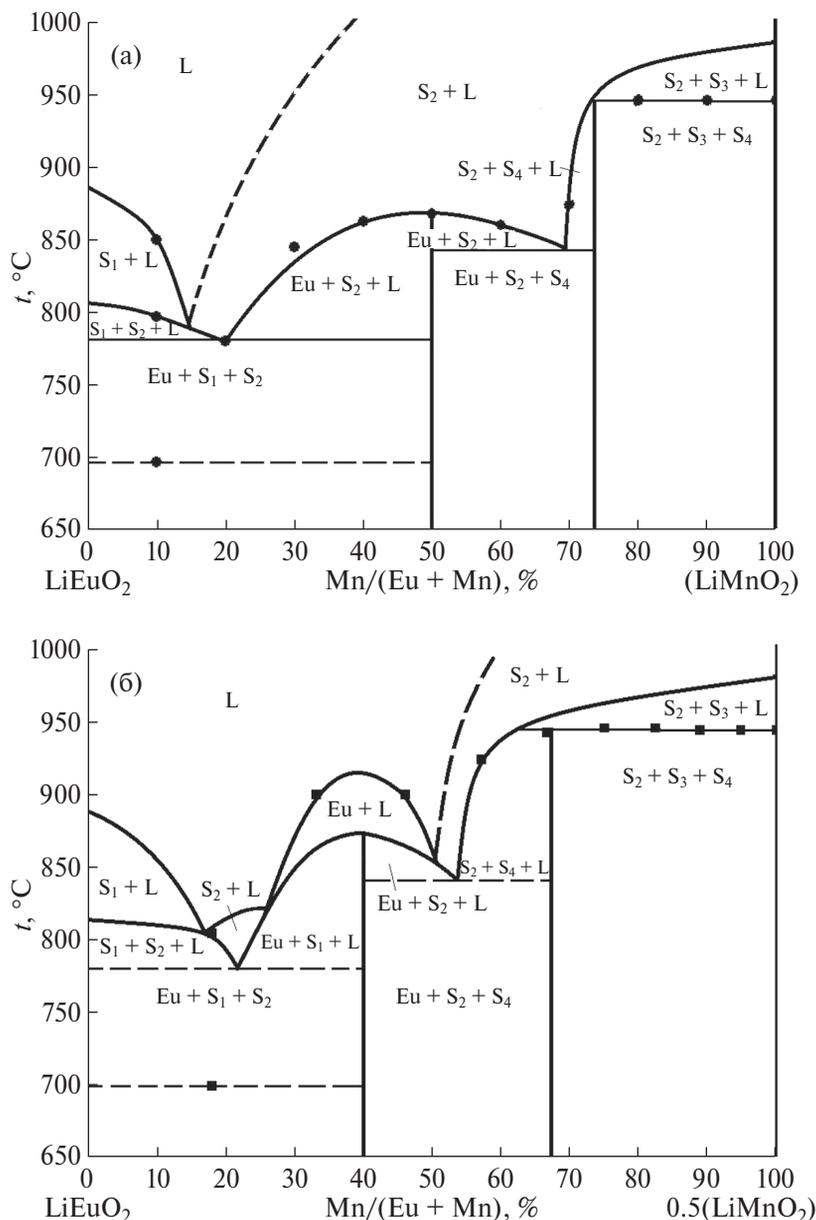


Рис. 5. Политермические диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$: а — сечение $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$, б — сечение $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

EuMnO_3 , EuMn_2O_5 и расплав обозначены как Eu, S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 и L. Не рассматриваются равновесия с участием фазы LiMnO_2 , образующейся вместо LiMn_2O_4 при $>980^\circ\text{C}$ [31]. Эндотермические эффекты (рис. S6–S8) возникают в результате наложения нескольких фазовых превращений, поэтому на рис. 5 приведены модели политермических разрезов, содержащие экспериментальные точки и согласующиеся с данными РФА. На рис. 4б представлена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ при парциальном давлении кислорода 21 кПа.

В вершинах треугольника находятся Li_2O ($T_{\text{пл}} = 1453^\circ\text{C}$) [42], Eu_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2291^\circ\text{C}$) [41] и Mn_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 1810^\circ\text{C}$) [43]. Фигуративными точками отмечены образующиеся в системе двойные оксиды LiEuO_2 , LiEu_3O_4 , Li_2MnO_3 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 ($T_{\text{пл}} \sim 1000^\circ\text{C}$) [31], EuMnO_3 и EuMn_2O_5 ($T_{\text{пл}} = 1095^\circ\text{C}$) [34]. Фазы, не кристаллизующиеся при выбранных изобарно-изотермических условиях, взяты в скобки. Фазовые равновесия с участием расплава L для систем $\text{Li}-\text{Eu}-\text{O}$, $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Eu}-\text{Mn}-\text{O}$ не исследованы, но анализ изотермических и политермических сечений $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ позволяет определить характер неинвариантных фазовых реакций

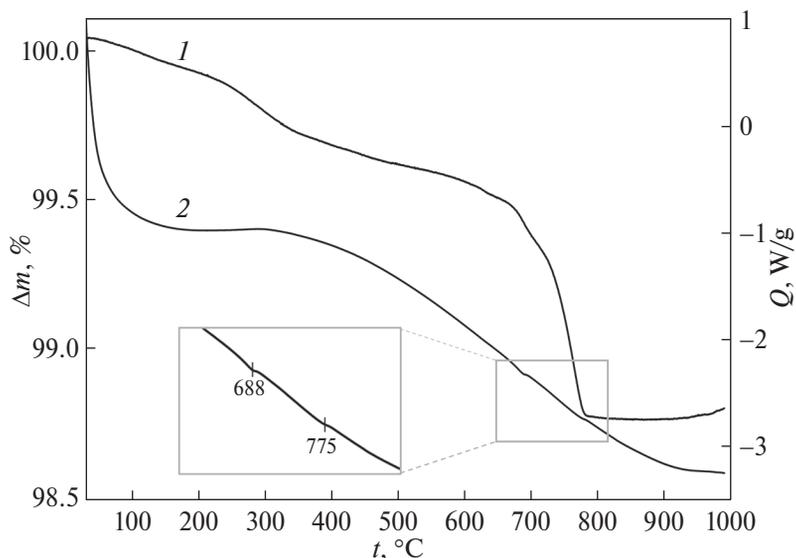


Рис. 6. Термограмма образца брутто-состава $\text{Li}_{1.1}\text{Eu}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$, разрез $\text{LiEuO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$ на воздухе: 1 — кривая массы, 2 — дифференциальная кривая.

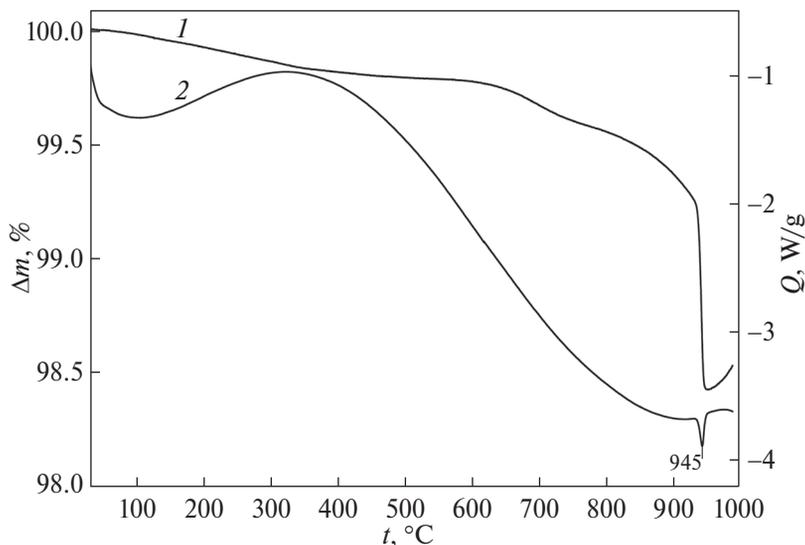
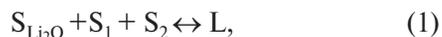


Рис. 7. Термограмма образца брутто-состава $\text{LiEu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}$, разрез $\text{LiEuO}_2\text{--LiMnO}_2$: 1 — кривая массы, 2 — дифференциальная кривая.

в граничных квабинарных системах. На сторонах треугольника отмечены эвтектические (e) и перитектические (p) равновесия бинарных систем: $e_1(\text{S}_{\text{Li}_2\text{O}} + \text{L} + \text{S}_1)$, $e_2(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{L} + \text{S}_1)$, $e_3(\text{S}_{\text{Li}_2\text{O}} + \text{L} + \text{S}_2)$, $p_4(\text{S}_2 + \text{S}_3 + \text{L})$, $e_5(\text{S}_3 + \text{L} + \text{S}_{\text{Mn}_2\text{O}_3})$, $e_6(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{L} + \text{S}_4)$, $p_7(\text{S}_4 + \text{S}_5 + \text{L})$ и $e_8(\text{S}_5 + \text{L} + \text{S}_{\text{Mn}_2\text{O}_3})$. Без экспериментального определения состава на проекции отмечены четырехфазные равновесия системы $\text{Li}_2\text{O--Mn}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ с участием расплава: $E_1(\text{S}_{\text{Li}_2\text{O}} + \text{S}_1 + \text{S}_2 + \text{L}$, $T < 775^\circ\text{C}$), $E_2(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{S}_1 + \text{S}_2 + \text{L}$, $T \sim 780^\circ\text{C}$), $E_3(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{S}_2 + \text{S}_4 + \text{L}$, $T \sim 825^\circ\text{C}$), $P_4(\text{S}_2 + \text{S}_3 + \text{S}_4 + \text{L})$, $P_5(\text{S}_3 + \text{S}_4 + \text{S}_5 + \text{L}$, $T = 946^\circ\text{C}$) и $E_6(\text{S}_3 + \text{S}_5 + \text{S}_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + \text{L})$, которым отвечают фазовые реакции:



Полям первичной кристаллизации фаз соответствуют фигуры $\text{Li}_2\text{O--}e_1\text{--}E_1\text{--}e_3$ (Li_2O), $e_1\text{--}E_1\text{--}E_2\text{--}e_2$ (LiEuO_2), $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}e_2\text{--}E_2\text{--}E_3\text{--}e_6$ (Eu_2O_3), $e_3\text{--}E_1\text{--}E_2\text{--}E_3\text{--}P_4\text{--}P_5\text{--}p_4$ (Li_2MnO_3), $p_4\text{--}P_5\text{--}E_6\text{--}e_5$ (LiMn_2O_4), $e_6\text{--}E_3\text{--}P_4\text{--}p_7$ (EuMnO_3), $p_7\text{--}P_4\text{--}P_5\text{--}E_6\text{--}e_8$ (EuMn_2O_5)

и $e_5-e_8-\text{Mn}_2\text{O}_3$ (Mn_3O_4), а штриховые линии помогают описать вторичную кристаллизацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена изобарическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ при парциальном давлении кислорода 21 кПа. Оценена возможность замещения Mn на Eu для шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$. Определены температуры четырехфазных состояний квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ с участием трех кристаллических фаз и расплава.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ (ICP-MS) выполнен с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thackeray M.M., Amine K.* // Nature Energy. 2021. V. 6. P. 933. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00860-3>
2. *Goodenough J.B.* // Nobel Lecture. 2019. V. 8. P. 165.
3. *Armstrong A.R., Bruce P.G.* // Nature. 1996. V. 381. № 6582. P. 499. <https://doi.org/10.1038/381499a0>
4. *Thackeray M.M., Johnson C.S., Vaughney J.T. et al.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 23. P. 2257. <http://doi.org/10.1039/b417616m>
5. *Xie Y., Xu Y., Yan L. et al.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2563. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.022>
6. *Xie Y., Yang R., Yan L. et al.* // J. Power Sources. 2007. V. 168. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.019>
7. *Feng C., Tang H., Zhang K., Sun J.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. № 3. P. 573. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00115-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00115-9)
8. *Elsabawy K.M., Abou-Sekkina M.M., Elmetwaly E.C.* // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 3. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.033>
9. *Tian Y., Kang X., Liu L. et al.* // J. Rare Earths. 2008. V. 26. № 2. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60081-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60081-2)
10. *Arumugam D., Paruthimal Kalaigan G., Manisankar P.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 15–16. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.010>
11. *Zhang H.-L., Ren R., An J.* // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 686. P. 716. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.686.716>
12. *Michalska M., Ziórkowska D.A., Jasiński J.B. et al.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 276. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.165>
13. *Michalska M., Hamankiewicz B., Ziórkowska D. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 136. P. 286. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.108>
14. *Ha H.-W., Yun N.J., Kim K.* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. № 9. P. 3236. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.066>
15. *Sun H., Chen Y., Xu C. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 3. P. 1247. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>
16. *Sigal R., Das S.R., Tomas M.S. et al.* // J. Power Sources. 2007. V. 164. № 2. P. 857. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.098>
17. *Yang S.T., Jia J.H., Ding L., Zhang M.C.* // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. № 5. P. 569. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00726-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00726-0)
18. *Khedr A.M., Abou-Sekkina M.M., El-Metwaly F.G.* // J. Electronic Mater. 2013. V. 42. № 6. P. 1275. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2588-x>
19. *Balaji S.R.K., Muharasu D., Shanmugan S. et al.* // Ionics. 2010. V. 16. P. 351. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0400-y>
20. *Abou-Sekkina M.M., Khedr A.M., El-Metwaly F.G.* // Chem. Mater. Res. 2013. V. 3. № 4. P. 15.
21. *Lee D.K., Han S.C., Ahn D. et al.* // Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 12. P. 6842. <https://doi.org/10.1021/am302003r>
22. *Liu H.W., Zhang K.L.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3049. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.040>
23. *Liu H.W., Zhang K.L.* // Inorg. Mater. 2005. V. 61. № 4. P. 646. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0183-0>
24. *Han S.C., Singh S.P., Hwang Y.-H., et al.* // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 11. P. A1867. <https://doi.org/10.1149/2.009212jes>
25. *Balaji S., Mani Chadran T., Muharasu D.* // Ionics. 2012. V. 18. P. 549. <https://doi.org/10.1007/s11581-011-0650-3>
26. *Ram P., Gören A., Ferdov S. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. № 7. P. 6244. <https://doi.org/10.1039/c6nj00198j>
27. *Su Z., Xu M.-W., Ye S.-H., Wang Y.-L.* // Acta Phys. Chim. Sin. 2009. V. 25. № 6. P. 1232. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090629>
28. *Zhao G., He J., Zhang C. et al.* // Rare Metal Mater. Eng. (China). 2008. V. 37. № 4. P. 709.
29. *Zhou Z.-H., Mei T.-Q.* // Modern Chem. Ind. (China). 2009. V. 29. № 9. P. 246.
30. *Yüzer A., Ozkendir O.M.* // J. Electronic Mater. 2016. V. 45. № 2. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4256-9>

31. Paulsen J.M., Dahn J.R. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 11. P. 3065.
<https://doi.org/10.1021/cm9900960>
32. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050059>
33. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Dokl. Phys. Chem. 2023. Accepted manuscript.
34. Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 1. P. S1.
<https://doi.org/10.1023/A:1024115817536>
35. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 345.
<https://doi.org/10.1134/S003602441203034X>
36. Balakirev V.F., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 868.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060043>
37. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1035.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070051>
38. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. V. 374. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1002/zaac.19703740209>
39. Nyokong T., Greedan J.E. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 1. P. 398. <https://doi.org/10.1021/ic00131a071>
40. Barad C., Kimmel G., Hayun H. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 9. Art. 2201.
<https://doi.org/10.3390/ma13092201>
41. Waintal A., Gondrand M. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. № 9. P. 889.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90099-2)
42. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
43. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. P. 21. <https://doi.org/10.1007/s11669-003-0004-6>

PHASE EQUILIBRIA IN THE QUASI–TERNARY Li₂O–Mn₂O₃–Eu₂O₃ SYSTEM

G. A. Buzanov*, G. D. Nipan

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS
 Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: gbuzanov@yandex.ru*

Series of samples of quasi–ternary Li₂O–Mn₂O₃ – Eu₂O₃ system, synthesized from of precursors subjected to preliminary mechanochemical activation and annealed in air at temperatures of 700–1100°C have been systematically studied by powder X–ray diffraction (pXRD) and thermal analysis (TG–DSC) methods. The possibility of substituting Mn for Eu for the LiMn_{2–x}Eu_xO₄ spinel phase is estimated. Within the framework of the Li–Mn–Eu concentration triangle, a subsolidus isobaric diagram and a projection of the liquidus surface of the Li–Mn–Eu–O system were constructed using models of polythermal phase diagrams of the LiEuO₂–LiMnO₂ and LiEuO₂–LiMn₂O₄ sections. The temperatures of eutectic equilibria with the participation of three crystalline phases and a melt were determined.

Keywords: phase equilibria, solid solutions, spinel, multicomponent systems, Li–ion batteries

УДК 546(711.23.681)

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ MnSe–Ga₂Se₃

© 2024 г. Ф. М. Мамедов^{a, b, *}, Р. М. Агаева^b, И. Р. Амирасланов^c, М. Б. Бабанлы^a

^aИнститут катализа и неорганической химии, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

^bАзербайджанский государственный педагогический университет, ул. У. Гаджибеyli, 68, Баку, AZ-1000 Азербайджан

^cИнститут физики, пр-т Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа повторно изучена система MnSe–Ga₂Se₃ и построена ее фазовая диаграмма, которая несколько отличается от представленной в литературе. Установлено, что система характеризуется образованием промежуточной фазы (γ) с широкой (47–61 мол. % Ga₂Se₃) областью гомогенности. На основе Ga₂Se₃ также обнаружена широкая область (~30 мол. %) твердых растворов. Показано, что γ -фаза претерпевает полиморфное превращение $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ при 1183–1193 К для различных составов. Высокотемпературная γ' -фаза имеет точку минимума плавления с координатами 1205 К и 55 мол. % Ga₂Se₃ и находится в перитектическом равновесии с твердыми растворами на основе обоих исходных бинарных соединений. С учетом порошковых дифракционных данных определены параметры тетрагональной решетки γ -фазы, содержащей 50 и 60 мол. % Ga₂Se₃. Не подтверждено указанное ранее тройное соединение Mn₂Ga₂Se₃. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными.

Ключевые слова: селениды марганца-галлия, фазовая диаграмма, твердые растворы, область гомогенности, магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X24010089 **EDN:** ZZKDHQ

ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды переходных металлов типа MB₂X₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni; B = Ga, In, Sb, Bi; X = S, Se, Te) со слоистой структурой широко исследованы благодаря своим магнитным, электрическим и оптическим свойствам. Соединения этого класса перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [1–11].

В последнее время большое внимание привлекают также слоистые соединения, содержащие 3d-переходные металлы и сурьму или висмут, например MnBi₂Te₄, MnSb₂Te₄ и MnBi₂Se₄. Они стали предметом интенсивных исследований как новый уникальный класс функциональных материалов — магнитные топологические изоляторы, которые сочетают в себе свойства антиферромагнетика и топологического изолятора. Эти материалы перспективны для создания на их основе новых устройств квантовой памяти и обработки информации [12–24].

В то же время в работе [25] представлены подробные расчеты электронных, оптических и теплопроводных свойств тройных слоистых халькоге-

нидов типа FeX₂Y₄ (X = Ga, In; Y = S, Se, Te), важных для возобновляемой энергии. Показано, что эти материалы интересны для фотокатализа, фотогальваники и термоэлектрического применения.

Изменяя химический состав вышеуказанных соединений путем катионных и анионных замещений, можно управлять их свойствами и, возможно, добиться их улучшения, что может быть использовано при разработке материалов (электрических, оптических, магнитных) с новыми многофункциональными свойствами [26–31].

Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа MB₂X₄.

Возможность реализации синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных халькогенидных соединений и фаз переменного состава в значительной степени зависит от надежности данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах [32–34]. Фазовая диаграмма отображает фазовые соотношения между всеми существующими фазами в исследуемой системе и дает информацию о природе их образования, термической стабильности,

фазовых превращениях и областях первичной кристаллизации [32].

Ранее с целью поиска и разработки физико-химических основ создания новых магнитных полупроводников нами были предприняты исследования фазовых равновесий в системах $\text{MX}-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{In}_2\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe; X} = \text{S, Se, Te}$) [35–39]. Наши предварительные экспериментальные результаты, полученные при исследовании системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$, выявили их несоответствие с известными вариантами [40, 41] фазовой диаграммы граничной системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. В связи с этим целью настоящей работы явилось получение новой уточненной картины фазовых равновесий в системе $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Исходные соединения исследуемой системы детально изучены. Соединение MnSe плавится конгруэнтно при 1875 К и имеет три модификации: стабильную низкотемпературную α - MnSe , кристаллизующуюся в кубической структуре типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с периодом решетки $a = 0.5456$ нм, и две нестабильные — β - MnSe и γ - MnSe . β - MnSe кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$) с параметром $a = 0.583$ нм, а γ - MnSe — в гексагональной структуре типа вюртцита (пр. гр. $P63mc$): $a = 0.413$, $c = 0.673$ нм [42, 43].

Ga_2Se_3 плавится конгруэнтно при 1293 К [43] и кристаллизуется в кубической структуре (пр. гр. $F\bar{4}3m$) [44] с периодом решетки $a = 0.5429$ нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходные соединения MnSe и Ga_2Se_3 синтезировали сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (марганец, номер по каталогу 7439-96-5, галлий — 7440-55-3, селен — 7782-49-2) компании Alfa Aesar в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных ампулах из кварцевого стекла с последующим медленным охлаждением в выключенной печи. Во избежание взаимодействия кварца с марганцем синтез MnSe проводили в графитизированных ампулах.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления MnSe и Ga_2Se_3 (1875 и 1293 К соответственно), определенные методом ДТА, совпадают с имеющимися в литературе значениями [42, 43]. В результате расшифровки порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные: MnSe — кубическая, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0.54542(4)$ нм, Ga_2Se_3 — кубическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 0.54284(2)$ нм, которые хорошо согласуются с литературными [43, 44].

Сплавы исследуемой системы были приготовлены сплавлением вышеуказанных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим термическим отжигом при 800 К в течение 500 ч с последующим охлаждением в выключенной печи. Серия сплавов после отжига была закалена вбрасыванием ампул в ледяную воду.

Методы исследования. Исследования проводили методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). ДТА образцов массой 0.1–0.3 г проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на установке Netzsch STA 449 F3 (платинородиевые термопары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания 10 град/мин.

РФА порошковых образцов выполняли на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия; $\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, скорость съемки 0.03°/0.2 мин). Параметры кристаллических решеток уточнены с помощью программ EVA и TOPAS 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка данных ДТА и РФА приготовленных сплавов позволила получить новую уточненную картину фазовых равновесий в системе $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Ниже в тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз: α - и β -твердые растворы на основе MnSe и Ga_2Se_3 ; γ' - и γ -твердые растворы на основе высоко- и низкотемпературной модификаций соединения MnGa_2Se_4 .

Согласно данным РФА (рис. 1) отожженных образцов, в области составов ≥ 70 мол. % Ga_2Se_3 сплавы являются однофазными и имеют кубическую структуру Ga_2Se_3 . Сплавы состава 50 и 60 мол. % Ga_2Se_3 имеют идентичные дифракционные картины, которые качественно отличаются от дифрактограмм исходных бинарных соединений и полностью индицируются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4$). В то же время методом РФА установлено, что отожженные при 800 К сплавы из интервалов составов 5–45 и 60–70 мол. % Ga_2Se_3 состоят из двухфазных смесей $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \beta$ соответственно. В качестве примеров на рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов состава 30 и 65 мол. % Ga_2Se_3 .

Таким образом, согласно данным РФА, при комнатной температуре растворимость на основе соединений Ga_2Se_3 и MnSe по разрезу $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ составляет ~ 30 и ~ 5 мол. %, а область гомогенности γ -фазы охватывает интервал составов ~ 47 –60 мол. % Ga_2Se_3 .

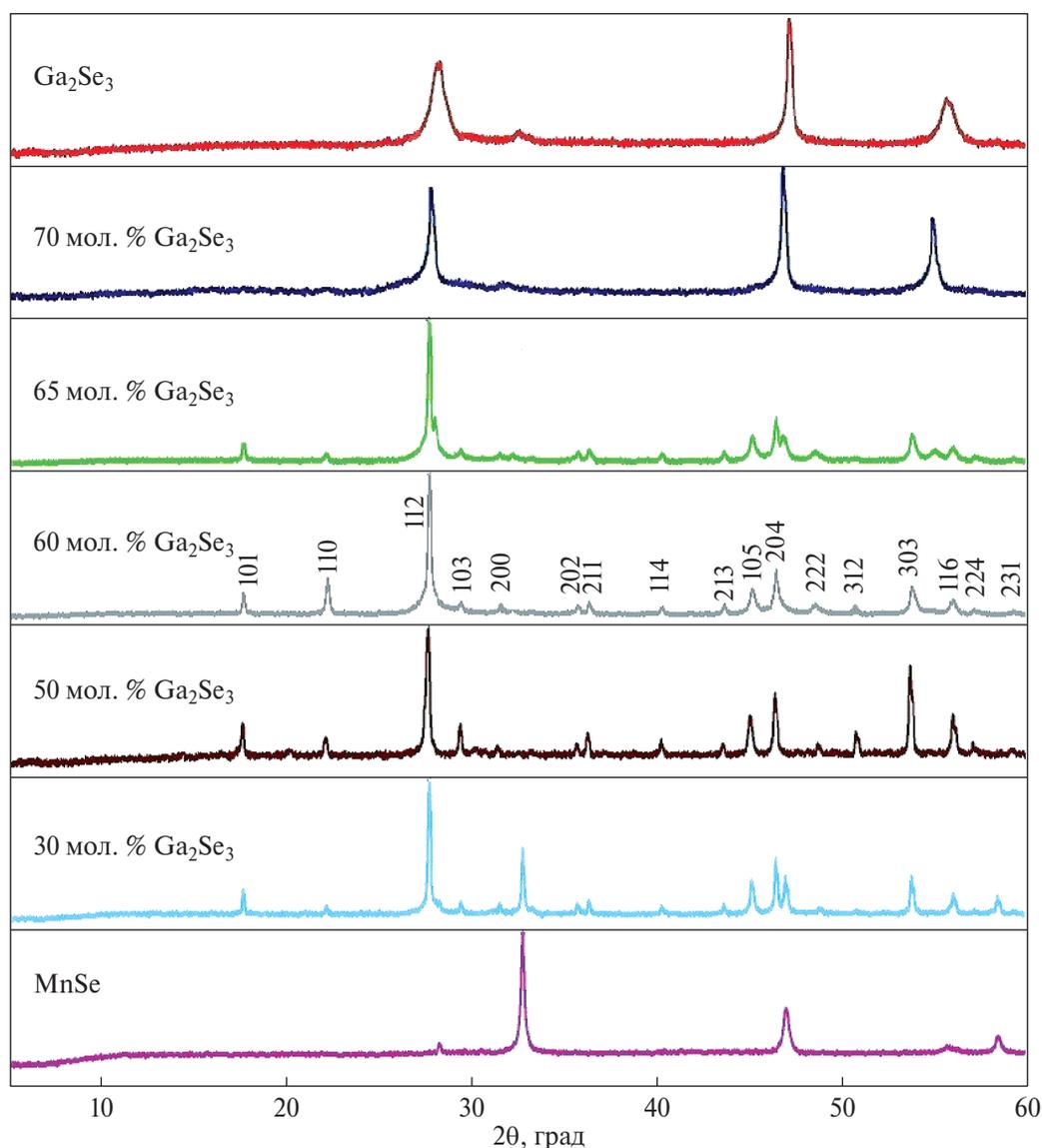


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы MnSe–Ga₂Se₃.

Индексированием порошковых дифрактограмм определены типы и параметры кристаллических решеток соединений MnSe, Ga₂Se₃ и MnGa₂Se₄, а также твердых растворов на основе двух последних (табл. 1). В этой же таблице приведены литературные данные для указанных соединений. В табл. 2 представлены дифракционные данные для γ -фазы состава 60 мол. % Ga₂Se₃ и результаты их индексирования. Полученные нами кристаллографические параметры MnGa₂Se₄ близки к результатам работы [45] (табл. 1).

Интерпретация данных ДТА нагревания отожженных сплавов системы MnSe–Ga₂Se₃ (табл. 3) с учетом представленных выше результатов РФА позволила построить новую фазовую T - x -диаграмму этой системы (рис. 2). Как следует из данной диаграммы, система является практически квазибинар-

ной и характеризуется образованием промежуточной фазы переменного состава, а также ограниченных областей твердых растворов на основе исходных бинарных соединений. γ' -Фаза имеет точку минимума (55 мол. % Ga₂Se₃) на кривых ликвидуса и солидуса и находится в перитектическом равновесии с твердыми растворами на основе обоих исходных бинарных соединений:



Перитектические точки имеют координаты 45 мол. % Ga₂Se₃ и 1223 К (p_1), 60 мол. % Ga₂Se₃ и 1216 К (p_2). Слабые, но четкие термические эффекты при температурах 1183–1193 К отнесены нами к полиморфному переходу $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ [40]. При стехиометрическом составе MnGa₂Se₄ температура перехода

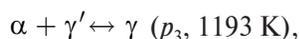
Таблица 1. Фазовые составы сплавов и кристаллографические параметры фаз в системе MnSe–Ga₂Se₃

Состав, мол. % Ga ₂ Se ₃	Фаза	Тип и параметры кристаллической решетки, нм
Ga ₂ Se ₃	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54284(2)$ Кубическая, $F43m$, $a = 0.5429$ [44]
90	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54443(3)$
80	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54761(5)$
70	β	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.54921(4)$
60	γ	Тетрагональная, $I4$, $a = 0.56601(3)$, $c = 1.07623(5)$
50 (MnGa ₂ Se ₄)	γ'	Тетрагональная, $I4$, $a = 0.56791(3)$, $c = 1.07661(5)$ Тетрагональная, $I4$, $a = 0.56770(1)$, $c = 1.07610(6)$ [45] Орторомбическая, $Pna21$, $a = 1.350$, $b = 0.80$, $c = 0.65$ [45]
MnSe	α	Кубическая, $F43m$, $a = 0.54542(4)$ Кубическая, $43m$, $a = 0.5456$ [42]

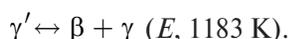
Таблица 2. Результаты индирования порошковой дифрактограммы сплава состава 60 мол. % Ga₂Se₃

2θ, град	d , Å	I , %	h k l
17.6905	5.00954	8	1 0 1
22.1933	4.00230	16	1 1 0
27.7568	3.21143	100	1 1 2
29.4545	3.03008	6	1 0 3
31.5887	2.83005	4	2 0 0
35.8212	2.50477	4	2 0 2
36.4340	2.46404	6	2 1 1
40.3605	2.23291	4	1 1 4
43.7324	2.06825	4	2 1 3
45.0235	2.01189	10	1 0 5
46.5359	1.94997	24	2 0 4
48.4956	1.87565	4	2 2 2
53.9428	1.69812	12	3 1 2
54.9419	1.66985	6	3 0 3
56.1464	1.63685	6	1 1 6
57.3348	1.60571	4	2 2 4
59.4559	1.55339	4	3 2 1

составляет 1190 К. В области составов, богатых MnSe, полиморфный переход происходит по перитектоидной реакции:



а в области, богатой Ga₂Se₃ – по эвтектоидной реакции:



Для подтверждения наличия фазового перехода $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ нами получена порошковая дифрактограмма образца состава 50 мол. % Ga₂Se₃, закаленного при температуре от 1200 К (рис. 3). Она состоит из сово-

купности линий отражения низкотемпературной тетрагональной (γ) и высокотемпературной орторомбической (γ') фаз. Повторная закалка также не привела к получению γ'-фазы в однородном виде, что, по-видимому, связано с узким температурным интервалом ее существования. Анализ дифрактограммы закаленного образца показал, что линии отражения γ'-фазы практически совпадают с литературными данными для высокотемпературной орторомбической модификации MnGa₂Se₄.

На рис. 4 представлены кривые ДТА нагревания некоторых отоженных сплавов массой 0.1 г исследуемой системы. Сопоставление с T–x-диаграммой

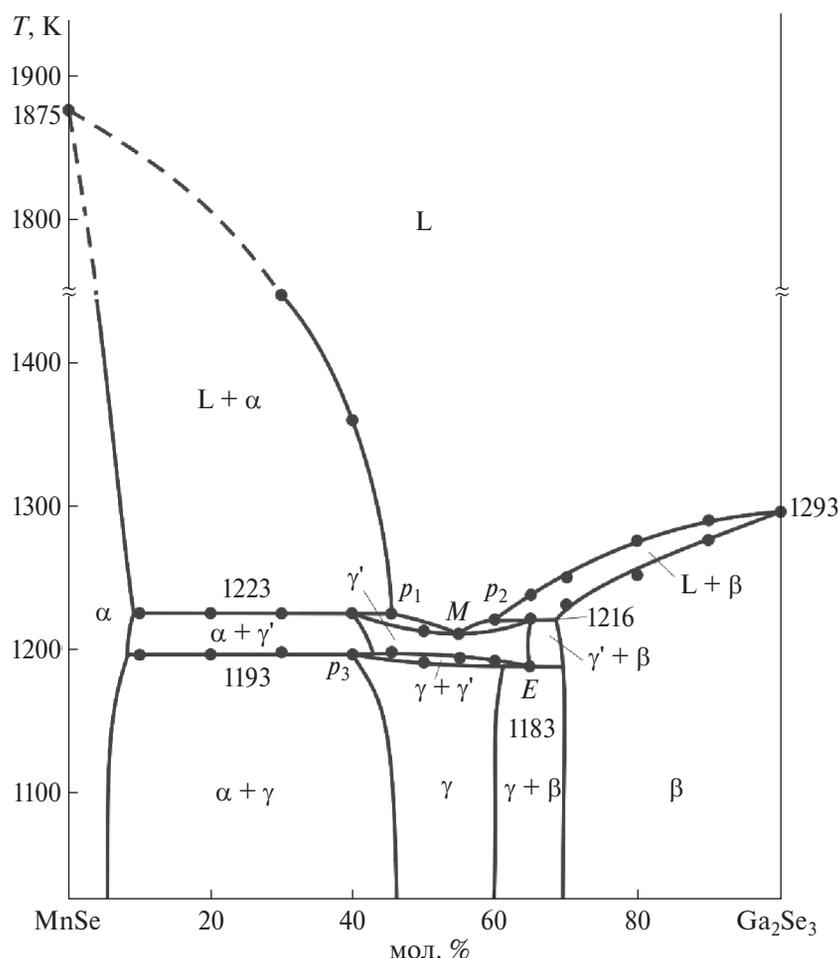


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы MnSe–Ga₂Se₃.

Таблица 3. Результаты ДТА сплавов системы MnSe–Ga₂Se₃

Состав, мол. % Ga ₂ Se ₃	Термические эффекты, К
10	1193; 1220
20	1195; 1225
30	1191; 1223–1450
40	1193; 1223–1365
50	1190; 1210
55	1188; 1203
60	1186; 1215
65	1183; 1216–1238
70	1220–1248
80	1250–1273
90	1275–1285
100	1293

показывает, что четкие термические эффекты на кривой ДТА образца состава 40 мол. % Ga₂Se₃ при 1193 и 1223 К отвечают полиморфному переходу и перитектическому разложению γ' -фазы соответственно, а слабый размытый эффект при 1365 К —

концу плавления. Аналогичным образом термограммы сплавов состава 50 и 65 мол. % Ga₂Se₃ четко отражают полиморфные переходы (для последнего эвтектоидное равновесие) и плавление образца.

Сопоставим построенную нами T - x -диаграмму с данными работ [40, 41]. Сначала отметим, что одно из двух тройных соединений, указанных в [41], а именно Mn₂Ga₂Se₅, нами не подтверждено. Согласно нашим данным, сплав этого состава является двухфазным: $\alpha + \gamma$ (рис. 1, 2). Кроме того, по нашим данным, второе промежуточное соединение MnGa₂Se₄ имеет широкую область гомогенности и не имеет дистектического максимума плавления. Нами также не подтверждены эвтектические равновесия при температурах 1118 и 1148 К, указанные в [41]. Общий контур фрагмента T - x -диаграммы, представленного в [43], более близок к нашим данным. Согласно [40], соединение MnGa₂Se₄ образуется по перитектической реакции при 1228 К и претерпевает полиморфный переход при 1193 К. Следует также отметить, что авторами [40, 41], как и нами, показано наличие широкой области гомо-

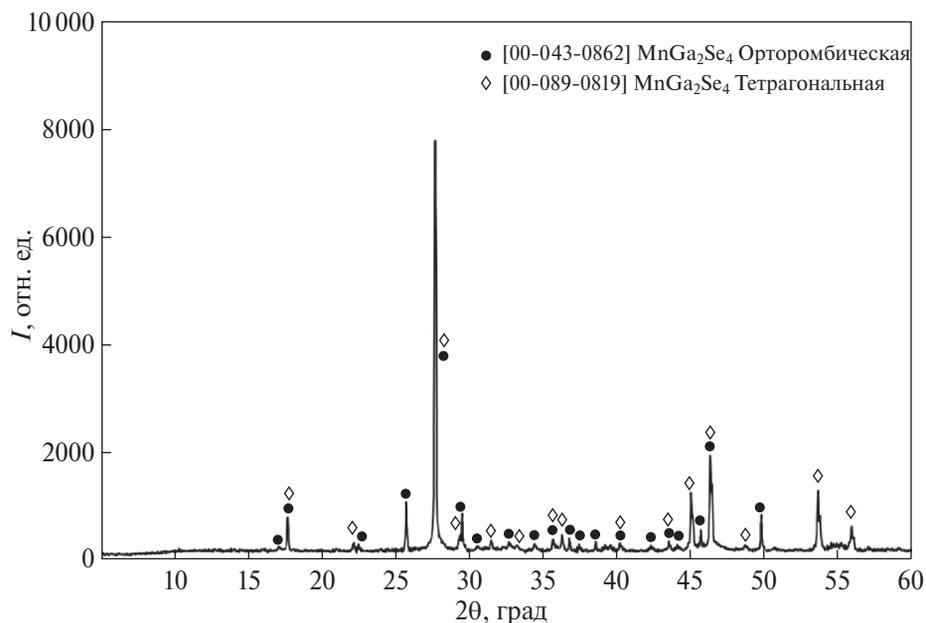


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма образца состава MnGa_2Se_4 , закаленного от 1200 К.

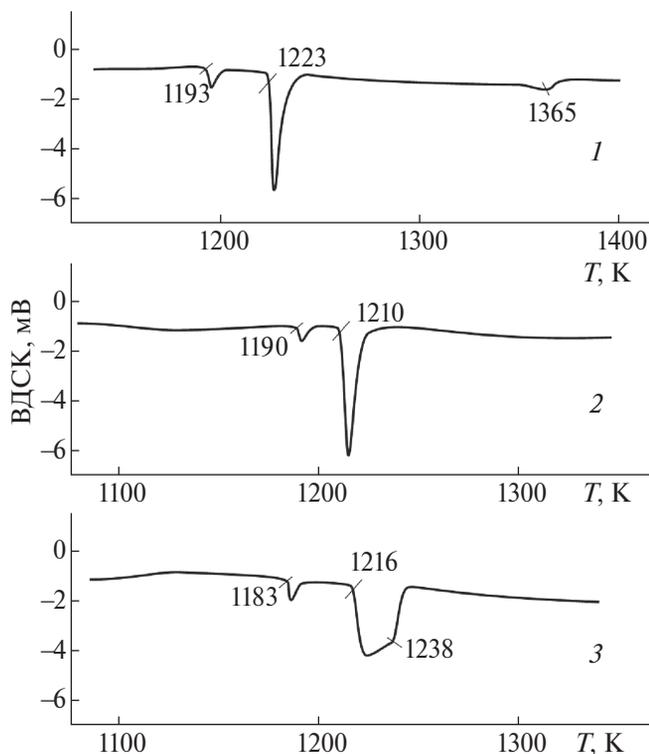


Рис. 4. Кривые ДТА нагревания некоторых отожженных сплавов системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$: 1 — 40, 2 — 50, 3 — 65 мол. % Ga_2Se_3 .

генности на основе Ga_2Se_3 . По-видимому, это можно объяснить тем, что при замещении катионов Ga^{3+} катионами Mn^{2+} с близким кристаллографическим радиусом происходит частичное заполнение вакантных катионных позиций, что стабилизирует

кубическую решетку Ga_2Se_3 со стехиометрическими дефектами [44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ДТА и РФА тщательно гомогенизированных образцов построен новый вариант фазовой T - x -диаграммы системы $\text{MnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$, который отличается от двух известных ранее. Установлено, что тройное соединение MnGa_2Se_4 является фазой переменного состава (γ) с широкой областью гомогенности (47–61 мол. % Ga_2Se_3) при комнатной температуре. Выявлена также широкая (~30 мол. %) область твердых растворов на основе Ga_2Se_3 . Промежуточная γ -фаза претерпевает фазовый переход ($\gamma' \leftrightarrow \gamma$), температура которого в зависимости от состава меняется в интервале 1183–1193 К. Предельные составы γ' -фазы плавятся инконгруэнтно по перитектическим реакциям $L + \alpha \leftrightarrow \gamma'$ и $L + \beta \leftrightarrow \gamma'$ при 1223 и 1216 К соответственно. При составе 55 мол. % Ga_2Se_3 и температуре 1205 К имеется точка минимума плавления. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными. В частности, показано отсутствие тройного соединения состава $\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, ранее указанного в литературе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов, интересов или личных отно-

шений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hyun Jung K., Tiwari A.P., Hwang E. et al.* // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. № 7. P. 1800068. <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>
2. *Xia C., Li J.* // *J. Semicond.* 2016. V. 37. № 5. P. 051001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/5/051001>
3. *Wyżga P., Veremchuk I., Bobnar M. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2020. V. 646. № 14. P. 1091. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000014>
4. *Karhikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P. et al.* // *Mater. Res. Innovations.* 2018. V. 22. № 5. P. 278. <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
5. *Bose A., Banerjee R., Narayan A.* // *Condens. Matter.* 2022. V. 2. P. 1. <https://arxiv.org/pdf/2202.03317v2.pdf>
6. *Yang J., Zhou Z., Fang J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 22. P. 222101. <https://doi.org/10.1063/1.5126233>
7. *Hwang Y., Choi J., Ha Y. et al.* // *Curr. Appl. Phys.* 2020. V. 20. № 1. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>
8. *Sagredo V., Torres T.E., Delgado G.E. et al.* // *Rev. Mex. Fis.* 2019. V. 65. № 1. P. 14. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2019000100014
9. *Zhang B., Liu Y., Zhu H. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 30. P. 13438. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22929-6>
10. *Pauliukavets S.A., Bychek I.V., Patapovich M.P.* // *Inorg. Mater: Appl. Res.* 2018. V. 9. № 2. P. 207. <https://doi.org/10.1134/S2075113318020223> [Павлюковец С.А., Бычек И.В., Патанович М.П. // Перспективные материалы. 2017. № 12. С. 26. <https://www.j-pm.ru/12-articles-1-9/>]
11. *Kim H., Liu X., Kim M. et al.* // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 1. P. 164. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03146>
12. *Eremeev S.V., Otrokov M.M., Chulkov E.V.* // *Nano Lett.* 2018. V. 18. № 10. P. 6521. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03057>
13. *Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al.* // *Nature.* 2019. V. 576. № 7787. P. 416. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
14. *Haoyu L., Yiya H., Qixun G. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2023. V. 56. № 4. P. 045302. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aca61e>
15. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al.* // *npj Quantum Mater.* 2020. V. 5. № 54. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
16. *Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al.* // *APL Mater.* 2020. V. 8. № 2. P. 021105. <https://doi.org/10.1063/1.5142846>
17. *Walko R.C., Zhu T., Bishop A.J. et al.* // *Phys. E.* 2022. V. 143. P. 115391. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115391>
18. *Yonghao Y., Xintong W., Hao L. et al.* // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 5. P. 3271. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
19. *Zhou L., Tan Z., Yan D. et al.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2020. V. 102. № 8. P. 085114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
20. *Garrity K.F., Chowdhury S., Tavazza F.M.* // *Phys. Rev. Materials.* 2021. V. 5. № 2. P. 024207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024207>
21. *Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z. et al.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. № 6. P. 2544. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>
22. *Swatek P., Wu Y., Wang L.L.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2020. V. 101. № 16. P. 161109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>
23. *Zhu T., Bishop A.J., Zhou T. et al.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. № 12. P. 5083. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>
24. *Garnica M., Otrokov M., Aguilar P.C. et al.* // *npj Quantum Mater.* 2022. V. 7. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>
25. *Sharan A., Sajjad M., Singh D.J. et al.* // *Phys. Rev. Materials.* 2022. V. 6. № 9. P. 094005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094005>
26. *Tarasov A.V., Makarova T.P., Estyunin D.A. et al.* // *Symmetry.* 2023. V. 15. № 2. P. 469. <https://doi.org/10.3390/sym15020469>
27. *Djeitedjeu H., Lopez J.S., Lu R. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 23. P. 9249. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>
28. *Levy I., Forrester C., Ding X. et al.* // *Scientific Reports.* 2023. V. 13. P. 7381. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34585-y>
29. *Moroz N.A., Lopez J.S., Djeitedjeu H. et al.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 23. P. 8570. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
30. *Levy I., Forrester C., Deng H. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 5. P. 3007. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01453>
31. *Liu Y., Kang Ch., Stavitski E. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. № 15. P. 155202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155202>
32. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
33. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 13. P. 1649. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
34. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Qasymov V.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 558. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040124> [Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасымов В.А. и др. // Журн.

- неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 519. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040127>
35. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imatliyeva S.Z. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. № 6. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
36. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121> [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1535. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110124>]
37. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Aliyeva Y.R. et al. // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. P. 466. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
38. Mammadov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1533. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100090> [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1457. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100093>]
39. Mammadov F.M., Niftiev N.N., Jafarov Ya.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1623. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600769> [Мамедов Ф.М., Нифтиев Н.Н., Джафаров Я.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1459. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100142>]
40. Pardo M.P., Flahaut J. // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. № 11. P. 1231. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90214-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90214-3)
41. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. // Исследования в области неорганической и физической химии. Баку: Элм, 1981. С. 53.
42. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.Р. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 382.
43. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. Ohio: ASM International. Materials Park, 1990. 3875 p.
44. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
45. Cannas M., Garbato L., Geddo Lehmann A. et al. // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 33. № 3. P. 417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(1998\)33:3<417::AID-CRAT417>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(1998)33:3<417::AID-CRAT417>3.0.CO;2-2)

REFINEMENT OF THE PHASE DIAGRAM OF THE MnSe–Ga₂Se₃ SYSTEM

F. M. Mammadov^{a,b*}, R. M. Agayeva^b, I. R. Amiraslanov^c, M. B. Babanly^a

^a Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, AZ-1143 Baku, Azerbaijan

^b Azerbaijan State Pedagogical University, AZ-1000, Baku, Azerbaijan

^c Institute of Physics, AZ-1143, Baku, Azerbaijan

*e-mail: faikmammadov@mail.ru

Phase equilibria in the MnSe–Ga₂Se₃ system were re-investigated by differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) methods and its phase diagram was constructed, which somewhat differs from that presented earlier in the literature. It was established that the system is characterized by the formation of an intermediate phase (γ) with a wide (47–61 mol % Ga₂Se₃) homogeneity region. Based on Ga₂Se₃, a wide (~30 mol %) areas of solid solutions was also found. It is shown that the γ -phase undergoes a polymorphic transformation $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ at 1183 – 1193 K for various compositions. The high-temperature γ' -phase has a minimum melting at 1205 K and 55 mol% Ga₂Se₃, and is in peritectic equilibria with solid solutions based on both initial binary compounds. Based on powder diffraction data, the tetragonal lattice parameters of the γ -phase with compositions of 50 and 60 mol % Ga₂Se₃ were determined. The previously indicated ternary compound of the Mn₂Ga₂Se₃ composition was not been confirmed. A comparative analysis of the obtained results with literature data was carried out.

Keywords: manganese–gallium selenides, phase diagram, solid solutions, homogeneity region, magnetic materials.

УДК 550.41+544.344.3+549.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕХОДА ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СКЛАДКИ В ПЕРИТЕКТИЧЕСКУЮ В СИСТЕМЕ Cu(Ni)–Fe–S МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

© 2024 г. Е. Ф. Синякова^а, *, И. Г. Васильева^б

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-т Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: efsin@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Выполнен теоретический анализ процесса квазиравновесной направленной кристаллизации трехкомпонентного расплава. Рассмотрено изменение состава фаз на каждом из участков образца и характер трансформации фазового состава для разных типов фазовых реакций. Показано, что при направленной кристаллизации возможен переход эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры. Проведена направленная кристаллизация расплава Fe 29.96, Cu 21.55, Ni 2.01, S 46.49 ат. %. Поскольку никель присутствует в слитке в виде примесей, растворенных в фазах системы Cu–Fe–S, при интерпретации данных можно рассматривать поведение расплава, относящегося к этой трехкомпонентной системе. В результате получен образец со сменой участков: однофазного из пирротинового твердого раствора $Fe_zS_{1\pm\delta}$, двухфазного из эвтектической смеси $Fe_zS_{1\pm\delta}$ и промежуточного твердого раствора $(Cu,Fe)_{1+x}S$ и однофазного из $(Cu,Fe)_{1+x}S$. При переходе от одной зоны к следующей средний состав твердой фазы изменяется скачкообразно, а составы расплава и твердых растворов, присутствующих в соседних зонах, изменяются непрерывно. Эти результаты соответствуют теоретическим представлениям.

Ключевые слова: трехкомпонентные системы, моновариантные равновесия, эвтектика, перитектика, топология фазовых диаграмм, направленная кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X24010098 EDN: ZZJBW

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем являются фундаментальной основой для поиска и синтеза новых химических веществ и полупроводниковых материалов, для разработки химико-технологических процессов в металлургии и химической технологии и решения других задач.

В настоящее время хорошо известны успехи в термодинамических расчетах локальных характеристик многомерных фазовых диаграмм с предполагаемой топологией и достаточным числом термодинамических параметров, в создании массивов данных о диаграммах в виде графиков их разрезов, а также в развитии математического и программного обеспечения для компьютерного моделирования фазовых диаграмм практически при любом объеме исходной информации, вплоть до идеальной термодинамически согласованной модели [1–8]. Большое внимание уделяется изучению диаграмм плавкости, когда жидкость находится в равновесии с твердыми фазами. В работах [9–16] был выполнен топологический анализ строения диаграмм плавкости мно-

гокомпонентных систем. Перспективы использования консервативной направленной кристаллизации для исследования фазовых диаграмм связаны в первую очередь с возможностью определять состав расплава и находящийся с ним в равновесии фаз в произвольный момент кристаллизации. Процесс протекает в квазиравновесном режиме, когда диффузионный перенос компонентов в твердом образце пренебрежимо мал, процессы диффузии и конвекции в расплаве обеспечивают его однородность, на фронте кристаллизации реализуются условия термодинамического равновесия.

Термодинамический анализ процесса квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентного расплава проведен в работах [16–18]. Он позволяет рассчитать распределение компонентов и фаз в направленно-закристаллизованном образце, если известны термодинамические свойства расплава и кристаллических фаз системы или положение конод на диаграмме плавкости. С другой стороны, результаты исследования фазового и химического состава образцов, полученных направленной

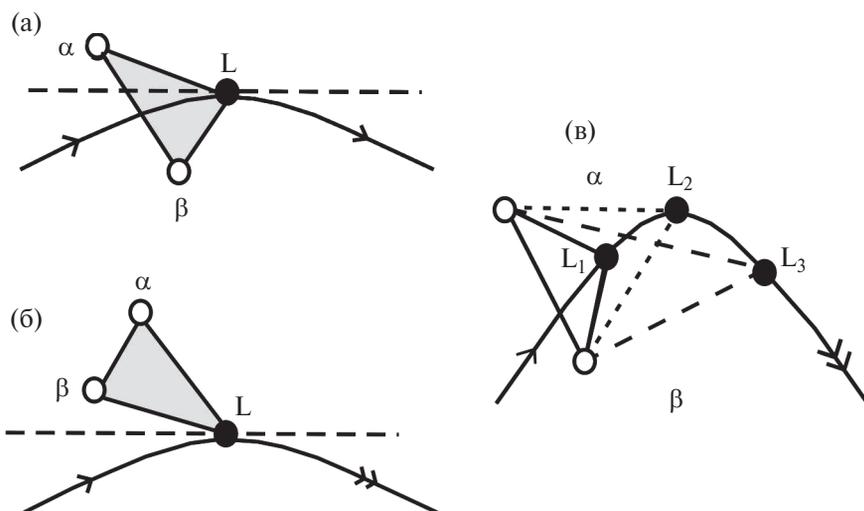


Рис. 1. Относительное расположение моновариантной линии и конодного треугольника при моновариантной эвтектической (а) и перитектической (б) реакциях, в – переход эвтектической реакции (состав расплава L_1) в перитектическую (L_3) через переходную точку (L_2). В равновесии с расплавом находятся фазы α и β постоянного состава. Стрелки показывают направление понижения температуры. Одинарными и двойными стрелками показаны эвтектические и перитектические складки.

кристаллизацией, можно использовать для построения диаграмм плавкости многокомпонентных систем [19–26].

Ниже представлено теоретическое описание перехода эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры в ходе исследования трехкомпонентной фазовой диаграммы методом направленной кристаллизации и его иллюстрация экспериментальным примером в системе $\text{Cu}(\text{Ni})\text{--Fe--S}$. Никель присутствовал в слитке в виде примеси, растворенной в основных сульфидных фазах, характерных для системы Cu--Fe--S . Обычно присутствие примесей в системе не влияет на поведение макрокомпонентов [27]. Поэтому при интерпретации данных мы рассматривали поведение расплава, принадлежащего трехкомпонентной системе $\text{Cu}(\text{Ni})\text{--Fe--S}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы разделена на области первичной кристаллизации компонентов и соединений. Соседние поля кристаллизации α - и β -фаз разделены моновариантной линией, описывающей множество составов жидкой фазы L , находящейся в равновесии с этими твердыми фазами при разных температурах. Если одна или две кристаллические фазы являются твердыми растворами, изменение состава таких фаз описывается линиями на поверхности солидуса. Изотермическое сечение диаграммы, пересекающее моновариантную линию, включает в себя конодный треугольник $L\alpha\beta$, вершины которого показывают

состав равновесных фаз. Понижение температуры образца, состав которого принадлежит этому треугольнику, приводит к уменьшению доли жидкой фазы и увеличению доли твердых фаз. Характер протекающей при этом фазовой реакции зависит от направления касательной к моновариантной линии на поверхности ликвидуса [28–30]. Если проекция касательной на плоскость составов проходит внутри конодного треугольника, то при охлаждении расплава одновременно кристаллизуются α - и β -фазы, т. е. реализуется моновариантная эвтектическая реакция $L = \alpha + \beta$ (рис. 1а)¹. Если проекция лежит вне конодного треугольника, то при охлаждении системы протекает перитектическая моновариантная реакция $L + \alpha = \beta$, при которой растворяется α -фаза и кристаллизуется β -фаза (рис. 1б). Возможен переход эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры (рис. 1в) или обратный переход перитектики в эвтектику [28–30]. Момент перехода отвечает переходной точке на моновариантной кривой, в которой проекция касательной к этой линии направлена вдоль одной из сторон конодного треугольника. В этой точке эвтектическая складка превращается в перитектическую.

Рассмотрим особенности обнаружения моновариантной кривой с переходной точкой и определения координат этой точки при помощи традиционных методов исследования тройных фазовых диаграмм – дифференциального термического анализа (ДТА) и изотермического отжига (ИО, опреде-

¹ Такую реакцию часто называют котектической [29].

ление фазового и химического состава закаленных образцов после длительного отжига при заданной температуре). Тип моновариантной линии и координаты принадлежащих ей точек можно определить построением политермического разреза методом ДТА. Для получения всей линии необходимо иметь серию разрезов и аппроксимировать полученные точки полиномом или другим подходящим аналитическим выражением. Точность определения координат переходной точки зависит как от набора экспериментальных точек с учетом погрешностей эксперимента, так и от выбранной математической модели. Таким образом, для решения поставленной задачи необходимо изучить поведение большого количества образцов. Необходимую для этого информацию получают обычно в процессе исследования фазовой диаграммы.

Данные для построения моновариантной линии с переходной точкой можно получить методом ИО. Исследование шлифов методами микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа позволяет идентифицировать первичные фазы, определить их состав при температуре отжига и построить конодный треугольник. Серия треугольников дает возможность построить моновариантную линию на поверхности ликвидуса, а для твердых растворов — соответствующие линии составов твердых фаз на поверхности солидуса. Возможность изучения трансформации конодных треугольников в системах с твердыми растворами является существенным преимуществом метода ИО. В этом случае появляется возможность планирования специальных экспериментов, позволяющих построить моновариантную линию в результате исследования небольшого количества образцов. Тем не менее обнаружение переходной точки и определение ее положения на поверхности ликвидуса остаются сложной задачей.

При использовании метода направленной кристаллизации для исследования диаграмм плавкости многокомпонентных систем необходимо закристаллизовать цилиндрический образец, определить изменение фазового состава слитка по его длине и построить кривые распределения компонентов вдоль образца. По этим данным с использованием уравнений материального баланса компонентов несложно рассчитать изменение состава расплава в процессе кристаллизации. Пусть состав образца L_0 находится в области первичной кристаллизации фазы α (рис. 2). Эта фаза выделяется на первом этапе направленной кристаллизации. Фигуративная точка, показывающая состав расплава, перемещается внутри области α до тех пор, пока в точке L^* не до-

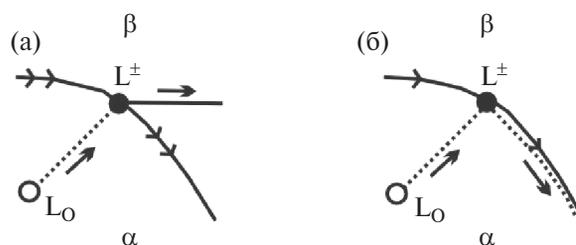


Рис. 2. Траектория состава расплава (пунктирная линия) при направленной кристаллизации образца L_0 при попадании на перитектическую (а) и эвтектическую (б) складку, разделяющие области первичной кристаллизации фаз α и β .

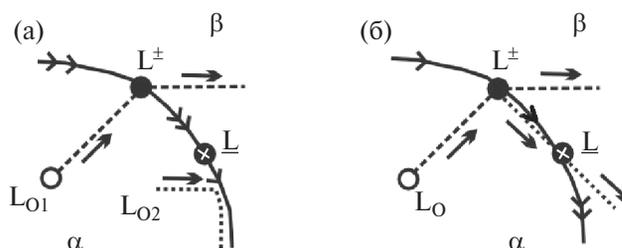


Рис. 3. Моновариантная линия с переходной точкой L на линии между областями первичной кристаллизации фаз α и β и траектории состава расплава при направленной кристаллизации; а — перитектическая складка переходит в эвтектическую, б — эвтектическая складка переходит в перитектическую.

стигнет границы, отделяющей ее от области кристаллизации фазы β . Если граница является перитектической складкой, траектория состава расплава претерпевает излом и переходит в область β (рис. 2а). При попадании траектории на эвтектическую складку она также претерпевает излом и далее перемещается вдоль этой складки (рис. 2б) [31].

Пусть на моновариантной линии присутствует переходная точка L^* , в которой перитектическая складка сменяется эвтектической (рис. 3а). Если исходный состав образца L_{01} выбран таким образом, что траектория расплава попадает на перитектическую складку, она переходит из области α в область β на поверхности ликвидуса. При кристаллизации образца L_{02} траектория попадает на эвтектическую складку и далее идет вдоль нее. В этом случае направленная кристаллизация позволяет установить наличие переходной точки, но не дает возможности определить ее координаты. Пусть на моновариантной линии эвтектическая складка переходит в перитектическую и траектория расплава из области α попадает на эвтектический участок (рис. 3б). В этом случае траектория идет вдоль эвтектической складки, а в переходной точке она покидает складку и переходит в область β -фазы. В начальный период направленной кристаллизации из расплава выделяется

α -фаза, затем кристаллизуется эвтектическая смесь $\alpha + \beta$, а после переходной точки кристаллизуется β -фаза. Следовательно, если цилиндрический слиток состоит из последовательности участков типа $\alpha/\alpha + \beta/\beta$, это свидетельствует о наличии переходной точки. Ее положение в образце можно определить из анализа его фазового состава. Часто граница между участками слитка с разным фазовым составом определяется визуально. Эту границу можно также определить из кривых распределения компонентов в образце, так как состав слитка изменяется скачкообразно при переходе от одного участка к другому. Из этих кривых несложно рассчитать составы фаз, находящиеся в равновесии в переходной точке.

В настоящей работе с использованием метода ДТА был проведен эксперимент по направленной кристаллизации расплава состава Fe 29.96, Cu 21.55, Ni 2.01, S 46.49 ат. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образца и условия синтеза. Исходный образец готовили из Cu, Fe, Ni (99.99%) и серы (99.9999%), дополнительно очищенной вакуумной перегонкой. Методика синтеза и направленной кристаллизации сульфидных образцов подробно изложена нами в работе [32]. Направленную кристаллизацию предварительно синтезированного из расплава образца весом >10 г осуществляли методом Бриджмена—Стокбаргера, опуская ампулу с однородным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью 2.3×10^{-8} м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале кристаллизации этого образца составляла 967°C . После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Термический анализ. Температуру ликвидуса образцов определяли по данным ДТА на установке, описанной в [33]. Для проведения термического анализа образцы заданного состава массой ~ 0.2 г были специально синтезированы из элементов в термоаналитических ячейках в виде эвакуированных кварцевых ампул с вогнутым дном. Температуры плавления образцов были определены методом безэталонного термического анализа при нагревании со скоростью 15 град/мин и при охлаждении со скоростью ~ 30 град/мин. Тестирование термопары проводили по температурам плавления золота и фазового перехода сульфата K_2SO_4 . Погрешность регистрации температуры плавления образцов $\pm 5^\circ\text{C}$.

Методы исследования закристаллизованных образцов. Полученный слиток длиной ~ 80 мм и диаметром

~ 7 мм разрезали на 28 частей сечениями, перпендикулярными продольной оси. Часть фрагментов использовали для приготовления аншлифов, которые исследовали методами микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа. Микрофотографии аншлифов получены на оптическом микроскопе Olympus BX51 и сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL JXA-8100.

Микрорентгеноспектральный анализ фаз выполнен в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на микроанализаторе JXA-8100 Electron Probe Microanalyzer (Япония) по методике, описанной в [34]. В качестве эталонов применяли FeS, CuFeS_2 , Cu и FeNiCo. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, времени счета 10 с. Минимальный уровень определения содержания элементов составлял (мас. %) для Fe – 0.03, Cu, Ni – 0.04, S – 0.01. Для определения состава гомогенных фаз использовали зонд с минимальным диаметром пятна > 3 мкм. Контроль материального баланса данных химического анализа выполняли с точностью 2%. Максимальные стандартные отклонения для компонентов составляли 0.3 ат. %.

Слиток был образован сульфидными твердыми растворами, которые при дальнейшем охлаждении распались на смесь фаз. Средний состав смесей мелкодисперсных фаз определяли с помощью расфокусированного зонда диаметром 10–50 мкм, выполняя по 5–10 анализов в различных участках изучаемого сечения. Однако второй участок слитка представлял собой крупнозернистую эвтектическую структуру. Поэтому для определения среднего состава эвтектических сплавов использовали химический анализ. Металлы определяли после разложения пробы царской водкой с бромом, затем растворы анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer 403 (плазменный вариант). Содержание серы определяли классическим методом спекания пробы с окисью цинка и содой в соотношении 4:1. Точность определения металлов составляла ± 10 отн. %, серы – ± 0.2 – 0.5 абс. %.

Обработка кривых распределения. Направленную кристаллизацию проводили в консервативной системе, в которой отсутствовали источники или стоки компонентов. Поэтому состав расплава в произвольный момент кристаллизации рассчитывали по уравнению материального баланса компонентов с использованием данных о среднем химическом составе первичных фаз, кристаллизовавшихся из расплава [18]:

Таблица 1. Состав сульфидного расплава и кристаллических фаз в направленно-закристаллизованном образце, ат. %

<i>g</i>	Состав расплава			Состав <i>Poss</i>			Состав <i>Iss</i>		
	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu
0.02	30.28	47.35	22.37	44.91	52.06	3.03			
0.06	29.68	47.15	23.17	44.60	51.93	3.46			
0.16	27.86	46.80	25.35	44.52	51.30	4.18	33.13	49.01	17.86
0.28	25.88	46.38	27.74	44.13	51.13	4.74	32.77	48.39	18.84
0.37	25.25	46.42	28.33	44.02	50.94	5.04	30.76	47.26	21.98
0.42	24.88	46.37	28.74				29.49	46.96	23.54
0.47	24.38	46.47	29.15				30.26	45.36	24.39
0.57	23.78	46.61	29.61				25.67	45.41	28.93
0.65	22.90	47.14	29.97				27.65	44.29	28.06

$$c_i^L = \frac{c_{i0} - \int_0^g c_i^S dg}{1 - g},$$

где *g* — мольная доля закристаллизовавшегося расплава (*g*=0 отвечает полностью расплавленному образцу), *c*_{*i0*} — концентрация *i*-го компонента в исходном слитке, *c*_{*i*}^{*S*} — средняя концентрация *i*-го компонента в слое слитка толщиной *dg*, примыкающем

к фронту кристаллизации, *c*_{*i*}^{*L*} — средняя концентрация *i*-го компонента в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопическое исследование слитка

Слиток был плотным, а его конечная часть (>5%) — пористой. Он включал три первичные зоны, содержащие фазы, кристаллизовавшиеся из расплава (табл. 1, рис. 4а).

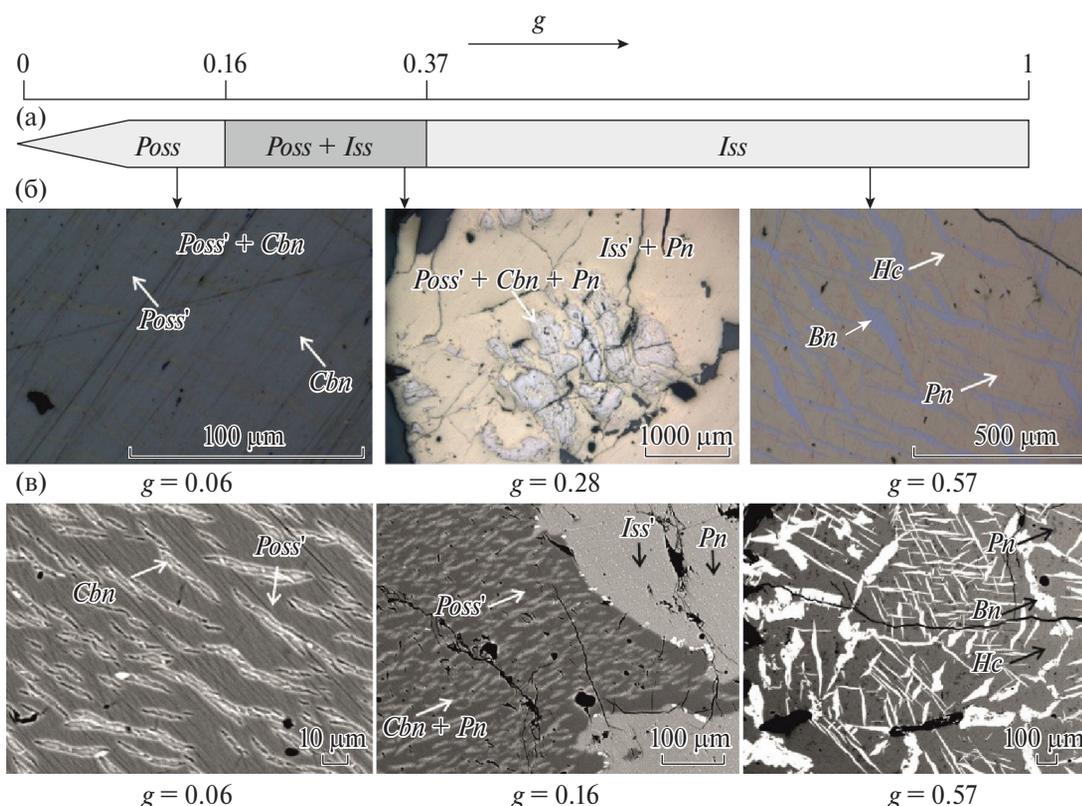


Рис. 4. Схема первичной зональности образца (а) и его микроструктура в отраженном свете (б) и отраженных электронах (в). Фазы, образовавшиеся из расплава: *Poss* — пирротиновый твердый раствор Fe_xS_{1+x} , *Iss* — промежуточный твердый раствор $(Cu, Fe)_{1+x}S$. Фазы, образовавшиеся при субсолидусных реакциях: *Poss'* — низкотемпературный пирротиновый твердый раствор, *Iss'* — низкотемпературный промежуточный твердый раствор, *Cbn* — кубанит $CuFe_2S_3$, *Pn* — пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$, *Bn* — борнит Cu_5FeS_4 , *He* — хейкокит $Fe_5Cu_4S_8$. Черное — трещины в образце.

Первая зона ($0 \leq g \leq \sim 0.16$) состояла из первичного пирротинового твердого раствора (*Poss*). В работах по исследованию системы Cu–Fe–S эту фазу обычно именуют пирротинный твердый раствор, а в системах Fe–Ni–S и Cu–Fe–Ni–S называют моносulfидным твердым раствором. В дальнейшем мы будем пользоваться первым наименованием.

Микроструктура образца в первой зоне образована из продуктов распада этого раствора (рис. 4б, 4в, $g = 0.06$). В матрице низкотемпературного пирротинового твердого раствора *Poss'* состава $\text{Fe}_{46.0}\text{Ni}_{2.6}\text{Cu}_{0.3}\text{S}_{51.0}$ присутствуют пластинчатые включения кубанита состава $\text{Cu}_{15.2}\text{Fe}_{34.0}\text{Ni}_{0.7}\text{S}_{50.1}$ (*Cbn*) с примесью Ni. Эти включения, по нашему мнению, образовались в результате частичного распада *Poss* из-за уменьшения растворимости в нем меди при понижении температуры.

Вторая зона слитка ($\sim 0.16 \leq g \leq \sim 0.37$) представляла собой структуру распада котектического сплава *Poss + Iss* (рис. 4б, $g = 0.28$; 4в, $g = 0.16$), в котором доля *Poss* уменьшалась по мере кристаллизации. Крупнозернистый пирротин *Poss'* имел средний состав $\text{Fe}_{46.5}\text{Ni}_{2.0}\text{Cu}_{0.7}\text{S}_{50.8}$, который слабо изменялся по длине этой части слитка. В нем обнаружены мелкие включения *Cbn* и богатого железом пентландита состава $\text{Fe}_{31.0}\text{Ni}_{19.5}\text{Cu}_{2.5}\text{S}_{47.0}$ (*Pn*). *Cbn* и *Pn* образовались при уменьшении растворимости меди и никеля, соответственно в *Poss'* при понижении температуры. Крупнозернистый низкотемпературный промежуточный твердый раствор *Iss'* среднего состава $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{17.7}\text{S}_{49.0}$ содержал мелкодисперсные включения *Pn*. В конце этого участка вместо пирротина появляются крупные зерна троилита с примесью меди и никеля $\text{Fe}_{47.0}\text{Cu}_{1.9}\text{Ni}_{1.4}\text{S}_{49.7}$ и *Iss* хейкокитового состава (*Hc* – $\text{Fe}_{30.6}\text{Cu}_{21.3}\text{S}_{47.7}$). В результате твердофазного распада в троилите обнаружены мелкие включения хейкокита, а в *Iss* – включения богатого Fe пентландита и борнита (*Bn*).

Третья зона слитка ($\sim 0.37 \leq g \leq 1.0$) образована продуктами распада промежуточного твердого раствора. Она состоит из матрицы хейкокита *Hc* с включениями борнита *Bn* и богатого Fe *Pn* (рис. 4б, 4в, $g = 0.57$).

Кривые распределения компонентов

Кривые распределения Fe, Cu и S в направленно-закристаллизованном слитке, построенные по данным табл. 1 до $g = 0.65$, отражают процесс кристаллизации сульфидного расплава (рис. 5).

Из этих данных следует, что в начале кристаллизации расплава при температуре 976°C выделяется *Poss*, содержащий до ~3.5 ат. % Cu, т. е. протекает

фазовая реакция $L \rightarrow Poss$. При достижении расплава состава (в ат. %) Fe 27.9, Cu 25.3, S 46.8 из него кристаллизуется котектика по реакции $L \rightarrow Poss + Iss$. По данным ДТА, температура этой реакции составляет 938 °C. Из расплава состава Fe 24.9, Cu 28.7, S 46.4 начинает образовываться богатый медью промежуточный твердый раствор *Iss* по реакции перитектического типа $L + Poss \rightarrow Iss$. В процессе кристаллизации твердых фаз расплав обогащается Cu и обедняется Fe, а содержание в нем серы меняется незначительно (табл. 1, рис. 5).

В работе [35] показано, что поверхность ликвидуса в средней части фазовой диаграммы системы Cu–Fe–S состоит из полей первичной кристалли-

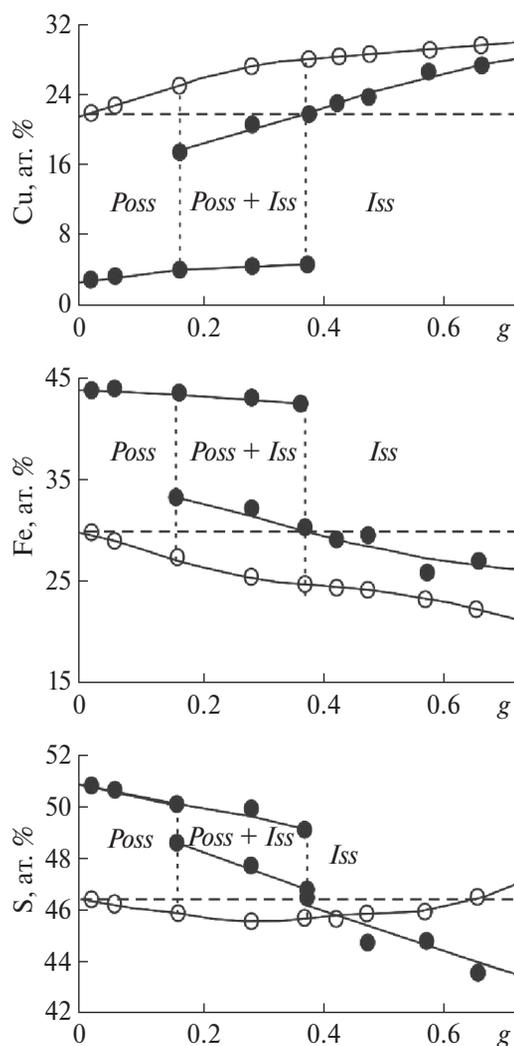


Рис. 5. Изменение концентрации меди, железа и серы в сульфидном расплаве (L) и твердых фазах (*Poss*, *Iss*) в трех зонах образца до $g = 0.65$. Открытыми кружками показаны средние концентрации компонентов в расплаве, закрытыми – в твердых фазах. Штриховой горизонтальной линией показана концентрация компонента в исходном расплаве, штриховые вертикальные линии разделяют зоны *Poss* || *Poss + Iss* || *Iss*.

зации пирротинового твердого раствора (*Poss*), дигенит-борнитового твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ (*Bnss*) и промежуточного твердого раствора $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ (*Iss*). На поверхности ликвидуса присутствуют тройная эвтектика $Poss + Bnss + Iss$, а также квазибинарные эвтектики ($Poss + Bnss$), ($Poss + Iss$) и ($Iss + Bnss$). На фрагменте поверхности ликвидуса, построенном в работе [36], присутствуют те же поля первичной кристаллизации. Одна из инвариантных точек соответствует реакции $L + Bnss + Poss = Iss$, квазибинарная эвтектика лежит на моновариантной линии $L + Bnss + Poss$. В работе [37] на основании данных [36] и литературной информации о строении бинарных ограничивающих систем построена топологическая модель фазовой диаграммы системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$. В частности, перечислены варианты образования *Iss* при понижении температуры: 1) конгруэнтная кристаллизация сульфидного расплава ($L = Iss$), 2) квазибинарная перитектическая реакция ($L + Bnss = Iss$ или $L + Poss = Iss$), 3) взаимодействие расплава с двумя твердыми фазами ($L + Bnss + Poss = Iss$). Полученные нами результаты показали возможность образования *Iss* по эвтектической ($L = Poss + Iss$) и перитектической ($L + Poss = Iss$) реакциям. На разрезе вдоль пути кристаллизации при понижении температуры должны присутствовать участки линии ликвидуса, соответствующие последовательной кристаллизации фазы *Poss*, котектики ($Poss + Iss$) и фазы *Iss*. Следует отметить, что полученные результаты согласуются с данными работ [35] и [37, вариант 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбранный состав расплава принадлежит области первичной кристаллизации пирротинового твердого раствора *Poss* на фазовой диаграмме системы $\text{Cu}(\text{Ni})-\text{Fe}-\text{S}$. Результаты исследования этого образца показали, что при направленной кристаллизации расплава вначале образуется однофазная зона из *Poss*, затем кристаллизуется двухфазная котектика из *Poss* и промежуточного твердого раствора *Iss*, далее выделяется *Iss*.

При переходе к следующей зоне средний состав твердой фазы изменяется скачкообразно, а составы расплава и твердых растворов, присутствующих в соседних зонах, изменяются непрерывно. Результаты эксперимента соответствуют развитым выше теоретическим представлениям, согласно которым при направленной кристаллизации возможны случаи перехода эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы глубоко благодарны безвременно ушедшему из жизни Косякову Виктору Ивановичу за бесценный вклад в развитие теории замечательных элементов сложных систем и возможность экспериментальной поддержки этой теории.

Авторы также выражают благодарность аналитику ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН Е.Н. Нигматулиной за помощь в проведении микроанализа фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400237-8 и государственному заданию ИНХ СО РАН № 122041400031-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1545.
2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 510. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 550. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040103>
3. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / Отв. ред. Кузнецов Ф.А. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
4. Простакова В.А., Ломако М.О., Восков А.Л. и др. // Вестник МГУ. Сер. Хим. 2010. Т. 2. № 51. С. 81.
5. Восков А.Л., Коваленко Н.А., Куценко И.Б., Успенская И.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1445.
6. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / Отв. ред. Мохосоев М.В. М.: Наука, 1987. 150 с.
7. Воробьева В.П., Луцык В.И., Парфенова М.Д. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 77. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600852>
8. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 5. С. 861.
9. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 577.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 314. [Kosyakov V.I., Shestakov V.A. // Rus. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. No. 3. P. 795. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17060125>]
11. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1652.

12. Косяков В.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1283.
13. Шестаков В.А., Косяков В.И., Грачев Е.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 807.
14. Шестаков В.А., Косяков В.И. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 377.
15. Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 492.
16. Косяков В.И., Буждан Я.М., Шестаков В.А. Сб. Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1991. С. 130.
17. Косяков В.И. // Сибирский хим. журнал. 1993. Вып. 3. С. 56.
18. Косяков В.И. // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 9. С. 66.
19. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1170.
20. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 830.
21. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 738.
22. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 1. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>
23. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. № 3. P. 1085.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
24. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 129. № 2. P. 623.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
25. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Кох К.А., Наумов Е.А. // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 11. С. 1577.
26. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F., Kokh K.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. № 6. P. 3377.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08701-y>
27. Рябчиков И.Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М.: Наука, 1965. 120 с.
28. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1978. 504 с.
29. Элере Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975. 300 с.
30. Петров Д.А. Тройные системы. М.: Наука, 1953. 128 с.
31. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 9. С. 1126.
32. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Геохимия. 2005. № 4. С. 415.
33. Алабужев Б.А. // Экспериментальные исследования по минералогии (1968–1969 гг.). Новосибирск: Изд-во Ин-та геологии и геофизики, 1969. С. 168.
34. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 8. С. 1473.
35. Schlegel H., Sehüller A. // Z. Metallkd. 1952. Bd. 43. № 12. P. 421.
36. Greig J.W., Jensen E., Merwin H.E. // Carnegie Inst. Wash. Year Book. 1955. V. 54. P. 129.
37. Косяков В.И. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 1020.

DETERMINATION OF THE TRANSITION OF EUTECTIC TO PERITECTIC FOLDING IN THE Cu(Ni)–Fe–S SYSTEM BY THE METHOD OF DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION OF THE MELT

E. F. Sinyakova^{a,*}, I. G. Vasilieva^b

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, e-mail: efsin@igm.nsc.ru*

^b*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, e-mail: kamarz@niic.nsc.ru*

*e-mail: efsin@igm.nsc.ru

Theoretical analysis of the process of quasi-equilibrium directed crystallization of a three-component melt is carried out in this paper. The change in the composition of phases at each of the sample sites and the phase composition transformation for different types of phase reactions are considered. It is shown that at directional crystallization there are possible cases of transition of eutectic reaction to peritectic reaction at lowering of temperature. The directional crystallization of Fe 29.96, Cu 21.55, Ni 2.01, S 46.49 at. % melt was carried out. Since nickel was present in the ingot in the form of impurities dissolved in the phases of the Cu-Fe-S system, it is possible to consider the behavior of the melt belonging to this three-component system when interpreting the data. As a result of which a sample with three zones has been obtained: single-phase from Fe_zS_{1±δ} (Poss), two-phase from eutectic mixture of Poss and (Cu,Fe)_{1+x}S (Iss) and single-phase from Iss. During the transition from one zone to the next, the average composition of the solid phase changes discontinuously, while the compositions of the melt and solid solutions present in neighbouring zones change continuously. These results are consistent with theoretical representations.

Keywords: three-component systems, monovariant equilibria, eutectics, peritectics, phase diagram topology, directional crystallisation

УДК 544.016.2

ДРЕВО ФАЗ, АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Ca, Ba|F, Cl

© 2024 г. Т. Д. Славнов^а, Е. М. Егорова^{а, *}, И. К. Гаркушин^а,
А. В. Бурчаков^а, М. А. Демина^а

^а Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Проанализированы кристаллизующиеся фазы в трехкомпонентной взаимной системе Ca, Ba|F, Cl, описано химическое взаимодействие реакций ионного обмена и комплексобразования. Проведено разбиение системы на симплексы с использованием теории графов. Построено древо фаз системы, на основании которого осуществлен прогноз фаз, которые будут кристаллизоваться в стабильных элементах. Построена 3D-модель фазового комплекса системы Ca, Ba|F, Cl в программе КОМПАС 3D v21. На стабильной диагонали CaF₂–BaCl₂ подтверждено наличие квазибинарной эвтектики и кристаллизующихся фаз CaF₂ и BaCl₂ методами термогравиметрии и РФА.

Ключевые слова: взаимная система, эвтектика, ликвидус, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, реакция ионного обмена

DOI: 10.31857/S0044457X24010107 EDN: ZZGQKL

ВВЕДЕНИЕ

Исследование фазовых диаграмм неорганических солевых систем представляет интерес в связи с их широким применением. Варьирование катионного и анионного состава солей позволяет получать материалы разнообразного функционального назначения: солнечные батареи, люминофоры, электролиты и др. [1–7]. Солевые эвтектические смеси используют в качестве теплоаккумулирующих материалов [8]. Исследование взаимных солей, характеризующихся реакциями ионного обмена, представляет ценность для развития теории физико-химического анализа [9–12].

Трехкомпонентная взаимная система из фторидов и хлоридов кальция и бария представляет собой сложный объект исследования, двухкомпонентные ограничивающие системы которой характеризуются разными типами фазовых диаграмм. На рис. 1 изображена развертка T – x – y -диаграммы трехкомпонентной взаимной системы Ca, Ba|F, Cl, с боковыми сторонами которой соседствуют T – x -диаграммы двойных ограничивающих систем. В системе CaF₂–CaCl₂ образуется соединение CaFCl инконгруэнтного плавления, перитектика и эвтектика [13, 14] (рис. 1). Система CaCl₂–BaCl₂ имеет аналогичный вид фазовой диаграммы с инконгруэнтным соединением CaBaCl₄ [15]. В системе BaF₂–BaCl₂ присутствует

соединение BaFCl с конгруэнтным типом плавления и две эвтектики [13], а система CaF₂–BaF₂ характеризуется наличием ограниченного ряда твердых растворов с минимумом и перитектическим равновесием [17, 18] (рис. 1). Таким образом, ограничивающие двухкомпонентные системы представлены тремя разными типами диаграмм плавкости, что делает объект исследования Ca, Ba|F, Cl интересной моделью для изучения фазовых равновесий и химического взаимодействия между компонентами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 2 представлена проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Ca, Ba|F, Cl. Все данные по двухкомпонентным системам, а также по трехкомпонентным невариантным составам проанализированы в процессе работы со справочной литературой [15–17]. Наличие двойных соединений на сторонах добавляет секущие и разбивает ее на несколько треугольников. Разбиение на стабильные симплексы проведено с помощью теории графов [19]. Получена матрица смежности для вершин системы Ca, Ba|F, Cl (табл. S1).

Из матрицы смежности получено логическое выражение, решением которого выявлен набор несвязанных графов. Путем выписывания недостающих вершин получен набор стабильных симплексов:

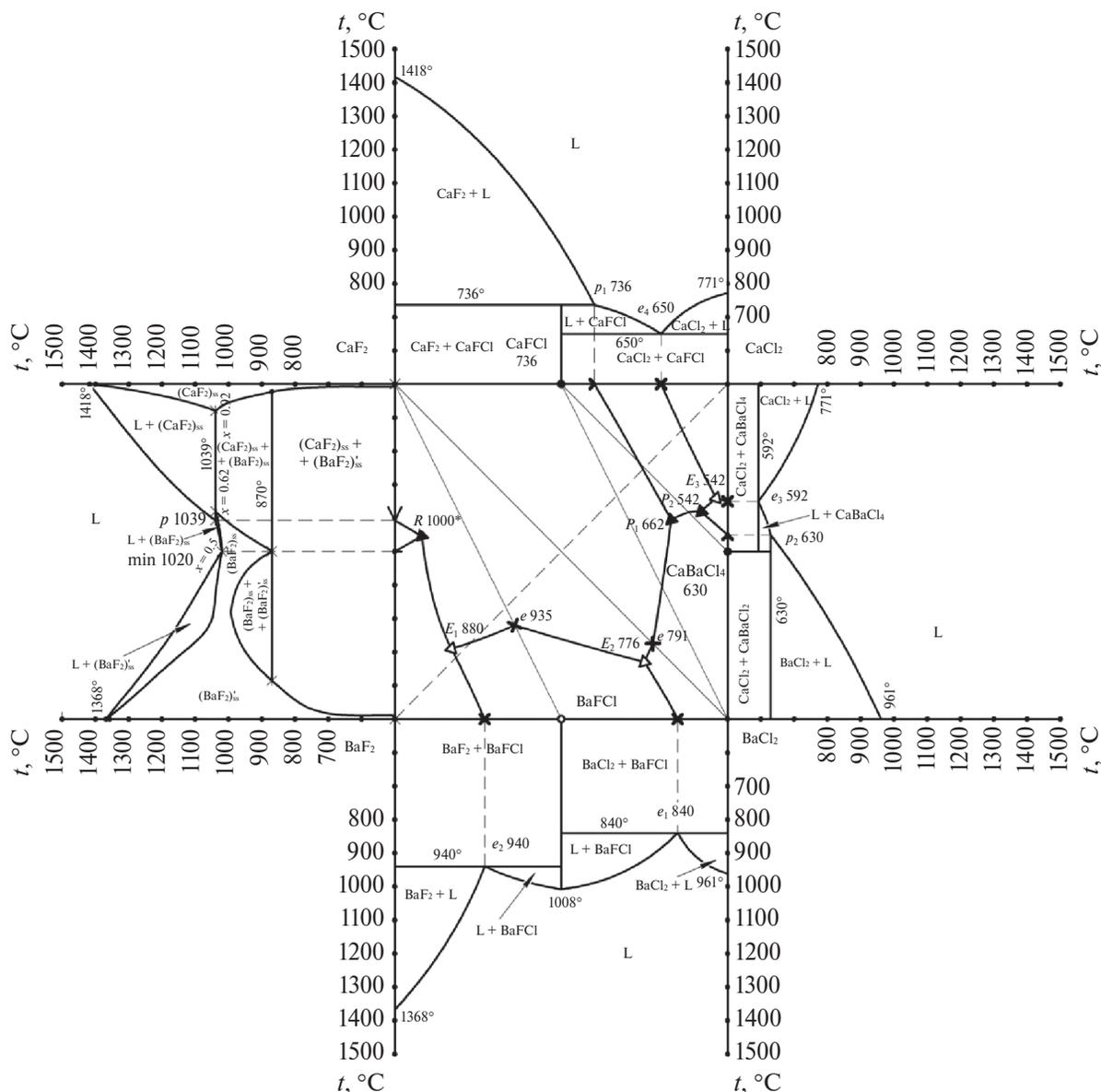
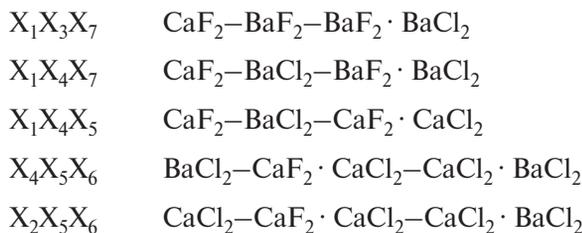


Рис. 1. Развертка T - x - y -диаграммы трехкомпонентной взаимной системы $\text{Ca, Ba}||\text{F, Cl}$ и T - x -диаграммы двойных ограничивающих систем. * — прогнозируемая величина.



На рис. S1 представлено древо фаз системы $\text{Ca, Ba}||\text{F, Cl}$, состоящее из пяти стабильных треугольников, связанных между собой четырьмя стабильными секущими. Древо фаз является основой для прогноза кристаллизующихся фаз, однако необходимо учитывать характер взаимодействия между компонентами, например образование конгруэнтных

или инконгруэнтных соединений, областей ограниченных твердых растворов внедрения.

Во взаимной системе $\text{Ca, Ba}||\text{F, Cl}$, кроме образования соединений на двойных сторонах (BaFCl конгруэнтного плавления и CaBaCl_4 инконгруэнтного плавления, CaFCl), протекают двенадцать реакций ионного обмена в точках конверсии (обозначены на рис. S2). Реакции и рассчитанные для них энтальпии и энергии Гиббса при стандартных условиях приведены в приложении.

Продукты реакций на рис. S2 соединены сплошными линиями, а исходные вещества — штриховыми. Таким образом, продукты реакций являются вершинами стабильных элементов древа фаз

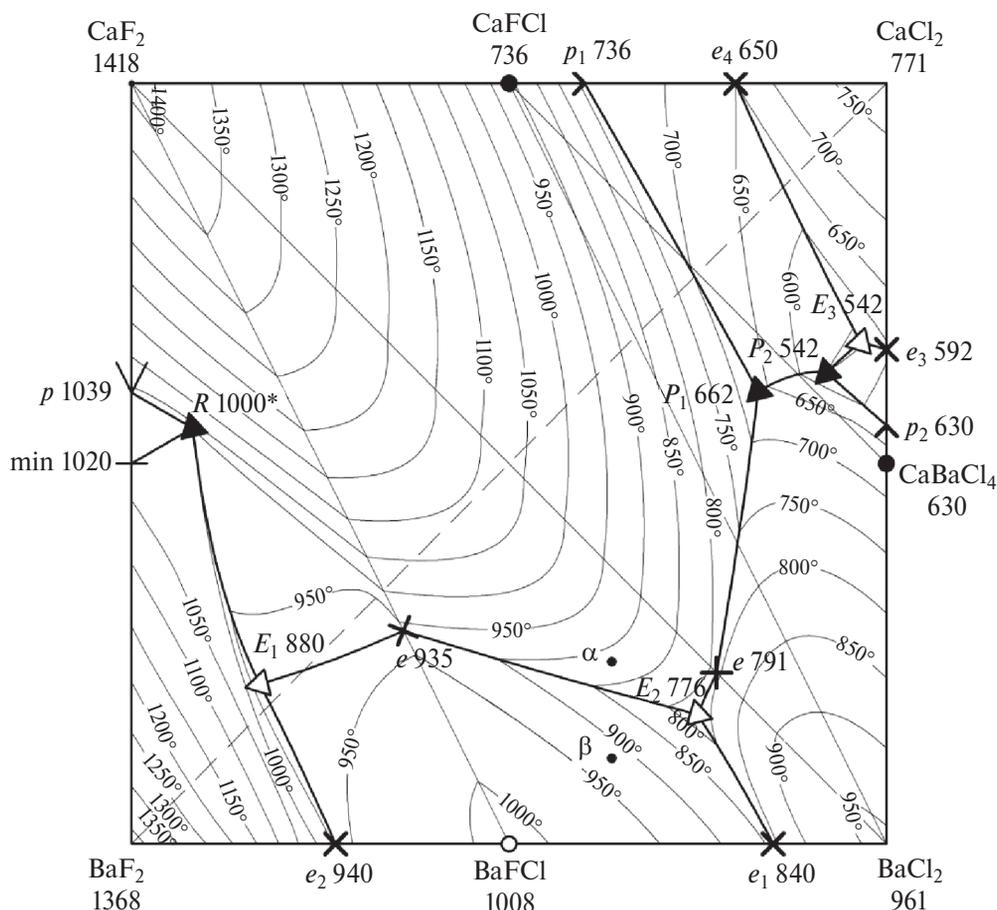


Рис. 2. Проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Ca, Ba||F, Cl. * — прогнозируемая величина.

Таблица 1. Сравнение теоретически спрогнозированных и экспериментальных значений фазовых превращений

Точка	Температуры фазовых переходов, °C		ΔT , K	δ , %	Фазовая реакция
	теоретические	экспериментальные			
α	902	894	8	0.7	L = CaF ₂
	835	790	45	4.2	L = CaF ₂ + BaFCl
	776	776	0	0	L = CaF ₂ + BaFCl + BaCl ₂
β	948	952	4	0.3	L = BaFCl
	808	791	17	1.6	L = BaFCl + CaF ₂
	776	776	0	0	L = CaF ₂ + BaFCl + BaCl ₂

(рис. S1) и, соответственно, будут кристаллизоваться из расплава.

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ

На основании экспериментальных данных о температурах плавления индивидуальных веществ, составе и температуре плавления двойных и тройных неинвариантных точек в тройной взаимной системе Ca, Ba||F, Cl построена 3D-модель фазового ком-

плекса в программе КОМПАС 3D v21 [20, 21] в координатах состав–температура фазового превращения (рис. 3). В основании модели лежит квадрат составов в экв. %, по вертикальной оси откладывается температура в диапазоне 500–1500°C [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования образцов проводили на дериватографе MOM Q-1500 в режиме контролируемой скорости нагрева 20 град/мин от 25

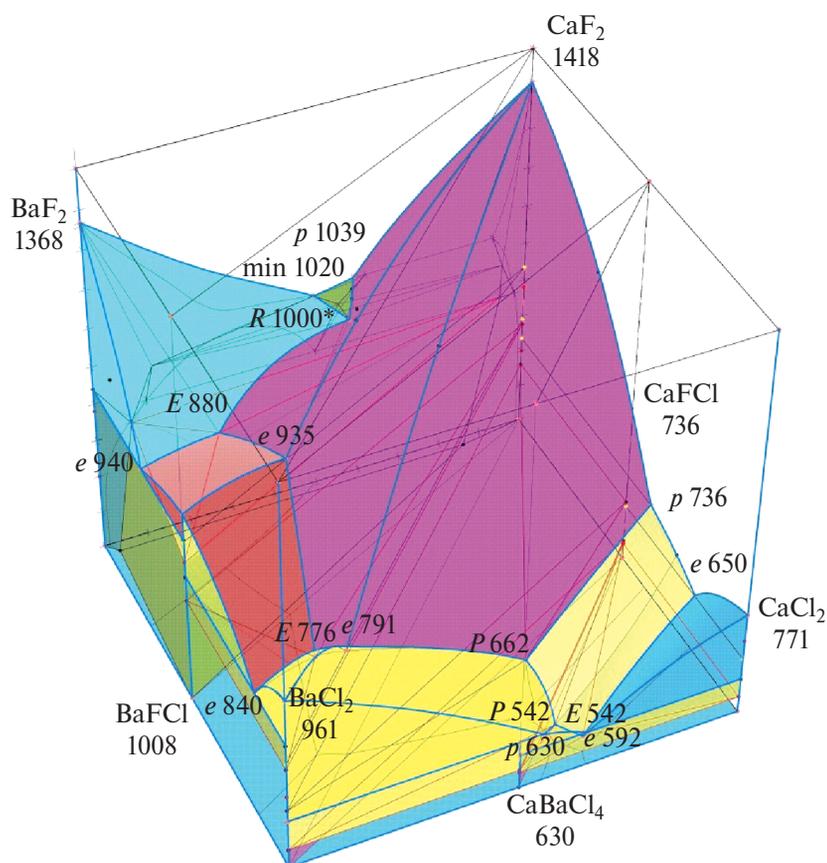


Рис. 3. 3D-модель фазового комплекса системы Ca, Ba | F, Cl. * — прогнозируемая величина.

до 1100°C в платиновых тиглях для дериватографа с нижним подводом термопар. Масса навесок составляла 1 г. Все составы — эквивалентные доли, выраженные в процентах [23–26]. Квалификация исходных реактивов: CaF₂ — “ос. ч.”, BaF₂, BaCl₂ — “х. ч.”, индифферентное вещество — свежeproкаленный оксид алюминия “ч. д. а.”. Температуры плавления веществ соответствуют справочным данным [27]. Рентгенофазовый анализ (РФА) составов проводили на дифрактометре Arl X’tra. Съемку дифрактограмм осуществляли в CuK_α-излучении с никелевым β-фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании 3D-модели пересечением горизонтальной плоскости с поверхностью ликвидуса получены изотермы поверхности ликвидуса системы с шагом 50°C (рис. 2). Как видно на рис. 2, наибольшее поле кристаллизации принадлежит фториду кальция. Из-за наличия минимума min 1020 и перитектики *p* 1039 на стороне CaF₂–BaF₂ на поверхности ликвидуса в симплексе CaF₂–BaF₂–BaFCl прогнозируется точка выклинивания *R* 1000*: $L + (\text{BaF}_2)_{\text{ss}} \rightleftharpoons (\text{CaF}_2)_{\text{ss}} + (\text{BaF}_2)'_{\text{ss}}$, где (BaF₂)_{ss} и (BaF₂)’_{ss} — фазы

ограниченных твердых растворов на основе BaF₂, (CaF₂)_{ss} — на основе CaF₂ (рис. 4), *t* = 1000 и 900°C. Здесь и далее ss (solid solution) — обозначение твердого раствора. По частоте расположения изотерм можно судить о степени искривления поверхности ликвидуса.

Пересечением горизонтальной плоскости с заданной аппликатой с поверхностями модели получены сечения модели фазового комплекса при 1200, 1000, 900 и 700°C (рис. 4), а также при температурах 800, 750, 650 и 600°C (рис. 5). С понижением температуры уменьшается область жидкости и увеличиваются двухфазные и трехфазные области. Политермические разрезы нестабильной диагонали BaF₂–CaCl₂ и секущей CaBaCl₄–CaFCl получены из модели (рис. 6, 7) путем выявления линий пересечения вертикальной плоскости с поверхностями фигуры. Область (BaF₂)_{ss} представляет собой ОРТ на основе BaF₂. В разрезе фиксируются направления $\bar{E}_1 880$ из вершины BaFCl, $\bar{E}_2 776$ и $\bar{P}_1 662$ из вершины CaF₂, $\bar{E}_3 542$ и $\bar{P}_2 542$ из вершины CaFCl на инвариантные точки: тройные эвтектики *E*₁ 880, *E*₂ 776 и *E*₃ 542; тройные перитектики *P*₁ 662 и *P*₂ 542.

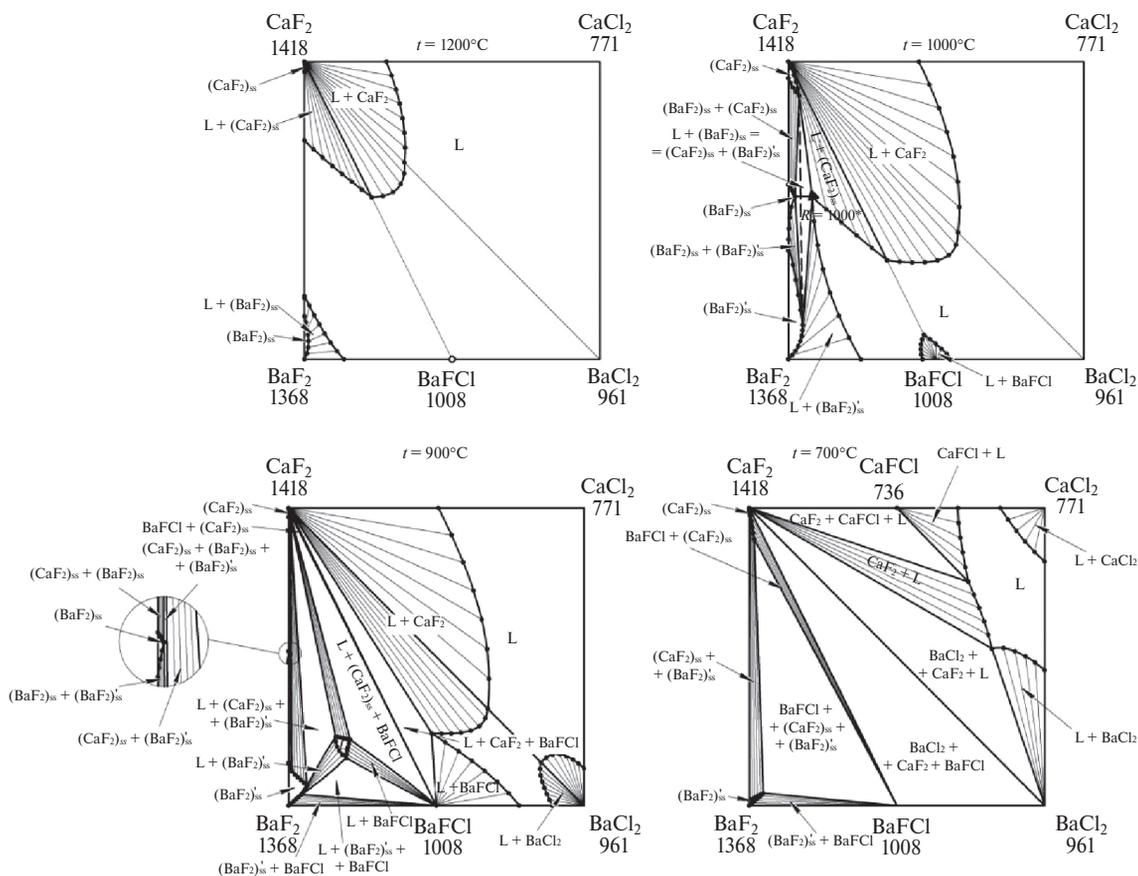


Рис. 4. Изотермические сечения системы Ca, Ba||F, Cl при 1200, 1000, 900 и 700 °С, полученные из модели.

Для составов α (CaF_2 — 25%, BaF_2 — 15%, BaCl_2 — 60%) и β (CaF_2 — 10%, BaF_2 — 30%, BaCl_2 — 60%) (фигуративные точки нанесены на рис. 2) осуществлен прогноз температур фазовых превращений при кристаллизации. Также для фигуративных точек α и β сняты кривые Т, ДТА и ТГ (рис. 6, 7). В табл. 1 представлены теоретические и экспериментальные значения данных температур, а также схемы реакций фазовых превращений. Относительные отклонения теоретических (спрогнозированных с помощью 3D-модели) и экспериментальных температур рассчитаны по формуле:

$$\delta_i = \frac{\Delta t_i}{t_i^{\text{эксп}} + 273} \times 100\%$$

где δ_i — относительное отклонение экспериментального и теоретического значений температур для i -го эффекта; $t_i^{\text{эксп}}$ — экспериментальное значение температуры в i -м эффекте; $\Delta t_i = |t_i^{\text{эксп}} - t_i^{\text{теор}}|$ — абсолютное отклонение экспериментального и теоретического $t_i^{\text{теор}}$ значений температуры для i -го эффекта.

Значения δ в табл. 1 указывают на хорошую сходимость результатов и адекватность прогнозирования

температур фазовых превращений в трехкомпонентных взаимных системах при помощи 3D-модели фазовой диаграммы.

С целью подтверждения реакции в точке конверсии K (рис. S2) и стабильности пары солей выполнен термический анализ образца состава 22.5% CaF_2 и 77.5% BaCl_2 , который, по данным [15], отвечает квазибинарной эвтектике. Наши результаты немного расходятся с данными, опубликованными ранее авторами [15]. Кривая ДТА на дериватограмме показала два эффекта (881, 793°C), следовательно, указанный состав не отвечает эвтектическому сплаву (рис. 8, 9). Образец далее был извлечен из тигля и подвергнут рентгенофазовому анализу, результаты которого приведены на рис. 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дериватограммы образца состава 22.5% CaF_2 и 77.5% BaCl_2 и данные РФА (рис. 8) позволяют утверждать, что диагональ CaF_2 – BaCl_2 является стабильной, т. е. для реакции в точке K данная пара солей является продуктом реакции $\text{CaCl}_2 + \text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + \text{BaCl}_2$. Таким образом, в трехкомпонент-

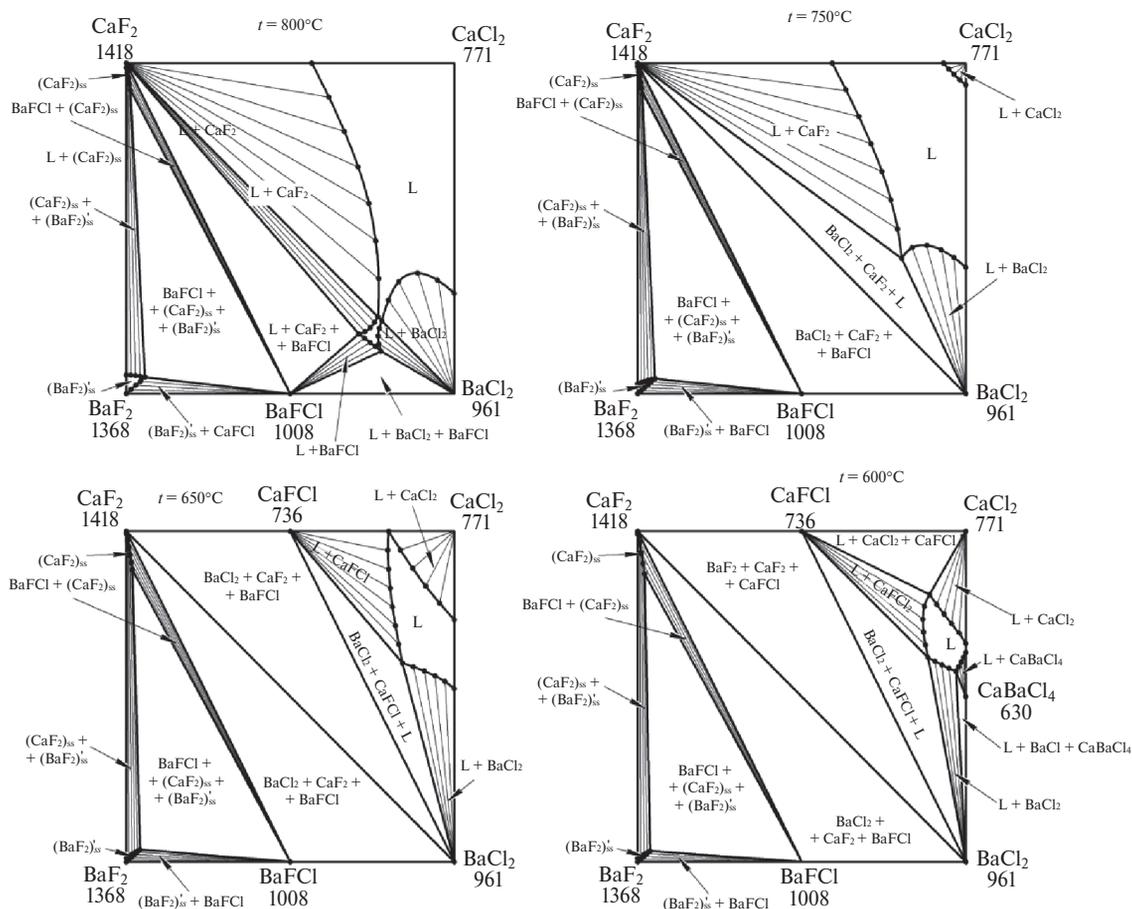


Рис. 5. Изотермические сечения системы Ca, Ba||F, Cl при 800, 750, 650 и 600 °С, полученные из модели.

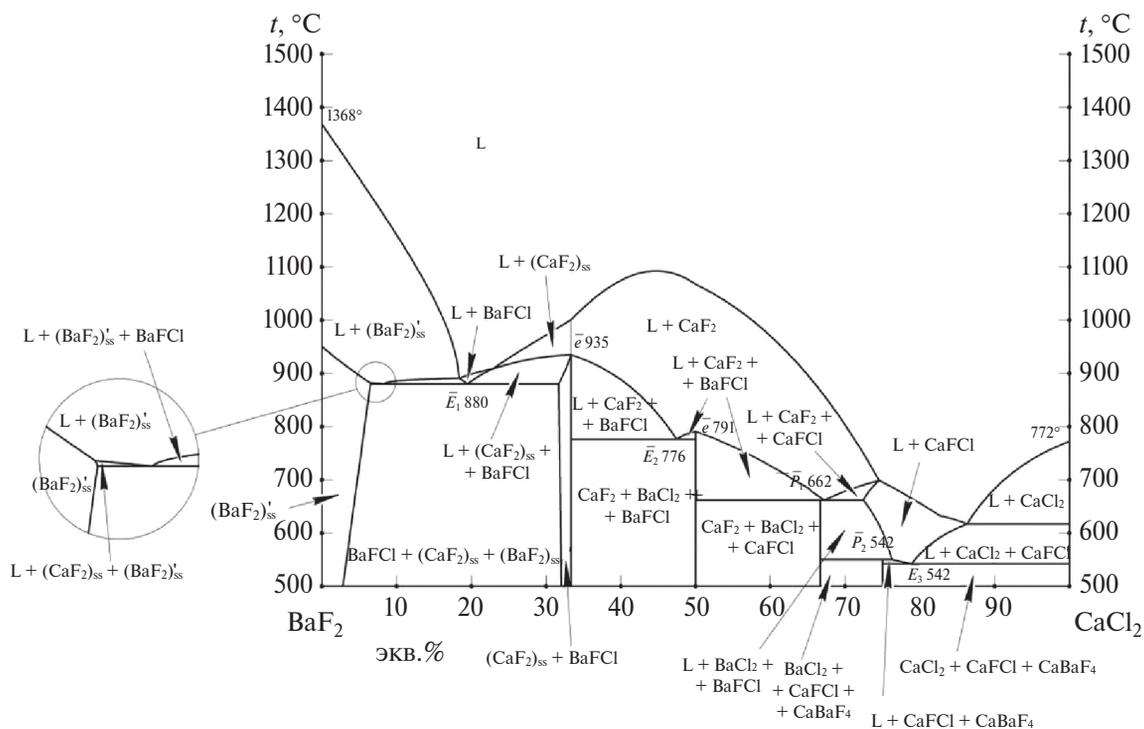


Рис. 6. Политермический разрез нестабильной диагонали BaF₂—CaCl₂ системы Ca, Ba||F, Cl, полученный из модели.

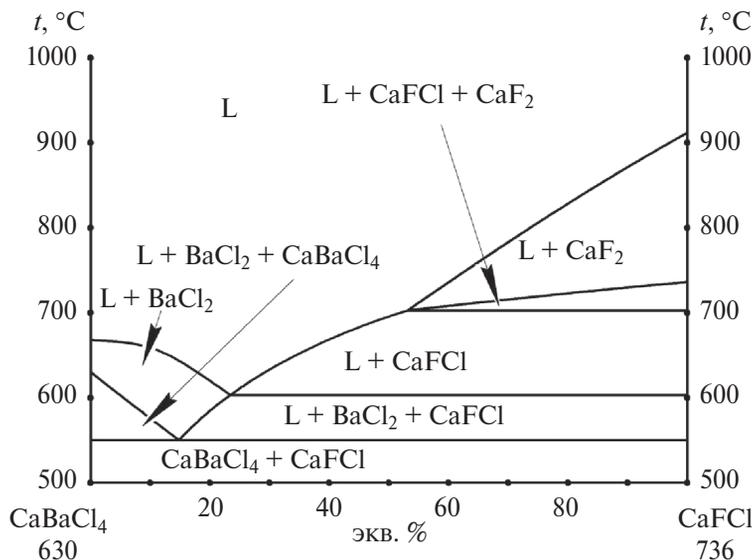


Рис. 7. Политермический разрез секущей $\text{CaBaCl}_4\text{--CaFCl}$ системы $\text{Ca, Ba} \parallel \text{F, Cl}$, полученный из модели.

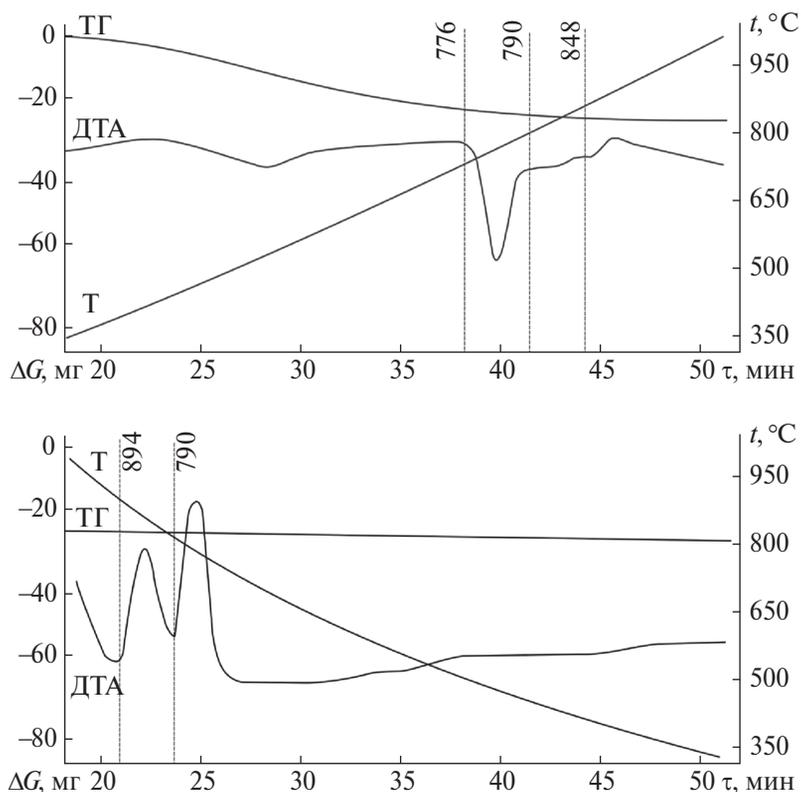


Рис. 8. Дериватограммы нагревания и охлаждения образца состава α (CaF_2 — 25%, BaF_2 — 15%, BaCl_2 — 60%).

тной взаимной системе подтвержден диагональный тип разбиения. Секущие, связанные вершинами с центральной диагональю, являются стабильными (рис. S2): $\text{CaF}_2\text{--BaFCl}$, $\text{BaCl}_2\text{--CaFCl}$. Пространственная модель фазовой диаграммы системы $\text{Ca, Ba} \parallel \text{F, Cl}$ наглядно представляет фазовый комплекс как совокупность пространств фазовых состояний — фазовых областей. Каждая область описывает опре-

деленное фазовое равновесие в системе и отделена от остальных областей поверхностями раздела.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Са-

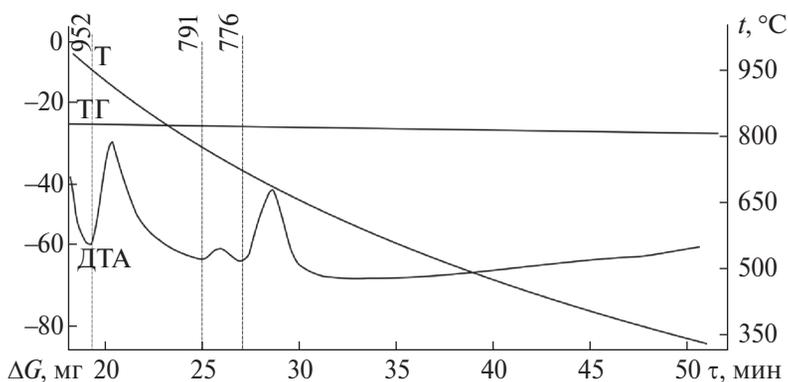
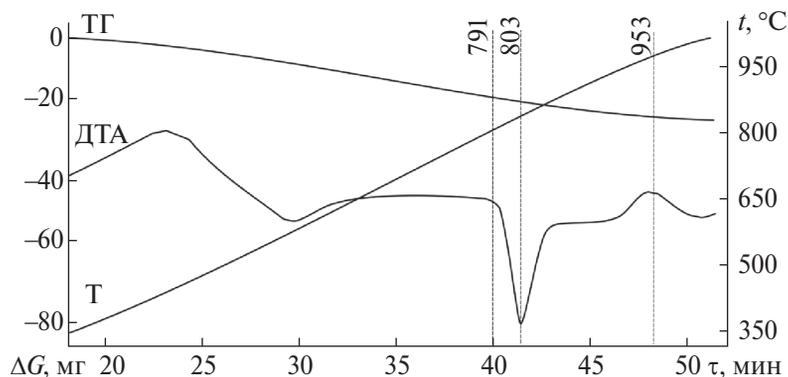


Рис. 9. Дериватограммы нагревания и охлаждения образца состава β (CaF_2 — 10%, BaF_2 — 30%, BaCl_2 — 60%).

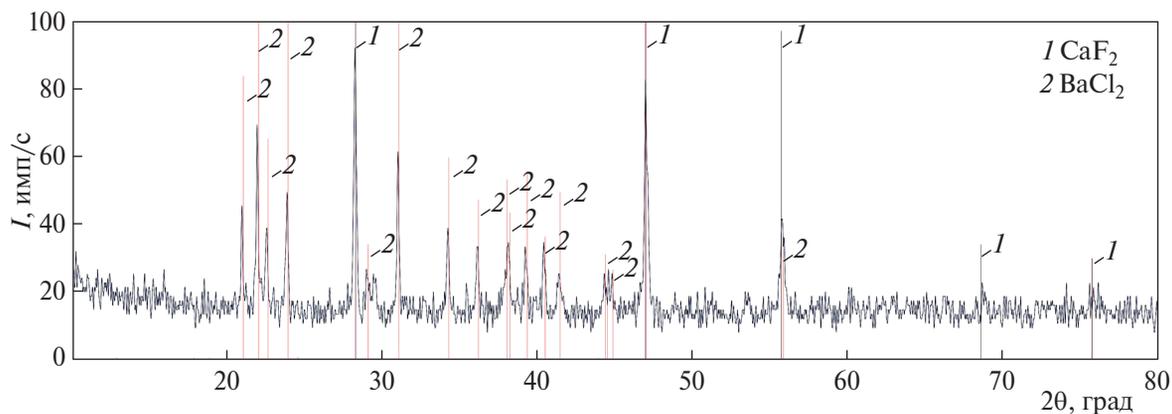


Рис. 10. Рентгенограмма образца состава 22.5% CaF_2 + 77.5% BaCl_2 (CaF_2 PDF 00-002-1302; BaCl_2 PDF 01-072-0368).

марского государственного технического универси-
тета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта инте-
ресов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные мате-
риалы, доступные по адресу <https://doi.org/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A1432. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
2. Semwal R., Ravi C., Kumar R. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 2. P. 792. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02637>
3. Gong Q., Ding W., Bonk A. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 475. P. 228674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228674>

4. *Абдуллаева Ш.С., Мамедов Ф.М., Бахтиярлы И.Б.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 98. [*Abdullaeva S.S., Mammadov F.M., Bakhtiyarly I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 100. <https://doi.org/10.1134/S0036023619110020>]
5. *Гасанова У.А., Алиев О.М., Бахтиярлы И.Б. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 196. [*Gasanova U.A., Aliev O.M., Bakhtiyarly I.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 242. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020074>]
6. *Джанхагирова С.К., Мамедов Ш.Г., Аждарова Д.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 988. [*Jahangirova S.K., Mammadov S.H., Ajdarova D.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1169. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090092>]
7. *Низомов И., Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 425. [*Nizomov I., Soliev L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 531. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030148>]
8. *Бабаев Б.Д.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 5. С. 760. [*Babaev B.D.* // High Temperature. 2014. V. 52. № 5. P. 736. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14050010>]
9. *Rychłowska-Himmel I., Bosacka M.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 503–504. P. 1325. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.002>
10. *Haseli P., Jacob R., Liu M.* // Thermochim. Acta. 2021. V. 695. P. 178811. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178811>
11. *Козырева Н.А., Грызлова Е.С.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 831. [*Kozyreva N.A., Gryzlova E.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 772.]
12. *Кудряшова О.С., Елохова А.М., Гарбуз Е.Э. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1683. [*Kudryashova O.S., Elokhov A.M., Garbuz E.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1905. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120104>]
13. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
14. *Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.1021/je60041a027>
15. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей: в 2 т. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
16. *Бухалова Г.А., Бергман А.Г.* // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. С. 1570.
17. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А. и др.* // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652.
18. *Düvel A., Heitjans P., Fedorov P.P. et al.* // Solid State Science. 2018. V. 83. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
19. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
20. *Ганин Н.Б.* Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
21. ООО “АСКОН — Системы проектирования”. [Электронный ресурс]. URL: <https://kompas.ru/> (дата обращения 27.10.2022).
22. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 911. [*Burchakov A.V., Garkushin I.K., Kondratyuk I.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 1021. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070044>]
23. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
24. *Wagner M.* Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. 158 p.
25. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
26. *Федотов С.В., Мощенский Ю.В.* Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2004. 23 с.
27. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. Вып. IX. М.: ВИНТИ, 1981. 576 с.

PHASE TREE, ANALYSIS OF CRYSTALLIZING PHASES AND DESCRIPTION OF CHEMICAL INTERACTION IN THE THREE-COMPONENT RECIPROCAL SYSTEM Ca,Ba||F,Cl

T. D. Slavnov, E. M. Egorova*, I. K. Garkushin, A. V. Burchakov, M. A. Demina

Samara State Technical University, Samara, Russia

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

The paper analyzes the crystallizing phases in the ternary reciprocal system Ca,Ba||F,Cl, describes the chemical interaction of ion exchange reactions and complexation reactions. The system is partitioned into simplices using graph theory. A tree of phases of the system has been constructed, on the basis of which a prediction of the number and composition of crystallizing phases in stable elements has been made. A 3D model of the phase complex of the Ca,Ba||F,Cl system was built using the COMPAS 3D v21 software. On the stable CaF₂–BaCl₂ diagonal, the presence of a quasi-binary eutectic and the stability of the crystallizing phases were confirmed by thermogravimetry and XRD methods.

Keywords: reciprocal system, eutectic, liquidus, thermogravimetry, X-ray diffraction, ion exchange reaction

УДК 541.123.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ
В ВОДНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРЭТИЛФОСФОНАТОВ,
ДИГИДРОФОСФАТА, СУЛЬФАТА АММОНИЯ
И ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТА НАТРИЯ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ
КОМПЛЕКСНОДЕЙСТВУЮЩЕГО ДЕФОЛИАНТА**

© 2024 г. Ш. Ш. Якубов^a, Д. О. Обиджонов^{a, *}, М. Ш. Адилова^b,
Ж. С. Шукуров^a, Б. Х. Кучаров^a, Б. С. Закиров^a

^a Институт общей и неорганической химии АН республики Узбекистан,
ул. Мирзо Улугбека, 77-а, Ташкент, 100170 Узбекистан

^b Ташкентский химико-технологический институт, ул. Навои, 32, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: doniyor_obidjonov94@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Визуально-политермическим методом изучена растворимость в разрезе сложной водной системы, состоящей из хлорэтилфосфонатов, фосфата, сульфата аммония и трикарбамидохлората натрия в интервале температур $-21...+52^{\circ}\text{C}$. Построена политермическая фазовая диаграмма, на которой разграничены поля кристаллизации льда и компонентов системы. Установлено образование нового соединения — хлорэтилфосфонатмонохлората аммония $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$, состав которого подтвержден методами химического и физико-химического анализа. Изучены вязкость, плотность (при 25°C) и температура кристаллизации ряда смесей в разрезе системы $[\text{65\% NaClO}_3 \cdot \text{3CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{5\%}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{30\% H}_2\text{O}] - [\text{21\% ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{11\% ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{2NH}_3 + \text{12\% NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{56\% H}_2\text{O}]$.

Ключевые слова: диаграмма растворимости, система, политерма, температура, кристаллизация, препарат “Нажот”, трикарбамидохлорат натрия, сульфат аммония, дефолиация

DOI: 10.31857/S0044457X24010112 **EDN:** ZZCZBD

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным представлениям о гормональной регуляции опадения листьев, этилен является главным эндогенным активатором процесса дефолиации. К таким продуцентам относятся 2-хлорэтилфосфоновая кислота и ее производные, на основе которых разработаны и рекомендованы такие препараты, как этрел, кампозан, гидрел, гетрел, флордимекс, этефон, этеверс, церон, преп и ряд других [1–4]. Однако вышеуказанные препараты обладают рядом недостатков, это невысокая и нестабильная эффективность, дороговизна, большая норма расхода на единицу площади посевов. Поэтому синтез новых высокоэффективных комплекснодействующих дефолиантов и стимуляторов полноценного раскрытия коробочек хлопчатника на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и ее аммонийных солей является одной из важнейших задач хлопководства, требующих решения.

В настоящее время для получения высоких урожаев хлопчатника хорошего качества применяют

хлорат натрия, содержащий физиологически активные вещества [5–8].

В работах [9–12] авторы предлагают новые комплексные составы, состоящие из этаноламинов и их производных с кислотами (уксусной и др.), для разработки физико-химических основ получения новых дефолиантов.

Авторы [13–17] в своих исследованиях проводили азотно-кислотную экстракцию отходов хлопкоочистительного завода с получением физиологически активного вещества, изучали процесс получения новых эффективных мягкодействующих дефолиантов путем добавления физиологически активных веществ и этиленпродуцентов в состав хлоратов магния и натрия.

Показано, что наиболее перспективным, агрохимически и экономически целесообразным способом повышения эффективности и увеличения урожайности сельскохозяйственных культур, а также улучшения качества сельскохозяйственной продукции является совместное применение дефолиантов

с этиленпродуцентами и минеральными удобрениями [18].

Настоящая работа является продолжением наших систематических исследований по взаимодействию трикарбамидохлората натрия и сульфата аммония с препаратом “Нажот” состава $[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]$. Наличие в составе препарата “Нажот” молекул этиленовой группы служит эндогенным стимулятором опадения, который ускоряет формирование отделительного слоя у эксплантов и интактных растений. В гормональной регуляции опадения листьев ведущую роль играет ауксин-этиленовое взаимодействие [19–22]. Этилен действует на опадение, усиливая синтез и активность гидролитических ферментов, таких как целлюлоза и пектиноза, способствует растворению межклеточного вещества и клеточных стенок, что служит непосредственной причиной отделения органа [23–25].

Для физико-химического обоснования процесса получения стимуляторов, ускоряющих процесс полноценного созревания, раскрытия коробочек хлопчатника и одновременно мягкодействующих дефолиантов, необходимо знание растворимости солей в системах, включающих изучаемые компоненты, и взаимодействие исходных компонентов в широком интервале температур и концентраций [26, 27].

Исходя из вышеизложенного, нами изучено взаимодействие компонентов в водной системе с участием трикарбамидохлората натрия, сульфата аммония и препарата “Нажот” в широком интервале температур и концентраций визуальном-политермическим методом [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорат натрия, карбамид, аммиак, фосфорную кислоту, дигидрофосфат и сульфат аммония марки “х. ч.”, 2-хлорэтилфосфоновую кислоту, полученную вакуумной выпаркой с последующей кристаллизацией и сушкой из ее 50%-го водного раствора.

Для проведения количественного химического анализа применяли общепринятые методы аналитической химии, в частности, количество хлорат-ионов определяли объемным перманганатометрическим методом [29], натрия — пламенным фотометрическим методом [30].

Для исследования растворимости компонентов в системе применяли визуальном-политермический метод, погрешность которого составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$ [28, 31]. 2-Хлорэтилфосфоновую кислоту определяли

по методике [32], амидный азот — спектрофотометрическим методом на приборе ФЭК-56М (погрешность ± 1.0 , ГОСТ 20851.1-75). Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили согласно [33], плотность определяли пикнометрическим методом с точностью $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$ [34]. Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ, предельное отклонение составляло $\pm 0.02 \text{ мм}$, рН растворов — на рН-метре FE 20 Mettler Toledo, погрешность измерений ± 0.01 . Физико-химические свойства смесей определяли при 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для физико-химического обоснования процесса синтеза производных 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, используемых в качестве этиленпродуцирующих добавок к хлоратсодержащим дефолиантам, интерес представляет изучение поведения трикарбамидохлората натрия, сульфата аммония и препарата “Нажот” в системе $[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}] - [65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур и концентраций.

Бинарная составляющая трехкомпонентной системы $[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$ изучена нами впервые в интервале температур от -15.5 до 70°C .

Растворимость компонентов в системе $[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}] - [65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$ изучена визуальном-политермическим методом в интервале температур от -21.0 до 52.1°C (рис. 1). Установлены три тройные узловые точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов (табл. 1). Из фазовой диаграммы системы $[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}] - [65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$ видно, что в интервале температур $-4.0 \dots 52.1^\circ\text{C}$ происходит совместная кристаллизация соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ со льдом, хлорэтилфосфонатом аммония, карбамидом и трикарбамидохлоратом натрия.

В интервале температур $-15.5 \dots -17.8^\circ\text{C}$ из равновесного раствора кристаллизуется карбамид совместно со льдом, в интервале температур $8.0 \dots -9.0^\circ\text{C}$ — карбамид с трикарбамидохлоратом натрия. Лед и хлорэтилфосфонат аммония кристаллизуются совместно в интервале температур

Таблица 1. Двойные и тройные узловые точки системы $[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}] - [65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]$	$[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}]$	H_2O		
94.0	6.0	—	−15.5	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
88.5	6.8	4.7	−16.0	»
84.0	7.8	8.2	−16.5	»
74.5	10.0	15.5	−17.6	»
38.4	23.2	38.4	−20.8	»
67.0	33.0	—	−4.0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
54.0	27.6	18.4	−8.4	»
51.0	26.2	22.8	−12.0	»
37.2	24.8	38.0	−19.2	»
35.6	24.7	39.7	−21.0	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
29.2	26.4	44.4	−20.0	Лед + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
21.0	21.2	57.8	−18.8	»
13.2	33.5	53.3	−18.3	»
8.5	36.6	54.9	−18.1	»
6.2	38.5	55.3	−18.0	»
2.6	41.6	55.8	−17.8	Лед + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
—	40.0	60.0	−15.5	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
2.0	48.8	49.2	−13.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
2.4	58.0	39.6	−10.0	»
3.4	61.3	35.3	−9.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4 + \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
—	60.0	40.0	8.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
3.8	62.4	33.8	−7.5	$\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4 + \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
6.4	67.4	26.2	8.0	»
8.8	70.0	21.2	16.0	»
11.0	71.8	17.2	22.0	»
13.4	73.0	13.6	28.5	»
23.0	77.0	—	52.1	»

этилфосфоната аммония. Кроме того, в спектре хлорэтилфосфонатмонохлората аммония в области валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{NH}_4)$ наблюдаются две полосы при 3070 и 3030 cm^{-1} , что указывает на неравноценность двух аммонийных групп. Такие изменения колебательных частот молекул указанного соединения, по-видимому, обусловлены взаимодействием ClO_3 -группы хлората аммония с PO_2OH - и NH_4 -группами хлорэтилфос-

фоната аммония с образованием водородных связей.

С целью обоснования процесса получения эффективного комплексного препарата, синтезированного на основе $[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}]$ и препарата “Нажот”, обладающего одновременно дефолирующей и стимулирующей активностью, т. е. ускоряющего мягкое опадение листьев и полноценное раскрытие коро-

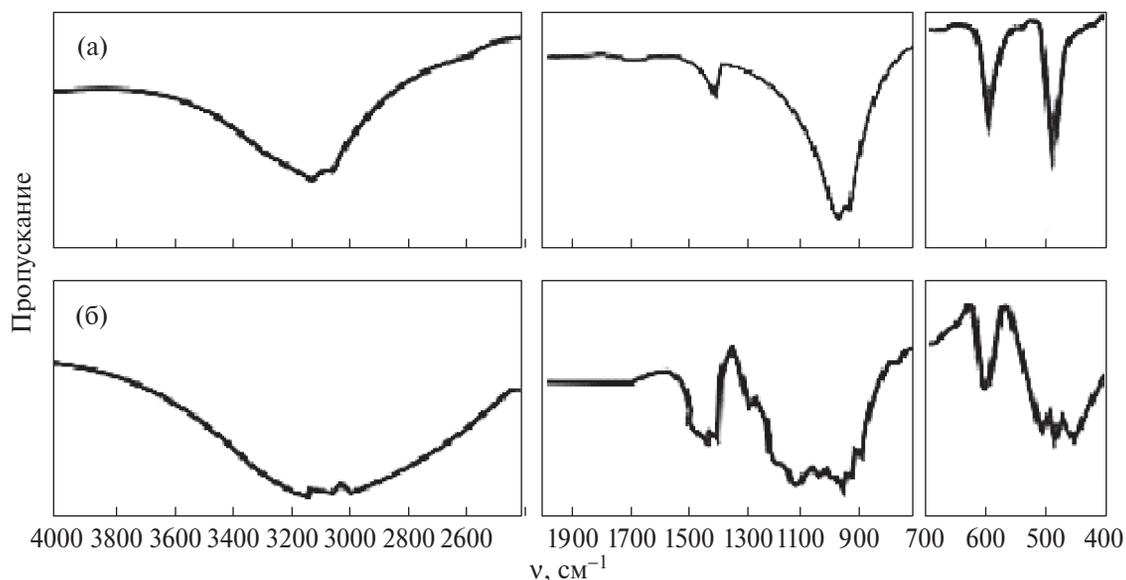


Рис. 2. ИК-спектры: а — NH_4ClO_3 , б — $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$.

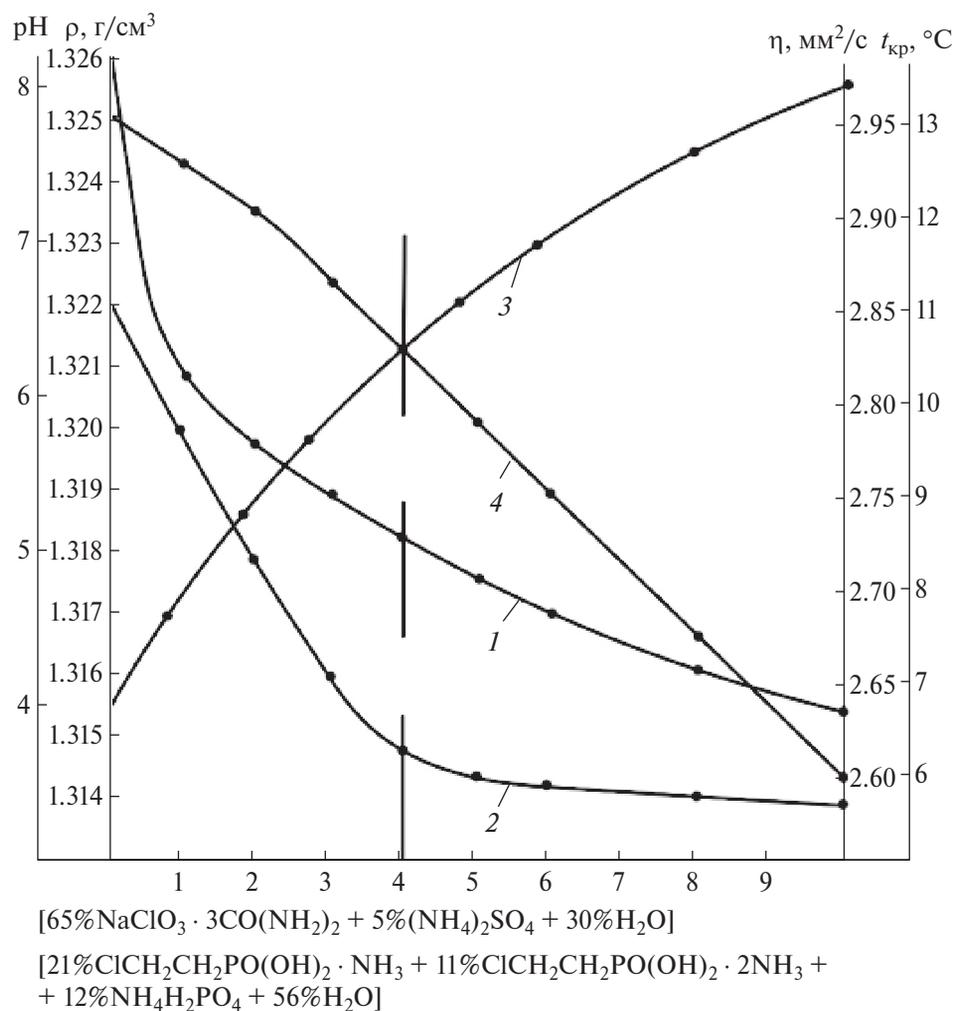


Рис. 3. Зависимость изменения физико-химических свойств (1 — pH среды, 2 — плотность, 3 — вязкость, 4 — температура кристаллизации) растворов от состава в системе $[\text{65\%NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\%\text{H}_2\text{O}] - 21\%\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\%\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\%\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\%\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Физико-химические и реологические свойства системы $[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - [21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]$

Содержание компонентов, %		рН	Плотность ρ , г/см ³	Вязкость η , мм ² /с	$t_{\text{крист}}$, °С
$[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}]$	$[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]$				
100	0	8.18	1.3220	2.630	13.0
99.0	1.0	6.15	1.3200	2.680	12.5
98.0	2.0	5.72	1.3180	2.725	12.0
97.0	3.0	5.40	1.3160	2.768	11.3
95.0	5.0	4.84	1.3144	2.840	9.7
94.0	6.0	4.61	1.3143	2.870	9.0
92.0	8.0	4.26	1.3141	2.925	7.5
90.0	10.0	4.0	1.3140	2.970	6.0

бочек хлопчатника, нами были изучены реологические свойства компонентов в системе $[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - [21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]$. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 2, из которых видно, что с увеличением концентрации препарата “Нажот” в системе до 10.0% наблюдается понижение рН раствора с 8.18 до 4.0, уменьшение плотности с 1.322 до 1.314 г/см³, снижение температуры кристаллизации с 13.0 до 6.0 °С и, как следствие, повышение вязкости раствора с 2.63 до 2.97 мм²/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена растворимость компонентов в системе $[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}] - [65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$ визуальным-политермическим методом. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации исходных веществ и соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$. Результаты исследования зависимости состав–свойства в системе $[65\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}] - [21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]$ показывают, что на основе трикарбамидохлората натрия, сульфата аммония и препарата “Нажот” можно получить эффективный, комплекснодействующий состав для одновременного применения в качестве стимулирования созревания, раскрытия коробочек хлопчатника и мягкодействующего дефолианта.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубкова Н.Ф., Маркина Л.Г. // Физиология растений. 1977. Т. 24. № 2. С. 380.
2. Ракитин Ю.В., Ракитин В.Ю. // Агрохимия. 1979. № 5. С. 126.
3. Будыкина Н.П., Грапов А.Ф., Грузинская Н.А. // Агрохимия. 1982. № 4. С. 87.
4. Зотов С.Б., Тужиков О.И., Тужиков О.О. // Изв. ВолГТУ. 2005. № 1. С. 66.
5. Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др. // Физиология растений. 2016. Т. 63. С. 649. [Veselov S.V., Burkhanova G.F., Nuzhnaya T.V. et al. // Russ. J. Plant. Physiol. 2016. V. 63. P. 609. <https://doi.org/10.1134/S1021443716050150>]
6. Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Е.В. и др. // Биомика. 2018. Т. 10. № 4. С. 387. <https://doi.org/10.31301/2221-6197.bmcs.2018-50>
7. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000. С. 87.
8. Шукуров Ж.С., Тагашаров А.С., Аскарлова М.К., Тухтаев С. Комплексно-действующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Ташкент: Навруз, 2019. 136 с.
9. Sidikov A.A., Toghsharov A.S., Shukurov J.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1554. <https://doi.org/10.1134/S003602362110017X>
10. Sidikov A.A., Toghsharov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601155>

11. Шукуров Ж.С., Ишанходжаев С.С., Аскарова М.К., Тухтаев С. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1725.
12. Шукуров Ж.С., Ишанходжаев С.С., Аскарова М.К., Тухтаев С. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 502.
13. Tuychiev S.A., Sidikov A.A., Toghasharov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S0036023622260211>
14. Тогашаров А.С., Ишанходжаев С.С., Нарходжаев А.Х., Тухтаев С. // Узб. хим. журн. 2010. № 1. С. 17.
15. Адиллов З.Х., Аскарова М.К., Ишанходжаев С.С., Тухтаев С. // Хим. журн. Каз. Алматы. 2008. № 3. С. 200.
16. Тогашаров А.С., Тухтаев С. // Узб. хим. журн. 2012. № 3. С. 40.
17. Тогашаров А.С., Тухтаев С. // Химия и химическая технология. 2012. № 4. С. 21.
18. Кодирова Д.Т., Абидова М.А. // Universum: технические науки. 2019. № 11. С. 68.
19. Ракитин Ю.В. // Вестн. АН СССР. 1965. № 8. С. 27.
20. Ракитин В.Ю., Прудникова О.Н., Ракитина Т.Я. и др. // Физиология растений. 2009. Т. 56. № 2. С. 163.
21. Ракитина Т.Я., Ракитин В.Ю., Власов П.В. и др. // Физиология растений. 2004. Т. 51. С. 737.
22. Ракитин В.Ю., Прудникова О.Н., Карягин В.В. и др. // Физиология растений. 2008. Т. 55. С. 355.
23. Raghavendra T., Rama Reddy Y. // Indian J. Agrik. Res. 2020. V. 54. P. 404. <https://doi.org/10.18805/IJARE. A-5288>
24. Назаров Р.С., Тешаев Ш.Ж. // Актуальные проблемы современной науки. 2014. № 2. С. 201.
25. Ракитин Ю.В. // Физиология растений. 1967. Т. 14. № 5. С. 936.
26. Эргашев Д.А. Получение комплекснодействующего дефолианта на основе хлоратов и физиологически активных соединений: сырья. Автореф. дис. ... физ.-тех. наук. Ташкент, 2017. С. 49.
27. Хамдамова Ш.Ш. // Univer. Техн. науки. 2019. № 10.
28. Трунин Ф.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. Деп. ВИНТИ № 584-87. С. 94.
29. Тс 00203855-43: 2019. Дефолиант “УзДЕФ”. Стандарт организации. Ташкент: Изд-во стандартов, 2019. 12 с.
30. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. Москва.: Химия, 1967. С. 307.
31. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040115> [Frolova E.A., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B., Danilov V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040112>]
32. 2-Хлорэтилфосфоновая кислота (50% водный раствор). Технические условия ТУ 6-00-0210054-006-90 (взамен ТУ 6-02-3-375-88). С. 33.
33. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. Екатеринбург 2008. С. 356.
34. Здановский А.Б. Галлургия. Л.: Химия, 1972. С. 528.

STUDY OF THE SOLUBILITY OF COMPONENTS IN AN AQUEOUS SYSTEM OF CHLOROETHYLPHOSPHONATES, DIHYDROPHOSPHATE, AMMONIUM SULFATE AND SODIUM TRICARBAMIDE CHLORATE IN ORDER TO DEVELOP A COMPLEX-ACTING DEFOLIANT

**Sh. Sh. Yakubov^a, D. O. Obidjonov^{a,*}, M. Sh. Adilova^b,
J. SH. Shukurov^a, B. Kh. Kucharov^a, B. S. Zakirov^a**

^a*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100170 Uzbekistan*

^b*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, 100170 Uzbekistan*

*e-mail: doniyor_obidjonov94@mail.ru

The solubility in the context of a complex aqueous system consisting of chloroethylphosphonates, phosphate, ammonium sulfate and sodium tricarbamide chlorate in the range of -21 — $+52^{\circ}\text{C}$ was studied by a visual-polythermal method. A polythermal phase diagram has been constructed, on which the crystallization fields of ice and system components are delimited. The formation of a new compound of ammonium chloroethylphosphonate monochlorate $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ was established, the composition of which was confirmed by the methods of chemical and physicochemical analysis. The viscosity, density (at 25°C) and crystallization temperature of a number of mixtures in the context of the system $[\text{65}\% \text{NaClO}_3 \cdot \text{3CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{5}\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{30}\% \text{H}_2\text{O}] - [\text{21}\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{11}\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{2NH}_3 + \text{12}\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{56}\% \text{H}_2\text{O}]$.

Keywords: solubility diagram, system, polytherm, temperature, crystallization, drug “Nazhot”, sodium tricarbamidochlorate, ammonium sulfate, defoliation

УДК 561

ПРОИЗВОДНЫЕ (2-КАРБАМОИЛЭТИЛ)ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ: СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

© 2024 г. А. М. Сафиулина^{a, b, *}, А. В. Лизунов^a, Е. И. Горюнов^c,
Г. В. Бодрин^c, И. Б. Горюнова^c, Т. В. Стрелкова^c, М. С. Григорьев^d,
В. К. Брель^c, И. Г. Тананаев^{e, f}

^aВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. академика А.А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

^dИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^eФедеральный исследовательский центр “Кольский научный центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

^fИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 08.08.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Из коммерчески доступных реагентов – дифенилхлорфосфина и акриламидов синтезирована серия (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидов (КЭФО). Исследовано влияние на экстракционные свойства КЭФО по отношению к актинидам и лантанидам количества лигандирующих фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})$, природы олигоильного радикала, связывающего эти фрагменты, а также наличия в молекуле КЭФО дополнительных центров координации. Установлено, что наибольшей эффективностью при экстракции актинидов обладает N,N'-метилен-бис[3-(дифенилфосфорил)пропионамид] (III), в котором два дифенилфосфорилпропионильных радикала связаны жестким HNCH_2NH -линкером (степень извлечения U(VI) достигает ~73%, а Th(IV) – ~85%), в то время как в случае лантанидов, напротив, существенное преимущество имеет лиганд V, содержащий максимальное количество такого рода фосфорилкарбонильных радикалов, присоединенных к конформационно-нежесткой азотистой гетероциклической матрице, а также КЭФО (II), содержащий дополнительную $\text{C}=\text{O}$ -группу в алкильном радикале, присоединенном к атому азота карбамоильного фрагмента (при использовании этого соединения экстракция гадолиния близка к 92%). Полученные данные показывают, что на основе (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидной структуры могут быть созданы высокоэффективные и селективные экстрагенты как 4f-, так и 5f-элементов.

Ключевые слова: экстракция, актиниды, лантаниды, фосфорорганические соединения, (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксиды

DOI: 10.31857/S0044457X24010124 EDN: ZZALGW

ВВЕДЕНИЕ

Анализ многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов позволяет считать применяемые в качестве экстрагентов элементоорганические соединения с координирующим центром у атома фосфора наиболее эффективными для выделения этих f-элементов [1–5].

Преимуществом фосфорорганических экстрагентов является возможность варьировать коорди-

нирующие свойства лигандов путем изменения их структуры при замещении радикалов у атома фосфора, изменения длины и конформационной формы линкера, соединяющего лигандирующие группы молекулы. Кроме того, введение дополнительной координирующей как фосфорильной, так и карбонильной или карбамоильной группировки в структуру молекулы фосфорорганического экстрагента открывает новые возможности для повышения эффективности и селективности при выделении

целевых элементов из многокомпонентных растворов [6–9].

Например, введение дополнительной фосфорильной группы в структуру монодентатного фосфорорганического соединения приводит к образованию диоксидов дифосфинов, относящихся к классу бидентатных фосфорорганических соединений (БНФОС). Эти соединения были исследованы в качестве экстрагентов для выделения актинидов и лантанидов и показали высокую экстракционную способность. Было также изучено влияние на эффективность извлечения *f*-элементов с использованием симметричных и несимметричных диоксидов дифосфинов таких структурных факторов, как природа линкера, соединяющего две фосфорильные группы, и характер заместителей у атомов фосфора. Кроме того, был выявлен эффект аномального арильного упрочнения комплекса металл–лиганд при экстракции *f*-элементов, основанный на образовании шестичленного цикла при комплексообразовании и наличии у атома фосфора идентичных арильных фрагментов [10–14].

Несмотря на высокую экстракционную способность диоксидов дифосфинов по отношению к *f*-элементам, данные соединения, к сожалению, не нашли практического применения вследствие трудной доступности этих БНФОС, а также ограниченной растворимости как исходных лигандов, так и экстрагированных комплексов металл–лиганд в большинстве органических растворителей. При замене одной фосфорильной группы у диоксидов метилendifосфинов на карбамоильную $[-C(O)N<]$ синтез соответствующих БНФОС значительно упрощается, однако экстракционная способность продуктов синтеза – карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) по отношению к *f*-элементам, по сравнению с исходными диоксидами дифосфинов, несколько снижается [13–19].

При этом с практической точки зрения КМФО оказались более перспективными в технологии разделения *f*-элементов как из-за более простого синтеза этих БНФОС, так и вследствие лучшей совместимости данных лигандов и их комплексов с доступными органическими растворителями. Вместе с тем селективность большинства соединений класса КМФО при разделении актинидов и лантанидов оказывается недостаточной.

Введение дополнительных координирующих центров в структуру КМФО дает потенциальную возможность варьировать комплексообразующую способность и влиять на селективность при экстракции, что может обеспечить дополнительные преимуще-

ства при разделении актинидов и лантанидов. В частности, в работах [20–22] исследованы экстракционные свойства оригинальных фосфорилазотистых соединений общей формулы $Ph_2P(O)CH[CH_2C(O)N<]C(O)N<$, представляющих собой гибридные структуры, в молекуле которых одновременно присутствуют фрагменты функционально замещенных КМФО и их ближайших гомологов – (2-карбамоилэтил)фосфиноксидов (КЭФО).

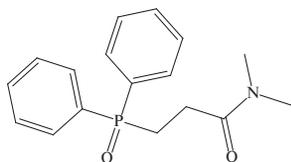
Что касается КЭФО, для которых, согласно данным квантово-химических расчетов, основность атомов кислорода обеих лигандирующих групп – фосфорильной и карбамоильной – должна быть несколько выше, чем у соответствующих КМФО, а образование в случае КЭФО хелатных семичленных комплексов с нитратами лантанидов энергетически предпочтительнее, чем шестичленных хелатов при использовании в качестве лигандов КМФО [23], то ранее упоминалось о синтезе и исследовании экстракционных характеристик лишь КЭФО, содержащих *P,P*-диалкил- [24, 25] и *P*-арил-*P*-алкилфосфорильные фрагменты [26, 27]. Необходимо отметить, что в обоих случаях речь шла о единичных представителях этих типов КЭФО, а экстракцию систематически исследовали в отношении только одного из *f*-элементов – америция(III). Более того, какая-либо информация об экстракционной способности по отношению к *f*-элементам *P,P*-диарилированных КЭФО в литературе отсутствует, в то время как соединения именно этого типа, прежде всего дифенильные производные, должны по аналогии с соответствующими КМФО [19] являться потенциально наиболее интересными с точки зрения использования на практике.

В настоящей работе с целью создания новых высокоэффективных и селективных экстрагентов для *f*-элементов осуществлен синтез ряда *N*-моно- и *N,N*-дизамещенных *P,P*-дифенилфосфорилсодержащих КЭФО (I–V), а также исследовано влияние структуры этих соединений на их экстракционные свойства по отношению к лантанидам и актинидам. При этом рассмотрено влияние на их экстракционную способность введения (по аналогии с КМФО) в молекулу лиганда дополнительных центров координации, количества лигандирующих $Ph_2P(O)CH_2CH_2C(O)-$ фрагментов, а также природы линкеров, разделяющих эти фрагменты.

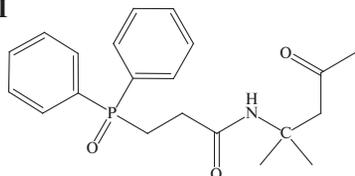
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая, что необходимым условием для максимально полной реализации на практике потенциала любых экстрагентов является наличие

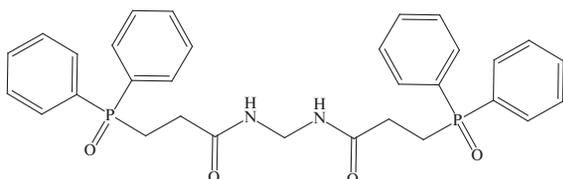
I



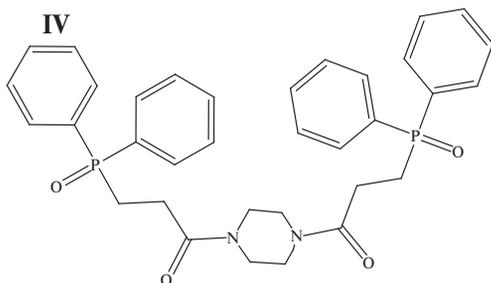
II



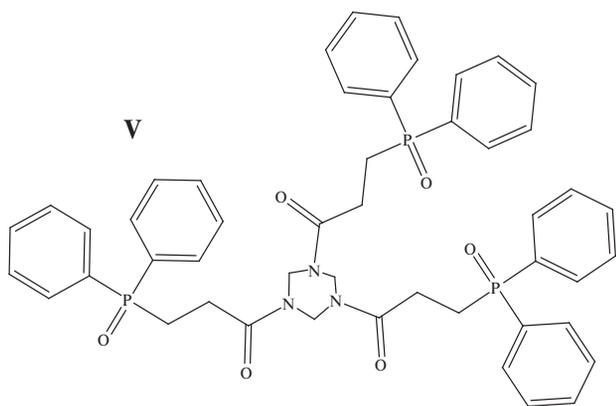
III



IV



V

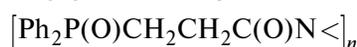
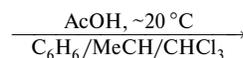


простых, эффективных и коммерчески привлекательных способов их получения, в рамках настоящей работы на примере лигандов I–V был создан первый отвечающий указанным критериям общий метод синтеза P,P-дифенилзамещенных КЭФО, который заключается во взаимодействии производимого в промышленных масштабах и достаточно дешевого дифенилхлорфосфина (ДФХФ) с амидами акриловой кислоты¹ в присутствии ледяной AcOH в среде под-

ходящих абсолютных органических растворителей (бензол, ацетонитрил, хлороформ) (схема 1).



ДФХФ

 $n = 1-3$

(I)–(V)

Схема 1

Все эти реакции протекают при комнатной температуре и позволяют получать с достаточно высоким выходом (~60–80%) как потенциально бидентатные P,P-дифенилфосфорилированные КЭФО, так и более сложные олигодентатные структуры, в том числе содержащие несколько лигандирующих фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}<$. Строение синтезированных соединений было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), а амидов I, III, IV – кроме того, при помощи РСА: депозиты CCDC 2268302–2268304 соответственно.

Методики синтеза лигандов I–V, их константы, результаты элементного анализа, данные спектров ЯМР и РСА приведены в Приложении.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO_3 (ос. ч.), ГСО 8363–2003 закись-окись урана, аттестовано на содержание урана $84.784 \pm 0.016\%$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом. Водные растворы готовили в бидистиллированной воде, растворы нитратов исследуемых элементов – растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO_3 . Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [28] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO_3 определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л раствором NaOH с использованием pH-метра/кондуктометра S470 SevenExcellence™ (MettlerToledo) с точностью ± 0.01 ед. pH.

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрация которой варьировалась от 0.052 до 5.0 моль/л, 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 моль/л раствора лиганда

¹ Акриламиды, применяемые в синтезе этих лигандов, также находятся в коммерческом доступе.

в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе. Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [28]. Для каждой концентрации проводили не менее пяти независимых опытов. Суммарная погрешность результатов составила ~20%, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Соответственно, доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составил 0.002 ммоль/л.

Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [M]_{\text{орг}}/[M]_{\text{водн}}$) определяли по разности при постоянных концентрациях экстрагента (0.01 моль/л в хлороформе) и исходных концентрациях металла в эксперименте (0.025 ммоль/л в водной фазе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция урана(VI)

Экстракционная способность соединений I–V исследована с использованием растворов уранилнитрата в качестве модельного объекта шестивалентных актинидов. Изучена экстракция урана(VI) из растворов азотной кислоты различной концентрации 0.01 моль/л растворами I–V в хлороформе (рис. 1). Зависимость коэффициентов распределения (D_U) от концентрации азотной кислоты носит симбатный характер для всех исследованных лигандов: наблю-

дается рост D_U с увеличением концентрации HNO_3 от 0 до 2 моль/л, при дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 коэффициенты распределения практически не меняются. Эффективность извлечения в органическую фазу зависит от строения лиганда: коэффициенты распределения увеличиваются в ряду $\text{I} < \text{II} < \text{IV} < \text{V} < \text{III}$. При этом степень извлечения в одну стадию при использовании лигандов I и II находится в диапазоне от 24 до 30%, для лигандов IV и V составляет ~55%, а для соединения III достигает ~73% при соотношении фаз 1:1. Наблюдаемый характер зависимости коэффициента распределения от концентрации азотной кислоты для лигандов разного строения позволяет сделать следующие выводы: соединения I и II характеризуются близкой и сравнительно низкой экстракционной способностью вследствие наличия в молекулах этих лигандов лишь по одной фосфорильной группе. При этом количество присутствующих карбонильных групп мало влияет на эффективность комплексообразования, что вполне согласуется с полученными нами ранее результатами исследования экстракционной способности структурно близких к лигандам I и II β -дифенилфосфорилированных алканолов и алкандионов [29, 30]. Эффективность экстракции закономерно возрастает с введением в молекулы лигандов дополнительных фосфорильных групп (соединения III–V), при этом наибольшей эффективностью комплексообразования обладает лиганд III с двумя $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ -фрагментами, связанными коротким жестким метиленовым линкером, что создает наиболее благоприятные условия для формирования стабильной лигандирующей полости и, как следствие этого, обеспечивает наилучшие

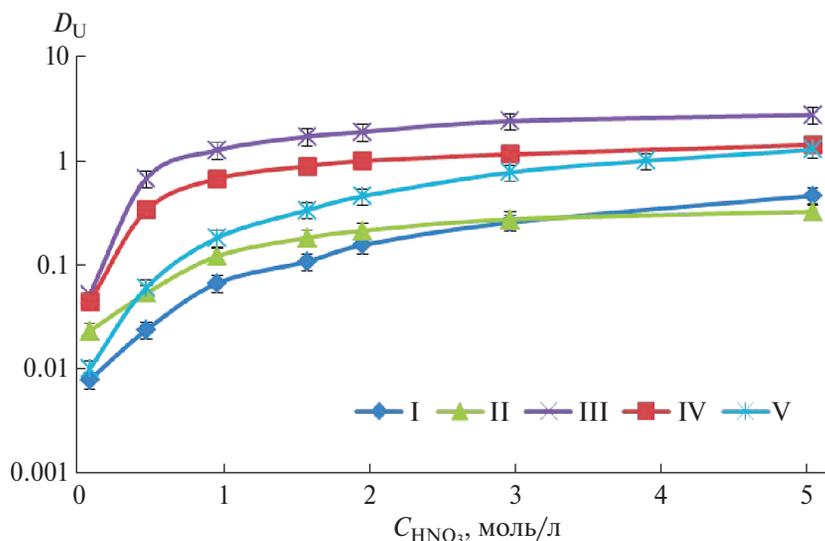


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения урана(VI) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0.01 моль/л растворами соединений I–V в хлороформе при содержании 0.025 ммоль/л урана(VI) в исходном растворе.

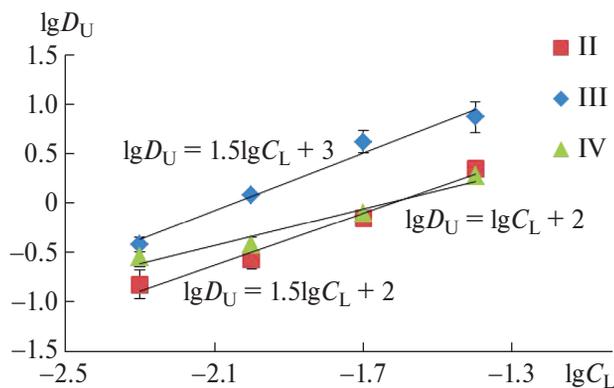
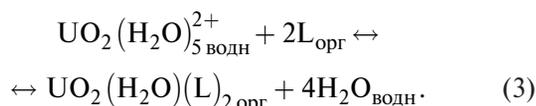
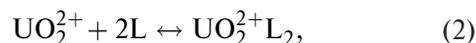
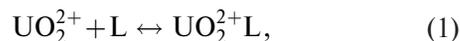


Рис. 2. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения U(VI) от концентрации лиганда C_L при экстракции соединениями II, III и IV из 1 моль/л HNO_3 в CHCl_3 (исходная концентрация нитрата уранила в водной фазе 0.025 ммоль/л).

экстракционные характеристики. При этом, хотя соединения IV и V также содержат в молекуле несколько такого рода фосфорилсодержащих фрагментов, пространственная удаленность этих фрагментов друг от друга (особенно в случае лиганда IV) и существенно менее жесткий характер соответствующих олигоазотсодержащих гетероциклических матриц несомненно затрудняют образование лигандирующего ансамбля и закономерно снижают относительную эффективность экстракции.

Методом сдвига экстракционного равновесия при варьировании концентрации лиганда были установлены составы комплексных соединений лигандов II–IV с катионом уранила. Так, для соединений II и III характерно образования как моно-, так и бислигандных комплексов (наблюдаемый угловой ко-

эффициент билогарифмической зависимости на рис. 2 близок к 1.5), в то время как в случае соединения IV в смеси присутствует преимущественно монолигандный комплекс и, возможно, гидратированная форма (см. уравнения (1)–(3)) [30].



Экстракция тория(IV)

Зависимость коэффициентов распределения (D_{Th}) от концентрации азотной кислоты аналогична описанной выше для экстракции нитрата уранила и носит симбатный характер для всех исследованных лигандов, кроме соединения I, в случае которого наблюдается максимум D_{Th} при концентрации HNO_3 0.5 моль/л (рис. 3). Подобный характер зависимости типичен для случая монодентатной координации металла с лигандом [13, 14, 31]. Как и в случае с U(VI), коэффициенты распределения Th(IV) увеличиваются в ряду $\text{I} < \text{II} < \text{IV} < \text{V} < \text{III}$, но зависимость D_{Th} от структуры лиганда имеет более ярко выраженный характер. Так, степень извлечения Th(IV) в одну стадию для соединений I и II ниже, чем для U(VI), и составляет < 10% при концентрации $\text{HNO}_3 > 0.5$ моль/л. Для соединений IV и V степень извлечения в тех же условиях эксперимента близка к таковой при экстракции U(VI), а для соединения III, вновь продемонстрировавшего наибольшую эф-

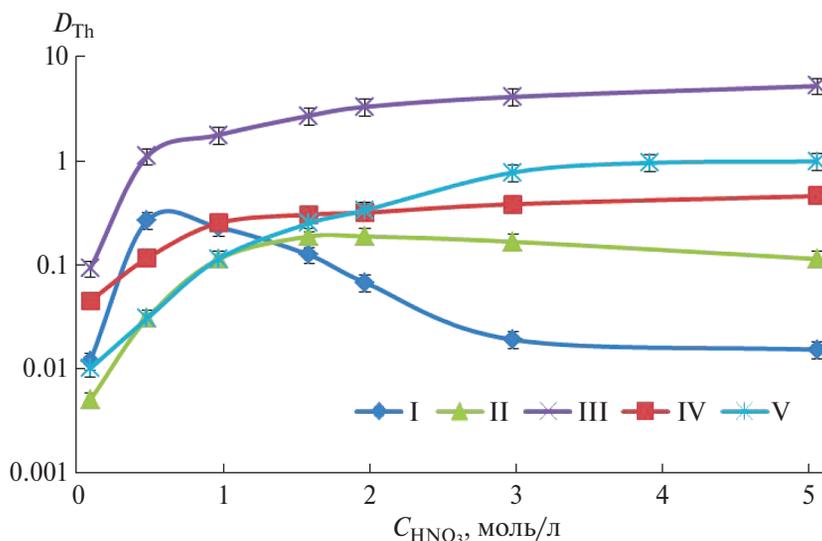


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения тория(IV) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0.01 моль/л растворами соединений I–V в хлороформе при содержании 0.025 ммоль/л тория(IV) в исходном растворе.

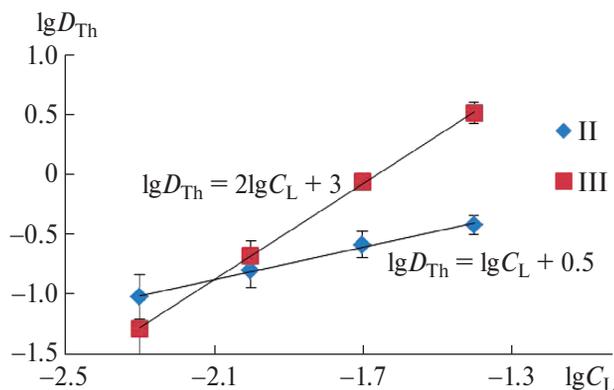
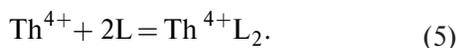
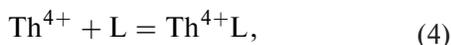


Рис. 4. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения Th(VI) от концентрации лиганда C_L при экстракции соединениями II и III из 1 моль/л HNO_3 в $CHCl_3$ (исходная концентрация нитрата тория в водной фазе 0.025 ммоль/л).

эффективность экстракции, степень извлечения достигает $\sim 85\%$, что, напротив, несколько выше, по сравнению с U(VI). Рассматривая влияние строения лиганда на эффективность экстракции, можно отметить, что, как и в случае с U(VI), наличие в молекуле дифенилфосфорилированных КЭФО дополнительных карбонильных групп мало влияет на эффективность комплексообразования и экстракции, а интегральную эффективность экстракции определяет количество фрагментов $Rh_2P(O)CH_2CH_2C(O)$, их взаимное расположение и конформационная жесткость линкера. Можно обоснованно предположить, что эта тенденция будет общей для шести- и четырехвалентных актинидов.

Как и в случае с U(VI), составы образующихся при экстракции Th(IV) комплексных соединений для лигандов II и III были установлены методом сдвига равновесия при варьировании концентрации лиганда (рис. 4). Соединение II образует преимущественно монолигандный комплекс, в то время как соединение III – бис-лигандный (см. уравнения (4), (5)).



Экстракция лантанидов

Для изучения экстракции лантанидов были использованы те же методики, что и для исследования экстракции урана и тория. Зависимость коэффициентов распределения D_{Ln} от концентрации азотной кислоты, представленная на рис. 5, имеет сходный с актинидами характер в части возрастания и последующего выхода на плато коэффициентов распределения экстрагируемых металлов с ростом концен-

трации азотной кислоты только для лиганда III и в меньшей степени для лиганда IV (рис. 5в и 5г). Для лигандов I, II и V характер зависимости отличается от вышеописанного (рис. 5а, 5б и 5д соответственно), в частности, в случае двух последних соединений при экстракции ими гадолиния(III) наблюдается резкий (особенно заметный у КЭФО II) рост величины D_{Ln} с повышением концентрации HNO_3 , в результате чего степень извлечения этого лантанида из 5 моль/л азотной кислоты в одну стадию достигает 92%. Экстракция лантанидов иттриевой подгруппы в целом протекает более эффективно, чем цериевой, для всех исследованных лигандов. Как известно, эффективность экстракции лантанидов нейтральными фосфорорганическими соединениями следует известному правилу изменения прочности координационных комплексов лантанидов (“гадолиниевый угол”) [32]: $(La > Nd) < (Ho < Yb)$, хотя для исследованных КЭФО селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов невелика, а заметную селективность проявляет только лиганд II. Так, коэффициенты разделения в парах Ho(III)/Nd(III) и Yb(III)/La(III) равны соответственно 3.2 и 4.6 при концентрации азотной кислоты 5 моль/л, что позволяет рассматривать данный лиганд как перспективный экстрагент для группового разделения лантанидов.

Особо обращает на себя внимание тот факт, что лиганды, продемонстрировавшие наивысшую экстракционную способность по отношению к актинидам (соединения III и IV), обнаруживают низкую эффективность при экстракции лантанидов и, наоборот, лиганд II², содержащий в молекуле одну фосфорильную группу в сочетании с двумя карбонильными, проявляет высокую экстракционную способность по отношению к лантанидам (особенно к Gd, Ho и Yb), что вполне согласуется с ранее опубликованными данными по экстракции лантанидов дифенилфосфорилированными производными моно- и дикетонов алифатического ряда [29, 30]. Особый интерес представляет лиганд V, демонстрирующий существенную экстракционную способность для актинидов и одновременно показывающий достаточно высокие результаты при экстракции всех

² Именно это соединение, содержащее дополнительный центр координации — кетогруппу, показало наивысшую экстракционную способность по отношению к Gd(III). Необходимо отметить, что ранее существенный положительный эффект, оказываемый на экстракционные характеристики лигандов дополнительным координирующим центром, наблюдали и для других типов фосфоразотистых соединений — фосфиламинов и фосфирилмочевин [33–35].

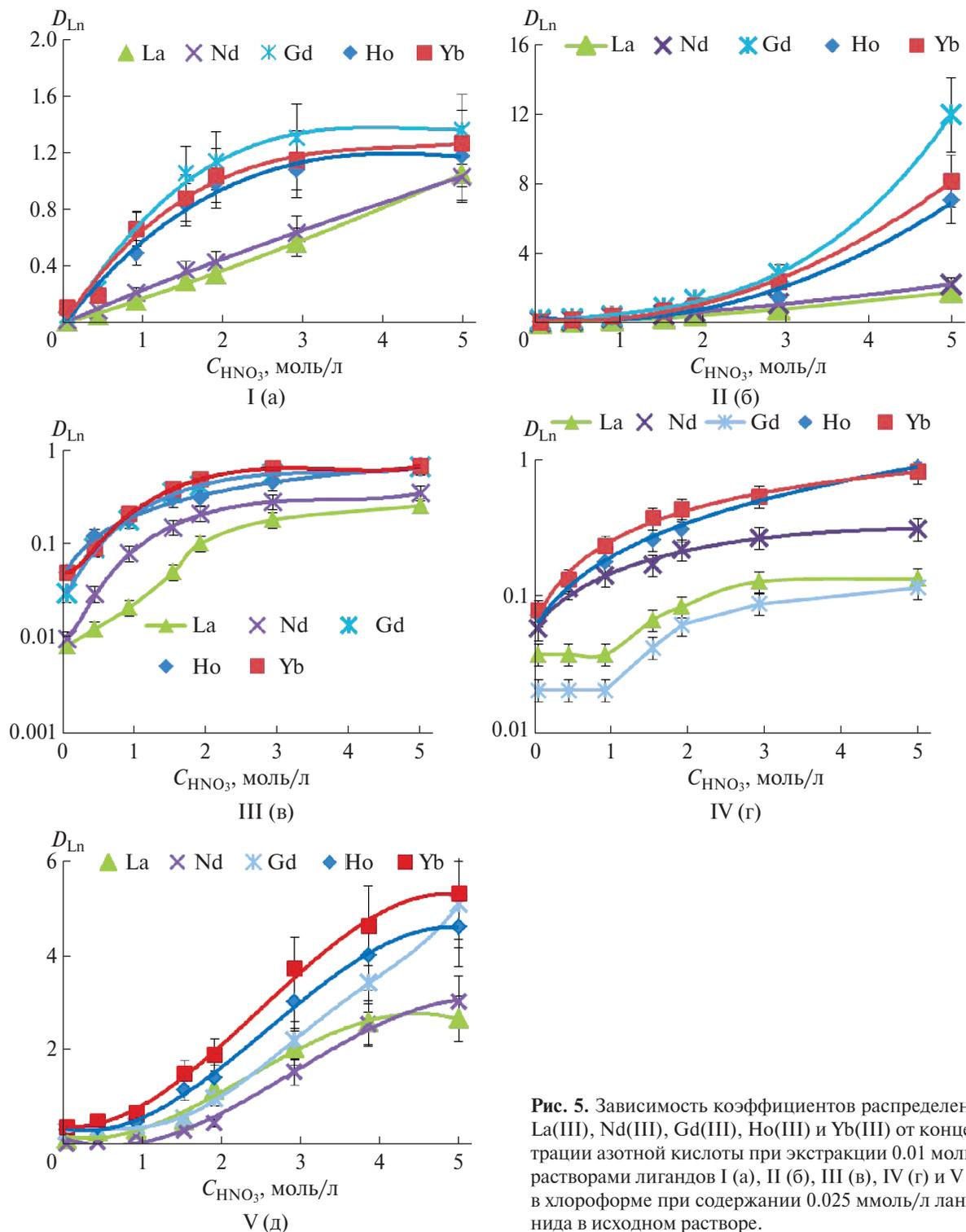


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Yb(III) от концентрации азотной кислоты при экстракции 0.01 моль/л растворами лигандов I (а), II (б), III (в), IV (г) и V (д) в хлороформе при содержании 0.025 ммоль/л лантанида в исходном растворе.

пяти исследованных лантанидов. Проявляемая этим соединением относительно высокая эффективность комплексообразования для катионов *f*-элементов различных типов, по всей вероятности, может быть связана с тем, что именно у этого соединения количество комплексообразующих фрагментов

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, приходящихся на единицу молекулы лиганда, является максимальным.

Методом сдвига экстракционного равновесия при изменении концентрации экстрагентов II и V установлены составы комплексных соединений с Gd(III) и Nd(III) в растворе 1 моль/л HNO_3 . Для

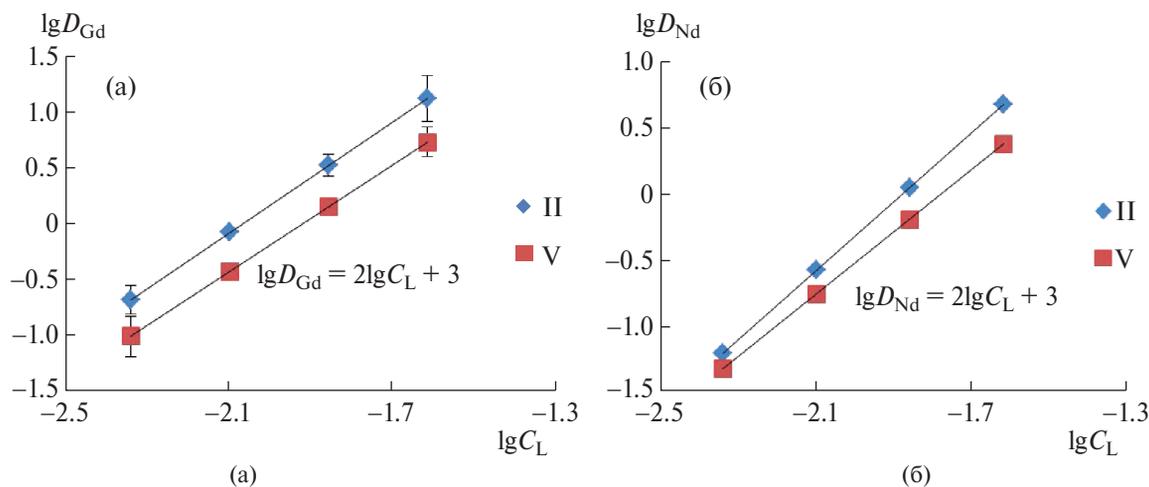


Рис. 6. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения Gd(III) (а) и Nd(III) (б) от концентрации лиганда C_L при экстракции соединениями II и V из 1 моль/л HNO_3 в CHCl_3 (исходная концентрация Ln(III) в водной фазе 0.025 ммоль/л).

этих КЭФО характерно образование *бис*-лигандных комплексов: угловой коэффициент линейной зависимости в билогарифмических координатах на рис. 6а и 6б близок к 2. Образование такого рода комплексов вполне согласуется с результатами ранее выполненных исследований комплексообразования лантанидов с родственными бидентатными функционализированными фосфиноксидами $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}'$ [36] и $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}'_2$ [3, 37, 38], а также с фосфорилмочевинами $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NHR}'$ [39], где было показано, что лантаниды экстрагируются в виде катионных и нейтральных комплексов $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$ и $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$ при $n=2$. При этом в области малых концентраций HNO_3 лантаниды экстрагируются преимущественно в виде нейтральных комплексов состава $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_3]^0$, а с увеличением концентрации кислоты растет содержание комплексов состава $[\text{Ln}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]^+(\text{NO}_3)^-$, соответственно, возрастают и коэффициенты распределения при экстракции лантанидов [13], что также вполне согласуется с полученными экспериментальными данными.

На рис. 7 представлены количественные характеристики экстракции актинидов и лантанидов КЭФО I–V и эталонным дифенил[(N,N-дибутилкарбамоил)метил]фосфиноксидом (КМФО) из 5 моль/л HNO_3 . Как видно из представленных данных, экстракционная способность КЭФО существенно выше, чем эталонного КМФО, для всех исследованных *f*-элементов, при этом в ходе экстракции актинидов наивысшие значения коэффициентов распределения были получены для соединения III, а при экстракции лантанидов — для соединений II и V. Тот факт, что наблюдаются крити-

ческие различия в эффективности экстракции *4f*- и *5f*-элементов одними и теми же экстрагентами, относящимися к классу (2-карбамоилэтил)дифенилфосфиноксидов, по-видимому, свидетельствует о различном характере механизмов комплексообразования для актинидов и лантанидов в исследованных экстракционных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан универсальный метод получения (2-карбамоилэтил)-дифенилфосфиноксидов, делающий в равной степени доступными как относительно простые потенциально бидентатные, так и более сложные олигодентатные представители этого типа соединений. Исследование экстракционной способности синтезированных соединений по отношению к актинидам и лантанидам показало, что такие лиганды являются эффективными экстрагентами как *4f*-, так и *5f*-элементов: степень извлечения за одну стадию в случае актинидов достигает ~85%, а для лантанидов доходит до ~92%. Выявлены основные элементы структуры Р,Р-дифенилфосфорилированных КЭФО, наличие которых в молекулах лиганда обеспечивает достижение соответствующими соединениями высокой эффективности экстракции по отношению либо к актинидам, либо к лантанидам. Простота и технологичность разработанного метода синтеза лигандов данного типа и продемонстрированная ими эффективность и селективность экстракции *f*-элементов позволяют сделать вывод о перспективности применения соответствующих, а также структурно близких им соединений для экстракционного концентрирования актинидов и лантанидов

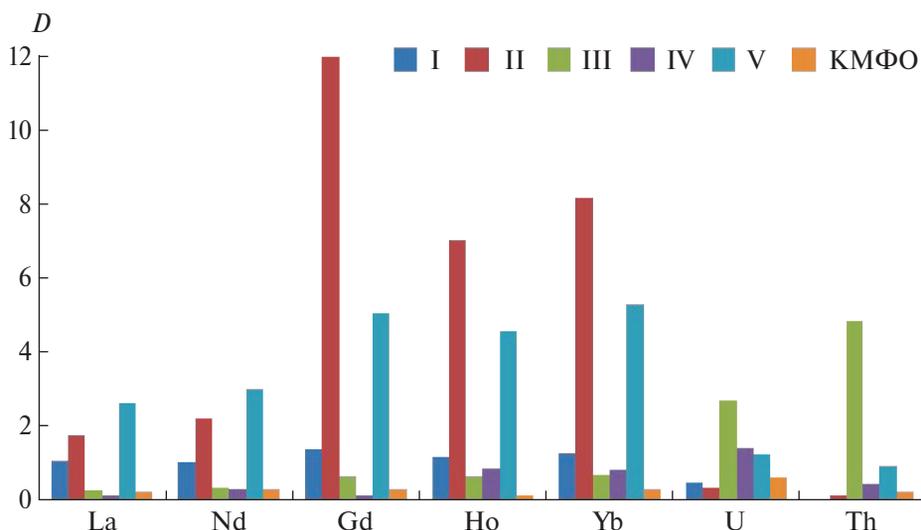


Рис. 7. Коэффициенты распределения f -элементов при экстракции 0.01 моль/л растворами КЭФО I–V и КМФО в хлороформе из 5 моль/л HNO_3 .

из азотнокислых растворов и решения иных технологических и аналитических задач.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования (ЯМР-спектрометры) Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00329).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 257. [*Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 3. P. 257. https://doi.org/10.1134/S1066362216030061*]
2. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. P. 7229. <https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
3. Wang C.-Z., Shi W.-Q., Lan J.-H. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 19. P. 10904. <https://doi.org/10.1021/ic400895d>
4. Wang C.-Zh., Lan J.-H., Zhao Yu.-L. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 1. P. 196. <https://doi.org/10.1021/ic301592f>
5. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P. et al. // Polyhedron. 2018. V. 142. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.12.025>
6. Gorden A.E.V., DeVore II M.A., Maynard B.A. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 7. P. 3445. <https://doi.org/10.1021/ic300887p>
7. Schurhammer R., Erhart V., Troxler L., Wipff G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. № 11. P. 2423. <https://doi.org/10.1039/A906720E>
8. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М. и др. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1161. [*Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M. et al. // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. № 7. P. 503. https://doi.org/10.1070/RC1968v037n07ABEN001662*]
9. Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2005. Т. 49. № 2. С. 86.
10. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
11. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 2. С. 237.
12. Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Мастрюкова Т.А., Чмутова М.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 11. С. 2624.
13. Розен А.М. // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 1996. Т. 40. № 6. С. 42.
14. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052. [*Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. P. 973. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEN000241*]

15. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. С. 95. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384>]
16. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2021. V. 39. № 7. P. 679. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1856998>
17. Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 9. С. 2112.
18. Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E. et al. // J. Radioanal. Chem. 1983. V. 80. № 1–2. P. 63. <https://doi.org/10.1007/BF02517648>
19. Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1080/07366298608917853>
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 6. С. 506. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkovich A.N. et al. // Radiochemistry. 2002. V. 44. № 6. P. 559.]
21. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 5. С. 427. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkovich A.N. et al. // Radiochemistry. 2004. V. 46. № 5. P. 461. <https://doi.org/10.1007/s11137-005-0010-0>]
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 4. С. 336. [Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkovich A.N. // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 4. P. 338. <https://doi.org/10.1134/s106636221604007x>]
23. Coupez B., Boehme C., Wipff G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 23. P. 5716. <https://doi.org/10.1039b207177k>
24. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. № 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
25. Gatrone R.C., Kaplan L., Horwitz E.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 1987. V. 5. № 6. P. 1075. <https://doi.org/10.1080/07366298708918611>
26. Gatrone R.C., Horwitz E.P., Rickert P.G., Diamond H. // Solvent Extr. Ion Exch. 1989. V. 7. № 5. P. 793. <https://doi.org/10.1080/07360298908962338>
27. Chiarizia R., Horwitz E.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. № 1. P. 108. <http://dx.doi.org/10.1080/07366299208918094>
28. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
29. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 12. P. 5162. <https://doi.org/10.1039/c5dt04963f>
30. Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 513. [Safikulina A.M., Borisova N.E., Lizunov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 524. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2204016X>]
31. Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397. [Matveeva A.G., Grigoriev M.S., Dvoryanchikova T.K. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 2. P. 399. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0056-z>]
32. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 493 с.
33. Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Матвеева А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 115. [Safikulina A.M., Sinegribova O.A., Matveeva A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 1. P. 108. <https://doi.org/10.1134/S0036023612010196>
34. Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Алыпов И.В. и др. // Аналитика. 2022. Т. 12. № 5. С. 340. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.5.340.350>
35. Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1283. [Safikulina A.M., Borisova N.E., Lizunov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 9. P. 1416. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090100>]
36. Babecki R., Platt A.W.G., Russell D.R. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 171. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84658-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84658-7)
37. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 155. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89134-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89134-3)
38. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1856. [Sharova E.V., Artyushin O.I., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. Chemic. Bull. 2008. V. 57. № 9. P. 1890. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0255-9>]
39. Матросов Е.И., Горюнов Е.И., Баулина Т.В. и др. // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 2. С. 191. [Matrosov E.I., Goryunov E.I., Baulina T.V. et al. // Dokl. Chem. 2010. V. 432. Part 1. P. 136. <https://doi.org/10.1134/S0012500810050058>]

DERIVATIVES OF (2-CARBAMOYL ETHYL)DIPHENYLPHOSPHINE OXIDES: SYNTHESIS AND EXTRACTION PROPERTIES WITH RESPECT TO ACTINIDES AND LANTHANIDES

A. M. Safiulina^{a, b *}, A. V. Lizunov^a, E. I. Goryunov^c, G. V. Bodrin^c,
I. B. Goryunov^c, T. V. Strelkova^c, M. S. Grigor'ev^d, V. K. Brel'^c, I. G. Tananaev^f

^aBochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123098 Russia

^bMendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

^cNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

^dFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

^eFederal Research Center "Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Apatity, 184209 Russia

^fTananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials,
RAS, Apatity, 184209 Russia

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru

A series of (2-carbamoyl ethyl)diphenylphosphine oxides (KFO) has been synthesized from commercially available reagents — diphenyl chlorophosphine and acrylamides. The influence of the number of ligand fragments of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})$, the nature of the oligoyl radical binding these fragments, as well as the presence of additional coordination centers in the KEFO molecule on the extraction properties of KEFO with respect to actinides and lanthanides was investigated. It was found that N,N'-methylene-bis[3-(diphenylphosphoryl)] has the greatest efficiency in the extraction of actinidespropionamide] (III), in which two diphenylphosphorylpropionyl radicals are bound by a rigid HNCH_2NH linker (the degree of extraction of U(VI) reaches ~73%, and Th(IV) — ~85%), while in the case of lanthanides, on the contrary, ligand V, containing the maximum amount of this kind of phosphoryl carbonyl radicals attached to a conformationally non-rigid nitrogenous heterocyclic matrix, as well as KEFO (II), containing an additional C=O group in an alkyl radical attached to a nitrogen atom, has significant advantages carbamoyl fragment (when using this compound, gadolinium extraction is close to 92%). The obtained data show that highly effective and selective extractants of both 4f and 5f elements can be created on the basis of (2-carbamoyl ethyl)diphenylphosphine oxide structure.

Keywords: extraction, actinides, lanthanides, organophosphorus compounds, (2-carbamoyl ethyl)diphenylphosphine oxides

УДК 539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoO_3 И $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, ПОЛУЧЕННЫХ АТОМНО-СЛОЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ© 2024 г. А. М. Максумова^а, И. С. Бодалев^б, И. М. Абдулагатов^{а, *}, М. Х. Рабаданов^а, А. И. Абдулагатов^а^а Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева, 43а, Махачкала, 367000 Россия^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия* e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Проведено *ex situ* исследование молибденооксидных (MoO_3) и титан-молибденовых оксидных ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) тонких пленок, полученных при 150°C методом атомно-слоевого осаждения с использованием тетрахлорида титана (TiCl_4), оксотетрахлорида молибдена (MoOCl_4) и воды. Атомно-слоевое осаждение $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$. В работе получены два типа пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, в которых соотношение субциклов составляло 1:1 (1Ti1MoO) и 1:7 (1Ti7MoO). Методами спектроскопической эллипсометрии и рентгеновской рефлектометрии определена постоянная роста пленок. Методом рентгеновской рефлектометрии определены также значения плотности и среднеквадратичной шероховатости пленок. При помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлен состав пленок и выяснено, что степень окисления молибдена в пленках MoO_3 и 1Ti7MoO равна +6, а в пленке 1Ti1MoO обнаружен молибден в степени окисления +5 и +6. Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные пленки имеют аморфную структуру.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, титан-молибденовые оксиды, оксид молибдена, тетрахлорид титана, оксотетрахлорид молибдена

DOI: 10.31857/S0044457X24010136 EDN: ZYWEVC

ВВЕДЕНИЕ

Триоксид молибдена MoO_3 является фоточувствительным непрямозонным полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны от 2.9 до 3.15 эВ в монокристаллах и обладает слоистой структурой [1]. Благодаря уникальному строению и связанным с ним свойствам [2] MoO_3 может использоваться в различных областях твердотельной электроники [3], фотокатализе [4, 5], электрохромных и фотохромных устройствах [6], литий-ионных батареях [7], газовых сенсорах [8] и др. В свою очередь, смешанные титан-молибденовые оксиды востребованы в фотокатализе [9, 10]. Легированные молибденом пленки оксида титана демонстрируют улучшенные по сравнению с TiO_2 фотокаталитические свойства в видимой части солнечного спектра [11], а также могут найти применение в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах [12] и активного материала в газовых сенсорах [13] и др.

Данное исследование является продолжением работы [14], посвященной *in situ* исследованию процесса атомно-слоевого осаждения MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 и H_2O методом

кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) в диапазоне температур 115–180°C. Метод атомно-слоевого осаждения (АСО), разработанный советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым [15, 16], является прецизионным методом, позволяющим получать однородные и высококонформные оксидные пленки различного состава [17]. Рост пленки в АСО осуществляется за счет повторяющихся поверхностных реакций. Вследствие цикличности процесса возможен контроль толщины осаждаемой пленки и прецизионное легирование. Несмотря на то, что в основе метода АСО лежат принципы, гарантирующие формирование на поверхности твердых тел моно- и полислоев заданного состава и строения, необходима идентификация состава и строения целевого продукта с использованием физико-химических методов [18]. Данная работа посвящена *ex situ* анализу полученных методом АСО пленок MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ с привлечением комплекса оптических и рентгеновских методов исследования. Пленки были проанализированы методами спектроскопической эллипсометрии (СЭ) [19–21], рентгеновской рефлектометрии (РР или

метод отражения рентгеновских лучей), которая дает информацию о толщине, плотности и среднеквадратичной шероховатости получаемых тонких пленок [22–24], а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющей определить элементный состав пленок и химическое состояние атомов на уровне 3–5 нм [25, 26].

Цель настоящей работы заключалась в выявлении химико-технологических подходов к синтезу методом АСО тонких пленок MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ путем определения закономерностей процесса роста от условий синтеза, в частности от выбранной химии поверхности, с привлечением *in situ* и *ex situ* методик анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО “АСО НаноТех” (Махачкала, Россия). Экспериментальная установка оборудована вакуумной камерой с горячими стенками, которая продувалась потоком инертного газа (газ-носитель). В процессе АСО прекурсоры напускали в поток газ-носителя для переноса в реакционную зону. Рост всех пленок проводили при 150°C. В качестве инертного газа использовали азот особой степени чистоты (ос. ч., ООО “Гермес-газ”, 99.999%). Давление в реакторе поддерживали азотом ~1.0 Торр. Чистота TiCl_4 (CAS номер 7550450, Sigma-Aldrich) и MoOCl_4 (CAS номер 13814750, Sigma-Aldrich) составляла ≥ 99.0 и 97.0% соответственно. MoOCl_4 или TiCl_4 загружали в контейнер для подачи реагента в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Воду перед использованием деионизировали и дегазировали. Во время АСО MoOCl_4 нагревали до 60°C для достижения достаточного давления паров сублимации. Температура плавления MoOCl_4 составляет ~105°C [27]. Из литературных источников известно, что MoOCl_4 термически нестабилен и при комнатной температуре медленно разлагается [28]. Несмотря на это, изменение цвета прекурсора после нагревания в контейнере до 60°C не наблюдалось.

Для осаждения пленок в качестве подложек использовали кремниевые пластины Si(100) размером 1.5 × 1.5 см со слоем естественного оксида кремния толщиной ~20 Å. До нанесения покрытий подложки последовательно очищали ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой и высушивали в потоке N_2 (ос. ч.). До начала осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение ~30 мин для дегазации. До начала АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ поверхность Si(100) покрывали в том же реакторе АСО-пленкой

Al_2O_3 толщиной ~60 Å, для этого использовали триметилалюминий (ТМА) и H_2O .

Данные рентгеновской рефлектометрии и рентгенодифракционного анализа (РДА) получены при помощи исследовательского комплекса Bruker D8 Discover. Для моделирования слоев в составе пленок для рентгеновской рефлектометрии использовали пакет программ Bruker DiffraC.Suite. Методом рентгеновской рефлектометрии была получена информация о толщине, плотности и среднеквадратичной шероховатости (RMS) пленок, а методом рентгенодифракционного анализа — информация об их кристаллической структуре.

С помощью РФЭС определяли атомный состав и энергию связей элементов в пленке. Данные РФЭС получены с использованием комплексного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, снабженного монохроматическим рентгеновским AlK_α -источником (1486.6 эВ) с энергией пропускания 100.0 эВ для обзорных спектров и 50.0 эВ для спектров высокого разрешения. Размер шага сканирования составлял 0.5 эВ для обзорных спектров и 0.1 эВ для спектров высокого разрешения. Все спектры были откалиброваны по пику C1s с центром при 284.8 эВ. Разложение спектральных фотоэлектронных линий проводили функцией Гаусса, фоновую составляющую вычитали методом Ширли. Удаление приповерхностного слоя ионами Ar^+ до снятия спектров не проводили из-за возможной модификации химического состава пленок.

Многоволновой спектроскопический эллипсометр (Film Sense) использовали для определения толщины полученных тонких пленок на кремниевой подложке. Для моделирования слоев в пленках использовали программное обеспечение эллипсометра. Эллипсометрические измерения проводили следующим образом. Задавали сэндвич-модель: подложка — Si, первый слой — естественный оксид кремния толщиной 25 Å, второй слой — аморфный оксид алюминия толщиной 50 Å, третий слой — оксид титана толщиной x в случае пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и оксид молибдена толщиной x в случае пленок MoO_3 . Слои выбирали из имеющейся у эллипсометра базы данных. В используемой базе данных при длине волны света 630 нм для естественного SiO_2 на кремнии показатель преломления составляет 1.46, для Al_2O_3 — 1.65, для TiO_2 — 2.59, для MoO_3 — 2.19. Эллипсометрические измерения проводили после определения состава пленок методом РФЭС и определения толщины, плотности и среднеквадратичной шероховатости пленок методом рентгеновской рефлектометрии. В случае пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, ввиду от-

сутствия точных данных о структуре пленок и низкого содержания молибдена в пленках, его содержанием пренебрегали. Толщина естественного оксида кремния на кремниевой подложке и затравочного слоя оксида алюминия была определена в предварительных экспериментах.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла АСО MoO_3 или суперцикла $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ составляло 1.0 и 30.0 с соответственно. Парциальное давление MoOCl_4 , TiCl_4 и H_2O при времени напуска 1.0 с составляло ~5, ~15 и ~50 м Торр соответственно.

Термохимические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (версия 9).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ АСО-пленок методами спектроскопической эллипсометрии, рентгеновской рефлекто- и дифрактометрии

Пленки MoO_3 . На рис. 1 приведены данные спектроскопической эллипсометрии зависимости толщины АСО-пленки от количества циклов АСО, полученные для пленок MoO_3 .

На графике приведены значения толщины пленок, полученных с использованием 50, 150 и 200 циклов АСО. Как видно из рисунка, наблюдается увеличение толщины с увеличением количества циклов АСО, постоянная роста для пленки, полученной с использованием 200 циклов АСО, составила $0.15 \text{ \AA}/\text{цикл}$. Для пленки, полученной в результате процесса с использованием 150 циклов АСО, постоянная роста составила $0.17 \text{ \AA}/\text{цикл}$, а при количестве циклов АСО, равном 50, значение постоянной роста составило $0.4 \text{ \AA}/\text{цикл}$. Таким образом,

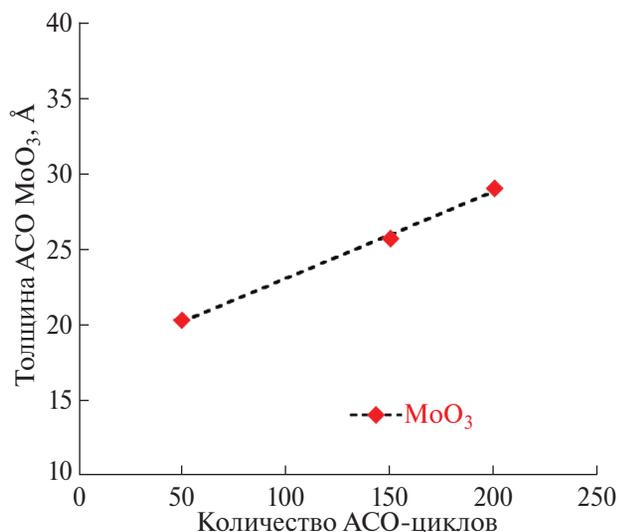


Рис. 1. СЭ-данные зависимости толщины пленок MoO_3 от числа АСО-циклов на затравочном Al_2O_3 .

для данного процесса наблюдается тенденция уменьшения постоянной роста с увеличением количества циклов АСО и установления на значении $\sim 0.15 \text{ \AA}/\text{цикл}$, это объясняется тем, что на этапе нуклеации на затравочном слое Al_2O_3 постоянная роста выше, а по мере образования монослоя MoO_3 на поверхности при установившемся режиме формирования пленки значение постоянной роста стабилизируется на одном уровне. Такой тип роста АСО-пленок ранее характеризовался как поверхностно-стимулированный [29].

Методом рентгеновской рефлектометрии была определена постоянная роста, среднеквадратичная шероховатость и плотность пленок MoO_3 , полученных на Si-подложке со слоем Al_2O_3 с использованием 200 циклов $\text{MoOCl}_4\text{-H}_2\text{O}$. Постоянная роста пленки MoO_3 составила $0.2 \text{ \AA}/\text{цикл}$, плотность — $3.9 \text{ г}/\text{см}^3$, шероховатость — 9.2 \AA . Для сравнения плотность кристаллического MoO_3 составляет $4.69 \text{ г}/\text{см}^3$ [27]. Полученные значения постоянной роста для АСО MoO_3 методами СЭ и РР практически совпадают с расчетным значением, полученным с использованием плотности пленки и прироста массы за цикл из КПМ ($7.0 \text{ нг}/\text{см}^2$) [14], которое равно $0.18 \text{ \AA}/\text{цикл}$. Данное значение также близко к значению $0.1 \text{ \AA}/\text{цикл}$, ранее полученному для АСО MoO_3 при 300°C с использованием тех же прекурсоров [30]. Постоянные роста, полученные с использованием MoOCl_4 и H_2O , ниже значений, полученных с использованием металлоорганических (МО) прекурсоров, которые для термического АСО составляют $0.3\text{--}1.0 \text{ \AA}/\text{цикл}$ [31–33]. Это может быть связано с меньшей термической стабильностью МО-прекурсоров, что согласуется с присутствием в пленках примесей углерода и азота [31, 34]. Плотность полученной в данной работе пленки MoO_3 близка к значению для пленки аморфного MoO_3 , полученной в работе [35] при помощи плазменно-стимулированного АСО при температуре 150°C ($4.2 \text{ г}/\text{см}^3$) с использованием $(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ и плазмы O_2 .

РДА полученной нами MoO_3 пленки показал, что она имеет аморфную структуру.

Пленки $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. АСО $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ проводили с использованием суперциклов, состоящих из субциклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$. В работе получены два типа пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, в которых соотношение субциклов составляло 1:1 (1Ti1MoO) и 1:7 (1Ti7MoO).

На рис. 2 приведены данные СЭ-зависимости толщины пленок $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ от количества суперциклов.

Наблюдается увеличение толщины с увеличением количества суперциклов АСО. Данные постоянной

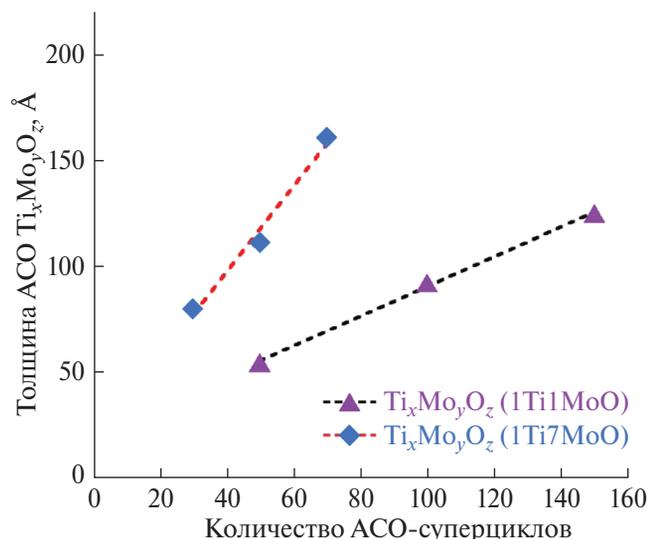


Рис. 2. СЭ-данные зависимости толщины пленок Ti_xMo_yO_z от числа АСО-суперциклов на затравочном Al₂O₃.

роста из СЭ составили 0.83 и 2.3 Å/суперцикл для 1Ti1MoO (150 суперциклов) и 1Ti7MoO (70 суперциклов) соответственно. Поскольку интерполяционные линии не проходят через начало координат, как и в случае АСО MoO₃ на Al₂O₃, можно предположить поверхностно-стимулированный механизм роста [29].

Методом рентгеновской рефлектометрии были определены постоянная роста, среднеквадратичная шероховатость и плотность полученных пленок. Постоянная роста для пленки, полученной из процесса 1Ti1MoO с использованием 150 суперциклов АСО, составила 0.5 Å/суперцикл, плотность — 4.11 г/см³, шероховатость — 7.13 Å. Расчетное значение постоянной роста с использованием значения плотности пленки и прироста массы за суперцикл из КПМ (37.0 нг/см²) [14] составило 0.9 Å/суперцикл.

Постоянная роста для пленки, полученной из процесса 1Ti7MoO с использованием 70 суперциклов АСО, составила 1.55 Å/суперцикл, плотность — 4.47 г/см³, шероховатость — 8.52 Å. Ожидаемое значение постоянной роста для процесса 1Ti7MoO, полученное с использованием плотности пленки и прироста массы за суперцикл из КПМ (80.0 нг/см²) [14], составило 1.79 Å/суперцикл.

Таким образом, для пленок 1Ti1MoO и 1Ti7MoO значения постоянной роста, полученные методом спектроскопической эллипсометрии, немного выше значений, полученных методом рентгеновской рефлектометрии. Ожидаемые значения, рассчитанные с использованием данных КПМ, немного ниже данных постоянной роста, полученных методами СЭ и

РР, это может быть связано с тем, что для расчета используется только прирост массы в устоявшемся режиме без учета нуклеационного периода на Al₂O₃.

Увеличение плотности пленок с 4.11 до 4.47 г/см³ при повышении количества субциклов MoOCl₄/H₂O объясняли увеличением концентрации молибдена. Для сравнения плотность аморфной АСО-пленки TiO₂, полученной при схожих условиях с использованием TiCl₄ и H₂O, составляет 3.7 г/см³ [36], а плотность пленки MoO₃ равна 3.9 г/см³ (настоящая работа).

Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные пленки имеют аморфную структуру.

РФЭС-анализ

АСО-пленки MoO₃. Элементный состав полученных на затравочном слое Al₂O₃ пленок MoO₃ определяли из обзорных спектров РФЭС. Анализ пленки толщиной 40 Å показал следующий состав: Mo3d (3.00 ат. %), Al2p (24.44 ат. %), O1s (51.57 ат. %), Cl1s (20.99 ат. %). Содержание атомов хлора в пленках было ниже чувствительности инструмента (~0.5 ат. %), что говорит о полноте реакций гидролиза. Присутствие атомов алюминия обусловлено тем, что Al₂O₃ осаждался на поверхность подложки в качестве затравочного слоя, а также тем, что толщина MoO₃ меньше глубины пробы РФЭС, составляющей ~50 Å. Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между осаждением и анализом РФЭС, т.е. отсутствуют примеси, связанные с неполнотой поверхностной реакции, по сравнению с металлоорганическими прекурсорами [31, 34], где для АСО MoO₃ в качестве прекурсора молибдена использовали оксоамидинаты Mo(VI) в комбинации с O₃ или O₃/H₂O, и сообщается об образовании частично азотированного оксида молибдена (MoON_x) из-за примесей азота. В работе [33], где для АСО MoO₃ использован β-дикетонат молибдена (MoO₂(thd)₂) в комбинации с O₃, сообщается, что основной примесью в полученной пленке был водород (2–7 ат. %), а содержание С и N составляло ~1 ат. %. В работе [37] РФЭС-анализ АСО-пленок оксида молибдена, полученного с использованием (NtBu)₂(NMe₂)₂Mo и O₃, показал присутствие примесей азота на уровне 9 ат. %, а содержание примесей углерода и водорода составляло ~1 ат. %. Присутствие примесей может влиять на свойства полученных пленок.

Для детального определения химического состояния молибдена в полученных пленках было выполнено РФЭС-сканирование высокого разрешения

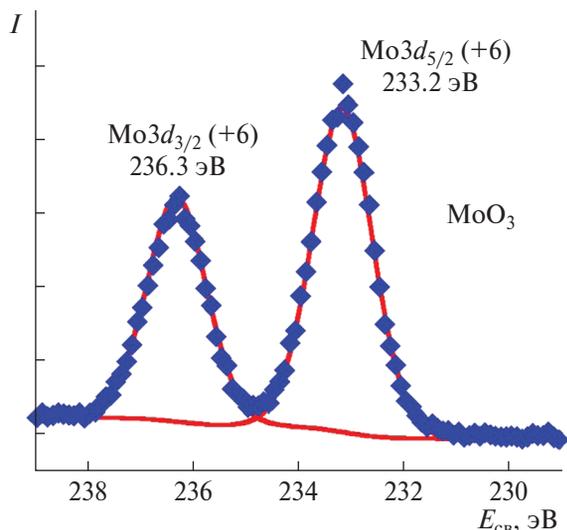


Рис. 3. РФЭС-спектр линии $Mo3d$ высокого разрешения с моделями для пленки MoO_3 , полученной при $150^\circ C$ с использованием $MoOCl_4$ и H_2O .

в области спектральных линий $3d$ -уровня Mo . На рис. 3 приведен спектр РФЭС для АСО-пленки MoO_3 (на Al_2O_3), полученной при температуре $150^\circ C$ с использованием $MoOCl_4$ и H_2O . В спектре остовных уровней $Mo 3d$ преобладает спин-орбитальный дублет $Mo3d_{3/2}-Mo3d_{5/2}$. Позиция пика $Mo3d_{5/2}$ с энергией связи 233.2 эВ находится в пределах литературных значений для MoO_3 , где Mo имеет степень окисления $+6$ [38]. Позиция пика $Mo3d_{3/2}$ с энергией связи 236.3 эВ [39] также находится в пределах литературных значений для Mo^{6+} , что соответствует степени окисления молибдена в прекурсор ($MoOCl_4$).

Из литературных данных РФЭС-анализ пленок оксида молибдена, полученных с использованием $(NtBu)_2(NMe_2)_2Mo(VI)$ [35], $MoO_2(tBuAMD)_2(VI)$ [31], $Mo(ethylbenzene)_2(II)$ и H_2O [40], $MoO_2(thd)_2(VI)$ и O_3 [33], указывает на смещение пиков $Mo3d$, связанное с частичным восстановлением молибдена (для $(NtBu)_2(NMe_2)_2Mo$, $MoO_2(tBuAMD)_2$ и $MoO_2(thd)_2(VI)$) и частичным окислением (для $Mo(ethylbenzene)_2(II)$) до степени окисления $+4$, $+5$, что говорит о неидеальности выбранной в этих работах химии поверхности для роста MoO_3 .

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов кислорода ($O 1s$) для пленок MoO_3 , показали синглетный пик с энергией связи 531.5 эВ, что можно отнести к связи $Al-OH$, пик для которой, по данным [41], наблюдается при энергии связи $531.3-531.4$ эВ, а также к адсорбированной молекулярной воде и/или связи $O-H$ [42].

АСО-пленки $Ti_xMo_yO_z$. РФЭС-анализ пленки $1Ti1MoO$ толщиной 75 \AA показал следующий состав: $Ti 2p$ (27.12 ат. %), $Mo 3d$ (0.24 ат. %), $O 1s$ (48.94 ат. %), $Al 2p$ (4.11 ат. %), $C 1s$ (19.6 ат. %), а пленки $1Ti7MoO$ толщиной 108.5 \AA — $Ti 2p$ (20.61 ат. %), $Mo 3d$ (4.02 ат. %), $O 1s$ (50.72 ат. %), $Al 2p$ (4.24 ат. %), $C 1s$ (20.41 ат. %). Для обоих типов пленок содержание титана превышает содержание молибдена. Увеличение количества субциклов $MoOCl_4/H_2O$ от одного ($1Ti1MoO$) до семи ($1Ti7MoO$) приводит к увеличению концентрации молибдена в ~ 16.8 раз. Содержание атомов хлора в пленках ниже чувствительности инструмента (<0.5 ат. %). Присутствие атомов алюминия обусловлено предварительным осаждением на подложку Al_2O_3 , служившего в качестве затравочного слоя.

Исходя из полученных РФЭС-данных, вычислили расчетную плотность пленок $Ti_xMo_yO_z$ по правилу смесей:

$$\rho_{см} = 1 / (w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2), \quad (1)$$

где w_1 и w_2 — массовые доли атомов Ti и Mo в пленках соответственно, полученные методом РФЭС (настоящая работа); ρ_1 и ρ_2 — плотность АСО-пленок оксидов титана и молибдена соответственно. Из уравнения (1) получили значения 3.7 и 3.75 г/см³ для пленок $1Ti1MoO$ и $1Ti7MoO$ соответственно.

Используя основанное на правиле смесей уравнение, предложенное в работе [43], рассчитали атомную долю молибдена в полученных пленках:

$$\begin{aligned} \chi_{КПМ} &= n_{Mo} / (n_{Ti} + n_{Mo}) = \\ &= 1 / (1 + (M_{MoO_3} / M_{TiO_2}) \cdot \\ &\cdot (\Delta m_{sub, Ti-O} / \Delta m_{sub, Mo-O})), \end{aligned} \quad (2)$$

где Δm_{sub} (нг/см²) — прирост массы за субцикл (КПМ-данные работы [14] (для $1Ti1MoO$ $\Delta m_{sub, Ti-O} = 17.0$ нг/см², $\Delta m_{sub, Mo-O} = 20.0$ нг/см²; для $1Ti7MoO$ $\Delta m_{sub, Ti-O} = -2.0$ нг/см² и $\Delta m_{sub, Mo-O} = 82.0$ нг/см²)), M — молярная масса, рассчитали значение относительной концентрации ($\chi_{КПМ}$) молибдена в $1Ti1MoO$, равное 0.566 , что отличается от РФЭС-данных для $1Ti1MoO$ (0.009). Отклонение от правила смесей наблюдали и в других схожих АСО-процессах [36, 44–46]. Среди причин такого поведения систем называют эффект “конверсии” [47, 48] и связанные с ним процессы травления. Процесс конверсии в данном случае может протекать на стадии напуска $TiCl_4$ по схеме: $MoO_3 + TiCl_4(g) \rightarrow TiO_2 + MoOCl_4(g)$, $\Delta G(150^\circ C) = -5.5$ ккал/моль и/или $2MoO_3 + TiCl_4(g) \rightarrow TiO_2 + 2MoO_2Cl_2(g)$, $\Delta G(150^\circ C) = -6.4$ ккал/моль (в перерасчете на один атом молибдена $\Delta G(150^\circ C) = -3.2$ ккал/моль). Обе реакции

термодинамически разрешимы, при этом формирование MoOSCl₄ более выгодно, т. е. наряду с осаждением пленки происходит ее травление с переходом Mo в газовую фазу в результате перехода хлор-лигандов TiCl₄. Данными процессами травления ранее мы объясняли наблюдаемую на КПМ потерю массы после дозирования TiCl₄ (вместо ожидаемого прироста) в процессе АСО 1Ti1MoO [14]. Из данных РФЭС можно предположить, что процессы конверсии происходят и в ходе АСО 1Ti1MoO, хотя на КПМ и не наблюдалось явной потери массы во время напуска TiCl₄ [14]. Согласно расчетам, удаление титана в газовую фазу в результате перехода хлор-лигандов MoOSCl₄ является термодинамически невыгодным процессом.

Расчетным путем оценили количество удаляемого в газовую фазу MoO₃ во время субцикла TiCl₄/H₂O в процессе АСО 1Ti1MoO и 1Ti7MoO. Если предположить, что на субцикле TiCl₄/H₂O наряду с присоединением оксида титана происходит стравливание оксида молибдена в количестве Δ*m*_{etch,Mo-O}, нг/см², то массу последнего можно вычислить по уравнению

$$\chi_{\text{РФЭС}} = 1 / (1 + (M_{\text{MoO}_3} / M_{\text{TiO}_2}) (\Delta m_{\text{sub,Ti-O}} + \Delta m_{\text{etch,Mo-O}}) / (\Delta m_{\text{sub,Mo-O}} - \Delta m_{\text{etch,Mo-O}})), \quad (3)$$

где χ_{РФЭС} — относительная концентрация Mo из РФЭС (0.009 для 1Ti1MoO и 0.163 для 1Ti7MoO).

Для 1Ti1MoO Δ*m*_{etch,Mo-O} = 19.4 нг/см², что составляет 97% от общего количества присоединенного молибдена на субцикле MoOSCl₄/H₂O, а для 1Ti7MoO Δ*m*_{etch,Mo-O} = 61.2 нг/см² (75% от общего количества). Согласно уравнению реакции травления (MoO₃ + TiCl₄(г) → TiO₂ + MoOSCl₄(г)), стравливание оксида молибдена должно привести к образованию такого же количества оксида титана, масса которого составит 10.8 нг/см² в случае 1Ti1MoO и 33.9 нг/см² для 1Ti7MoO. Общий же прирост массы за суперцикл TiCl₄/H₂O складывается из массы оксида титана, образовавшегося после процесса конверсии, и массы оксида титана, осажденного по АСО-механизму за вычетом стравленного оксида молибдена: Δ*m*_{sub,Ti-O} = Δ*m*_{conv,sub,Ti-O} + Δ*m*_{ALD,sub,Ti-O} - Δ*m*_{etch,Mo-O}. Таким образом, за счет традиционного АСО в случае 1Ti1MoO осаждается 25.6 нг/см² TiO₂, а в случае 1Ti7MoO — 25.3 нг/см². Эти значения близки к величине прироста массы в процессе АСО TiO₂ с использованием TiCl₄ и H₂O при схожих условиях (22.0 нг/см²). Видно, что процесс конверсии (травления) наблюдается как в случае АСО 1Ti1MoO, так и в случае пленки 1Ti7MoO. Таким образом, процесс конверсии (травления) позволяет объяснить отклонение χ_{КПМ} от χ_{РФЭС}.

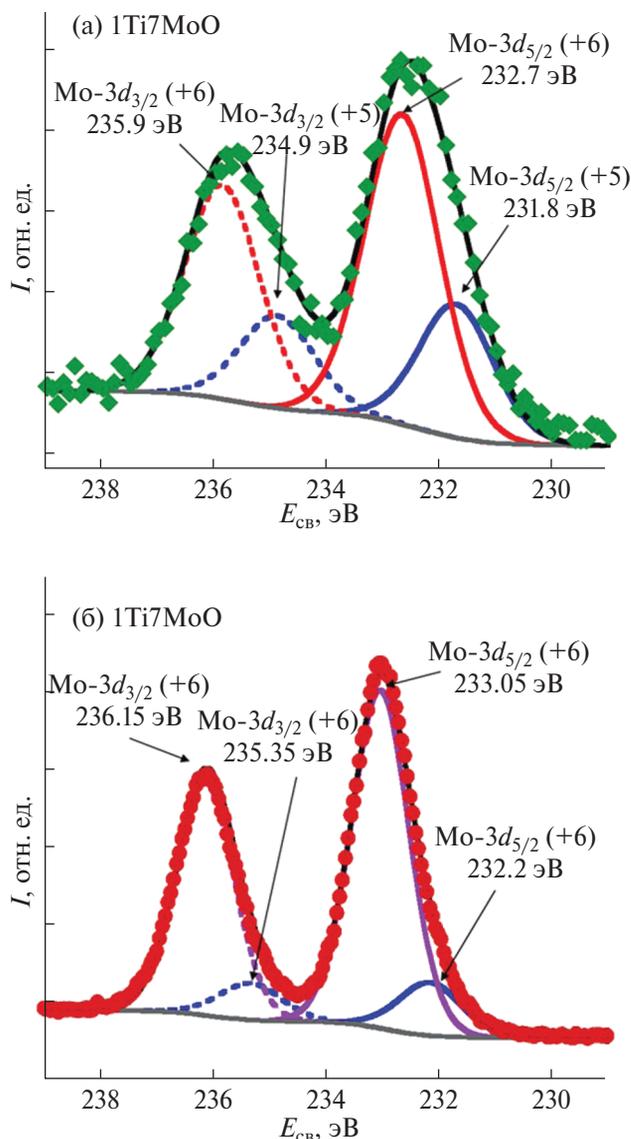


Рис. 4. РФЭС-спектр линии Mo 3*d* высокого разрешения с моделями для пленок: а — 1Ti1MoO и б — 1Ti7MoO, полученных при 150°C.

Спектральные данные и модели линий основного уровня Mo 3*d* для пленок 1Ti1MoO и 1Ti7MoO представлены на рис. 4а и 4б соответственно. Для пленки 1Ti1MoO Mo3*d*_{5/2} можно разложить на два пика с энергиями связи 232.7 и 231.8 эВ, что согласуется с литературными данными для Mo⁺⁶ [38] и Mo⁺⁵ [38] соответственно. Также для данной пленки Mo3*d*_{3/2} разложили на два пика с энергиями связи 235.9 эВ (Mo⁺⁶) [49] и 234.9 эВ (Mo⁺⁵) [50].

Для пленки 1Ti7MoO позиции пика Mo 3*d*_{5/2} с энергиями связи 233.05 [38] и 232.2 эВ [50], а также позиции пика Mo3*d*_{3/2} с энергиями связи 235.35 [51] и 236.15 эВ [51] находятся в пределах литературных значений, характерных для Mo⁺⁶.

РФЭС-сканы высокого разрешения, полученные в области энергий связи атомов титана (450–480 эВ, Ti 2*p*) для 1Ti1MoO и 1Ti7MoO, показали синглетный пик с энергией связи 458.8 эВ, что находится в пределах литературных значений для пленок TiO₂ и соответствует Ti⁺⁴ в TiCl₄ [52].

РФЭС-сканы высокого разрешения атомов кислорода показали синглетные пики с энергиями связи 530.2 и 530.4 эВ соответственно. Это отвечает O⁻², связанному с атомами молибдена (530.317 эВ) [32] и/или титана (529.9 эВ) [42]. Полученные данные также согласуются с энергиями связи Al–O (530.3–530.4 эВ) для АСО-пленок Al₂O₃, полученных с использованием тех же прекурсоров [41].

На РФЭС-сканах высокого разрешения атомов углерода пленок MoO₃ и Ti_xMo_yO_z обнаружены пики с энергией связи в пределах 284.8–284.9 эВ, которые, как известно из данных [41, 53], относятся к связям C–O и/или C–Н. Пики, наблюдаемые в диапазоне энергий связи 286.1–286.2 и 288.6–288.9 эВ, как правило, относят к связям C–O и C=O, а пики при энергии связи 291.8–291.9 эВ, предположительно, соответствуют переходу π → π* (291.5 эВ) [54].

Позиции пиков 3*d*-уровня Mo для пленок MoO₃ и 1Ti7MoO отличаются от пленки 1Ti1MoO, где наблюдаются пики частично восстановленного молибдена Mo⁺⁶ до Mo⁺⁵. Проведенный для пленки 1Ti1MoO анализ пиков 3*d*-уровня Mo с учетом их площади и ширины позволяет сделать вывод о том, что соотношение Mo⁺⁶ и Mo⁺⁵ составляет ~1.5:1. В данном случае относительная концентрация Mo⁺⁶ выше концентрации Mo⁺⁵, но она может быть завышена из-за возможного окисления на воздухе [50] верхних слоев пленок. Для сравнения в нашей предыдущей работе по АСО Al_xMo_yO_z с использованием ТМА, MoOCl₄ и H₂O [55] молибден в пленках частично восстановливался до +5 и +4. Признаков восстановления молибдена в пленке 1Ti7MoO не обнаружено (возможно из-за предела чувствительности инструмента). С увеличением количества субциклов MoOCl₄–H₂O процессы восстановления в пленках Ti_xMo_yO_z становятся менее выраженными.

Отклонение механизма поверхностных реакций от идеализированной схемы, представленной в работе [14], сопровождаемое восстановлением молибдена, может быть связано с формированием поверхностных комплексов (–O)_xTi ← :O=MoCl₄ (рис. 5), вследствие образования ковалентной связи между неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле MoOCl₄ с вакантными *d*-орбиталями атомов титана по донорно-акцепторному механизму. При образовании подобной связи при АСО 1Ti1MoO

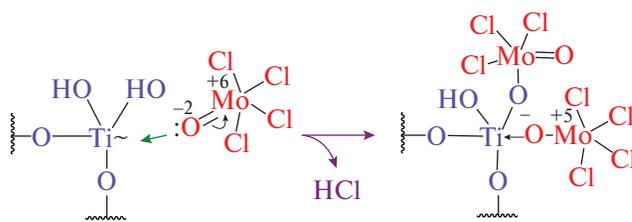


Рис. 5. Предлагаемая схема образования связи по донорно-акцепторному механизму в пленках Ti_xMo_yO_z с восстановлением молибдена.

есть вероятность переноса электронной плотности с атома кислорода на атом молибдена и гетеролитического разрыва связи в Mo=O-группе, что может привести к восстановлению Mo с +6 до +5. Подобные эффекты в АСО ранее рассмотрены на примере P=O: → Ti и P=O: → V поверхностных донорно-акцепторных комплексов и подробно описаны в работе [56].

По предложенному выше механизму во время стадии напуска MoOCl₄ открывается возможность замещения еще двух лигандов хлора (с учетом того, что два из четырех хлор-лигандов MoOCl₄, хемосорбированного по донорно-акцепторному механизму, вступают в реакцию замещения с парами H₂O, а два расходуются на образование мостиковых связей), и можно объяснить наблюдаемое на КПМ увеличение прироста массы в процессе АСО MoO₃ с 7.0 до 20.0 нг/см² во время АСО Ti_xMo_yO_z [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением комплекса рентгеновских и оптических методов анализа исследованы физико-химические аспекты роста молибденосидных и титан-молибденовых оксидных АСО-пленок, полученных с использованием TiCl₄, MoOCl₄ и H₂O. MoOCl₄ показал относительно высокую реакционную способность в процессах роста Ti_xMo_yO_z в сравнении с MoO₃ и, соответственно, перспективность его использования для получения других смешанных оксидов. Данное изменение в реакционности, возможно, связано с формированием связи по донорно-акцепторному механизму между атомами кислорода (:O=) оксомолибденовой группировки и атомами Ti. Однако реакция TiCl₄ с молибденосидной поверхностью ведет к удалению молибдена в газовую фазу (согласно расчетам, в форме MoOCl₄ и/или MoO₂Cl₂) за счет перехода лигандов Cl от Ti к Mo. Это приводит к отклонению от правила смесей и в итоге к снижению относительной концентрации Mo в получаемых пленках. Анализ состава полученных пленок MoO₃ показал присутствие Mo только в степени окисления +6, а в случае Ti_xMo_yO_z — частичное

восстановление Mo⁺⁶ до Mo⁺⁵ в процессе АСО 1Ti1MoO. Предположительно, восстановление молибдена происходит за счет разрыва двойной связи в оксогруппе MoOS₄ после формирования донорно-акцепторных связей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание FZNZ-2020-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goodenough J.B.* Chemistry and Uses of Molybdenum. Colorado: Climax Molybdenum Corp., 1982.
2. *Deb S.K.* Physical Properties of a Transition Metal Oxide: Optical and Photoelectric Properties of Single Crystal and Thin Film Molybdenum Trioxide. London: Proc. R. SOC., 1968.
3. *Jiang Y., Yan X., Cheng Y. et al.* // RSC Advances. 2019. V. 9. № 23. P. 13207. <https://doi.org/10.1039/C8RA10232E>
4. *Chen Y., Lu Ch., Xu L. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2010. V. 12. P. 3740. <https://doi.org/10.1039/C000744G>
5. *Huang L., Hu L., Zhang R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 25. [10.1016/j.apsusc.2013.05.106](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.106)
6. *Lin Sh.-Yu., Wang Ch.-M., Kao K.-Sh. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 53. № 1. P. 51. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-009-2055-6>
7. *Mai L., Hu B., Chen W. et al.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 21. P. 3712. <https://doi.org/10.1002/adma.200700883>
8. *Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Yu J. et al.* // Sensor. Actuat. B-Chem. 2010. V. 145. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2009.11.007>
9. *Huang J.-G., Guo Xu.-T., Wang B. et al.* // J. Spectrosc. 2015. V. 2015. P. 681850. <https://doi.org/10.1155/2015/68185010>
10. *Liu H., Ting L., Zhu Ch., Zhu Zh.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 153. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.013>
11. *Sreedhar M., Brijitta J., Reddy I.N. et al.* // Surf. Interface Anal. 2017. V. 50. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1002/sia.6355>
12. *Zhang J., Huang T., Zhang L., Yu A.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 44. P. 25300. <https://doi.org/10.1021/jp506401q>
13. *Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W. et al.* // Sensor. Actuat. B-Chem. 2002. V. 3. № 1–3. P. 276. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)01072-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)01072-3)
14. *Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. Вып. 10. С. 1490. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
15. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* // Тез. докл. Науч.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. 1965. С. 67.
16. *Малыгин А.А.* // Сб. тез. докл. III Междунар. семинара “Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021”. СПб., 2021. С. 13.
17. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
18. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 967. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080028>
19. *Кольцов С.И., Громов В.К., Алесковский В.Б.* Исследование методом иммерсионной эллипсометрии системы монокристаллический кремний — сверхтонкий слой оксида титана, синтезированный методом молекулярного наслаивания. Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск: Наука, 1983.
20. *Громов В.К., Кольцов С.И.* Аномальное поведение эллипсометрических параметров системы подложка — титанкислородный слой, наблюдаемое в процессе синтеза слоя методом молекулярного наслаивания на поверхности диэлектриков, полупроводников, металлов. Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск: Наука, 1983.
21. *Кольцов С.И., Яковлев А.С., Бухалов Л.Л.* // Поверхность. 1992. Т. 5. С. 75.
22. *Sintonen S., Ali S., Ylivaara O.M.E. et al.* // J. Vac. Sci. Technol., A. 2014. V. 32. № 1. P. 01A111. <https://doi.org/10.1116/1.4833556>
23. *Ishi D., Ishikawa K., Numazawa M. et al.* // Appl. Phys. Express. 2020. V. 13. P. 087001. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/aba7a5>
24. *Jensen J.M., Oelkers A.B., Toivola R. et al.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 2276. <https://doi.org/10.1021/cm011587z>
25. *Kokkonen E., Kaipio M., Nieminen H.-E. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2022. V. 93. P. 01390. <https://doi.org/10.1063/5.0076993>
26. *Motamedi P., Cadien K.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 315. P. 104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.105>
27. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC, 2014.
28. *Pershina V., Fricke B.* // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 1. P. 144.
29. *Puurunen R.L., Vandervorst W.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 12. P. 7686. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1810193>
30. *Kvalvik J.N., Borgersen J., Hansen P.-A. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. P. 042406. <https://doi.org/10.1116/6.0000219#suppl>

31. Mouat A.R., Mane A.U., Elam J.W. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1907. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00248>
32. Diskus M., Nilsen O., Fjellva H. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 705. <https://doi.org/10.1039/C0JM01099E>
33. Mattinen M., King P.J., Khriachtcheva L. et al. // Mater. Today Chem. 2018. V. 9. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.04.005>
34. Jurca T., Peters A.W., Mouat A.R. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1172. <https://doi.org/10.1039/C6DT03952A>
35. Vos M.F.J., Macco B., Thissen N.F.W. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 01A103. <https://doi.org/10.1116/1.4930161>
36. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 7. С. 835. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070053>
37. Abdulagatov A.I., Maksutova A.M., Palchaev D.K. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 7. P. 890. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070053>
38. Bertuch A., Sundaram G., Saly M. et al. // Vac. Sci. Technol. A. 2014. V. 32. № 1. P. 01A119. <https://doi.org/10.1116/1.4843595>
39. Plyuto Yu.V., Babich I.V., Plyuto I.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 119. № 1–2. P. 11.
40. Światowska-Mrowiecka J., de Diesbach S., Maurice V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 11050. <https://doi.org/10.1021/jp800147f>
41. Drake T.L., Stair P.C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. P. 051403. <https://doi.org/10.1116/1.4959532>
42. Iatsunskiy I., Kempinski M., Jancelewicz M. et al. // Vacuum. 2015. V. 113. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.12.015>
43. Potlog T., Dumitriu P., Dobromir M. et al. // MSEB. 2014. V. 4. № 6. P. 163. [10.17265/2161-6221/2014.06.004](https://doi.org/10.17265/2161-6221/2014.06.004)
44. Larsson F., Keller J., Primetzhofer D. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. V. 37. № 3. P. 030906. <https://doi.org/10.1116/1.5092877>
45. Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 4. P. 1142. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
46. Coll M., Napari M. // Appl. Mater. 2019. V. 7. № 11. P. 110901. <https://doi.org/10.1063/1.5113656>
47. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 8. С. 1310. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>
48. Abdulagatov A.I., Maksutova A.M., Palchaev D.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 8. P. 1498. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>
49. Du Mont J.W., Marquardt A.E., Cano A.M., George S.M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 11. P. 10296. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01259>
50. Myers T.J., Cano A.M., Lancaster D.K. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. № 2. P. 021001. <https://doi.org/10.1116/6.0000680>
51. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
52. Choi J.G., Thompson L.T. // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 93. № 2. P. 143. <https://doi.org/10.1063/1.370690>
53. Patterson T.A., Carver J.C., Leyden D.E., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1700. <https://doi.org/10.1021/j100556a011>
54. Lee S.Y., Jeon Ch., Kim S.H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. P. 031102. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.031102>
55. Haeberle J., Henkel K., Gargouri H. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 732. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.83>
56. Park J., Back T., Mitchel W.C. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 14374. <https://doi.org/10.1038/srep14374>
57. Максумова А.М., Бодалев И.С., Сулейманов С.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 384. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2304005X>
58. Малыгин А.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 617.

STUDY OF MoO_3 AND $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ THIN FILMS OBTAINED BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

A. M. Maksumova^a, I. S. Bodalyov^b, I. M. Abdulagatov^a,
M. Kh. Rabadanov^a, A. I. Abdulagatov^a

^aDagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia

^bSt. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, 190013 Russia

This work demonstrates ex situ characterization of molybdenum oxide (MoO_3) and titanium–molybdenum oxide ($\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) thin films obtained at 150°C by atomic layer deposition using titanium tetrachloride (TiCl_4), molybdenum oxotetrachloride (MoOCl_4) and water. Atomic layer deposition of $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ was carried out using supercycles consisting of $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ subcycles. Two types of $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ films were obtained in this work, where the ratio of subcycles was 1:1 (1Ti1MoO) and 1:7 (1Ti7MoO). The film growth rate was determined by spectroscopic ellipsometry and X-Ray reflectometry. The density and root-mean-square roughness of the films were also determined by X-Ray reflectometry. The composition of the films was determined by X-Ray photoelectron spectroscopy and found that the degree of oxidation of molybdenum in the MoO_3 and 1Ti7MoO films was +6, and in the 1Ti1MoO film, molybdenum was found in the oxidation state of +5 and +6. X-Ray diffraction analysis showed that the films had an amorphous structure.

Keywords: atomic layer deposition, titanium–molybdenum oxides, molybdenum oxide, titanium tetrachloride, molybdenum oxotetrachloride

УДК 544.72.05:546.06

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННОГО ПЕРОВСКИТА LaInO_3

© 2024 г. К. Г. Белова^{a, b}, А. В. Егорова^{a, b, *}, С. П. Пачина^b,
Н. А. Тарасова^{a, b}, И. Е. Анимица^{a, b}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20,
Екатеринбург, 620002 Россия

^bУральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: OAV-hn@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Исследованы содопированные материалы на основе перовскита LaInO_3 . Твердые растворы с замещением лантана на стронций проявляют высокие значения проводимости, но реализуют невысокий уровень кислородного дефицита. В качестве содопанта В-подрешетки выбраны ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Оба ряда исследованных твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ кристаллизуются в ромбической симметрии с пр. гр. *Pnma*. Ионная проводимость в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода. Кислород-ионный перенос в твердых растворах составляет ~30–40% при высоких температурах ($t > 700^\circ\text{C}$) и возрастает до значений >80% при снижении температуры до 400–300°C. Замещение In^{3+} на Ca^{2+} позволяет повысить кислород-ионную электропроводность, наибольшие значения достигаются для составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Введение содопанта Mg^{2+} в позиции In^{3+} приводит к снижению ионной электропроводности, по сравнению с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$. Рассмотрены эффекты изменения подвижности кислорода при изменении геометрических факторов (объем ячейки, критический радиус).

Ключевые слова: перовскит, электролиты, парциальная проводимость, кислород-ионный транспорт

DOI: 10.31857/S0044457X24010145 **EDN:** ZYRFMQ

ВВЕДЕНИЕ

Переход на более экологичные источники энергии — быстроразвивающаяся тенденция последних лет. Водородная энергетика как одна из наиболее высокоэффективных и безопасных технологий [1–3] находится в центре внимания. В рамках исследований в данной области создаются различные электрохимические устройства как для преобразования водорода непосредственно в электрическую энергию, так и для его производства. Соответственно, исследования в области разработки таких устройств, как твердооксидные топливные элементы и электролизеры, являются особенно актуальными [4–6]. Для успешной коммерциализации таких устройств необходим поиск новых материалов, сочетающих комплекс практически важных свойств. В качестве электролитов в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) используют сложные оксиды с кислород-ионной или протонной проводимостью. Кроме высокого уровня проводимости, к ним также предъявляют ряд требований, таких как химическая устойчивость и возможность получения высокоплотной

керамики. С этой точки зрения перспективным для исследований является класс перовскитов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, поскольку материалы на их основе обладают высокими значениями ионной электропроводности, также в их составе нет щелочноземельных компонентов, приводящих к деградации керамики. Наиболее исследованными представителями данного класса являются материалы на основе галлата и скандата лантана [7–10], наибольшие значения ионной проводимости этих перовскитов были достигнуты при содопировании А- и В-подрешеток.

Индат лантана LaInO_3 также характеризуется значительной величиной (~80%) ионной проводимости [11], кроме того, этот сложный оксид толерантен к различного рода замещениям благодаря способности индия легко адаптировать различное координационное окружение. Исследование транспортных свойств допированного LaInO_3 является важным для понимания эффективности его использования в различных устройствах, таких как ТОТЭ, электролитические конденсаторы и электрохимические датчики. Установление закономерностей

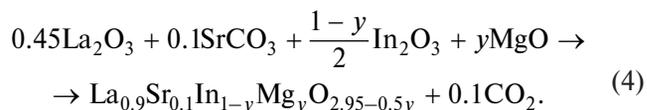
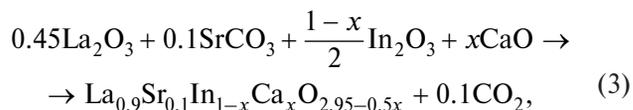
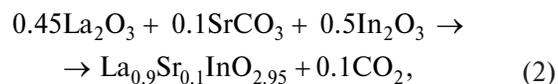
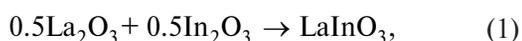
влияния природы и концентрации допанта на ионную проводимость является важным для оптимизации транспортных свойств и в итоге для улучшения таких свойств электрохимических устройств, как эффективность, стабильность и надежность работы.

В литературе представлены исследования по допированию как А-, так и В-подрешеток [12–16], а также по содопированию А- и В-подрешеток LaInO_3 [17, 18]. Твердые растворы с замещением лантана на стронций проявляют достаточно высокие значения проводимости, однако они ограничены составом $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, т. е. в данных составах реализуется невысокий уровень кислородного дефицита. Высокие значения электропроводности были получены при содопировании, когда в качестве допанта В-подрешетки были использованы щелочноземельные элементы [17]. Однако в работе не были представлены детальные исследования транспортных свойств. Кроме того, не были определены области гомогенности, введение содопанта было ограничено составом с 10 мол. % добавки.

Поскольку содопирование LaInO_3 ионами стронция, кальция и магния позволяет оптимизировать транспортные свойства перовскита, в настоящей работе выполнены исследования электрических свойств твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$. Исследование транспортных свойств содопированного LaInO_3 позволило установить влияние таких факторов, как природа и концентрация допанта на подвижность кислородных вакансий и, следовательно, на кислород-ионную и общую проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Образцы состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$, где $0 \leq x, y \leq 0.3$ были получены методом твердофазного синтеза из исходных веществ La_2O_3 , In_2O_3 , SrCO_3 , CaO и MgO . Перед взвешиванием все вещества проходили термическую обработку: La_2O_3 прокаливали для разложения поверхностных карбонатов лантана LaOHCO_3 и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [19], остальные вещества прокаливали для удаления адсорбционной воды. Синтез осуществляли в интервале температур 700–1350°C при стадийном нагреве с шагом 200°C и изотермическими выдержками в течение 24 ч. После каждой стадии синтеза проводили промежуточное перетирание реакционной смеси в среде этилового спирта. Твердофазные реакции, проходящие в ходе синтеза, можно представить следующими уравнениями:



Методы. Рентгенофазовую аттестацию осуществляли с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов 10° – 80° с шагом 0.05° и временем экспозиции 1 с. Для уточнения параметров решетки использовали компьютерную программу FullProf и графический инструментарий к ней — WinPLOTR.

Исследование элементного состава проводили на компактированных образцах методом энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе Vega3 Tescan, оснащенный системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments).

Для электрических измерений образцы спрессовывали в виде цилиндрических брикетов и отжигали в течение 24 ч при температуре 1400°C. После этого торцевые поверхности брикетированных образцов отшлифовывали и на них наносили Pt-электроды. Электроды вжигали при температуре 950°C 3 ч.

Электропроводность была аттестована двухконтактным методом на переменном токе в интервале частот 1 – 10^6 Гц с использованием измерителя-анализатора Z-1000P (Elins). Обработку полученных данных и расчет сопротивления образцов проводили с использованием программы Zview. Электрические измерения проводили при варьировании температуры ($t = 300$ – 900°C) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2 = 0.21$ – 10^{-16} атм). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали с использованием электрохимического насоса и датчика, изготовленных из стабилизированного оксида циркония ZrO_2 (10 мол. % Y_2O_3). В ходе эксперимента в измерительной ячейке поддерживали низкое парциальное давление паров воды ($p\text{H}_2\text{O} = 3 \times 10^{-5}$ атм) путем циркуляции воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , через осушающий реагент — порошок P_2O_5 .

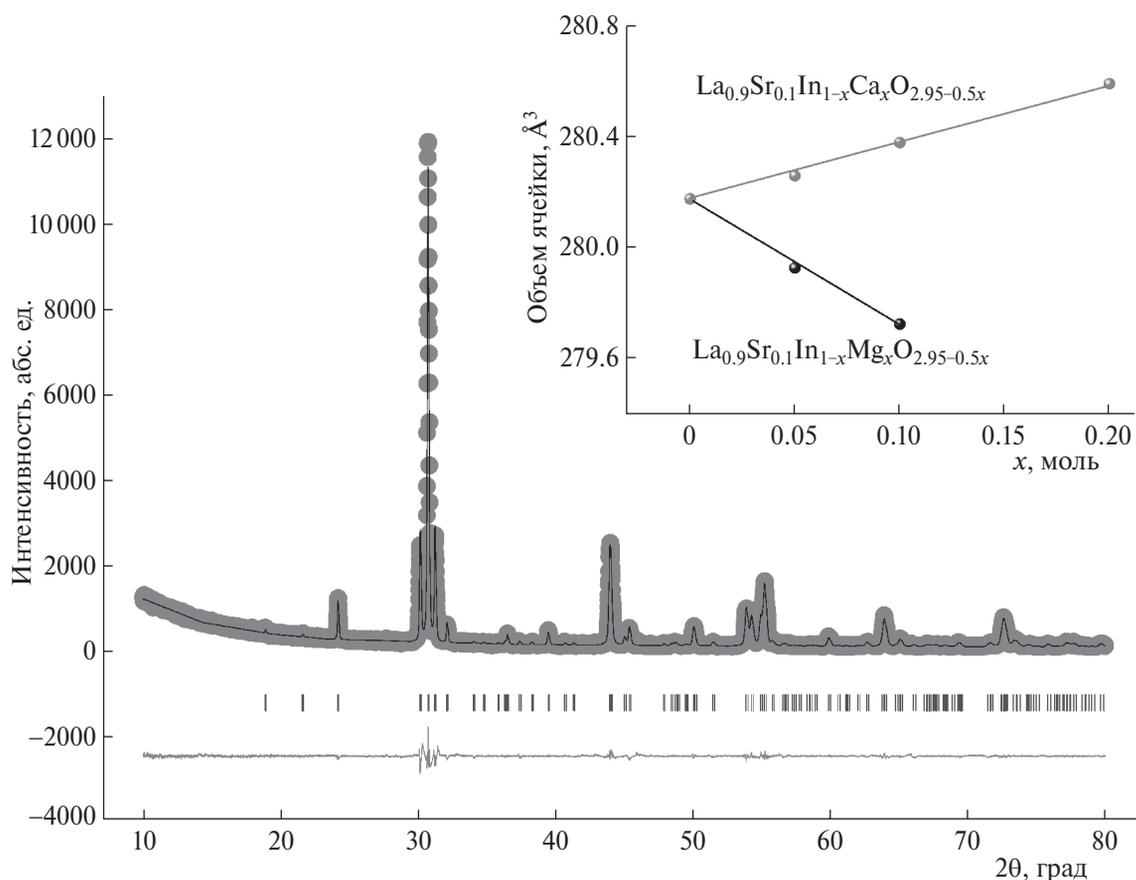
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские исследования

Результаты рентгенофазового анализа для фаз $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ и содопированных составов

Таблица 1. Параметры решетки полученных твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$

Формула	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$	5.933(5)	8.233(9)	5.734(7)	280.17(5)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$	5.933(3)	8.235(2)	5.735(7)	280.26(1)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	5.935(7)	8.235(8)	5.735(4)	280.38(3)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	5.937(9)	8.235(4)	5.737(9)	280.49(1)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$	5.928(7)	8.230(5)	5.736(6)	279.84(6)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	5.929(7)	8.227(6)	5.733(5)	279.72(7)

**Рис. 1.** Дифрактограмма образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, уточненная методом Ле Бейла, и изменение объема ячейки в зависимости от содержания допанта (вставка).

на его основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ показали, что области гомогенности твердых растворов ограничены составами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Образцы с большим содержанием допантов имеют примеси индата стронция SrIn_2O_4 и оксида лантана La_2O_3 . Образцы из области гомогенности характеризуются ромбической симметрией (пр. гр. *Rnma*). В качестве примера обработки рентгенограмм на рис. 1 представлены результаты для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$.

Рассчитанные параметры решеток для всех твердых растворов приведены в табл. 1. При введении

содопантов в В-подрешетку изменение объема ячейки хорошо коррелирует с размерными характеристиками замещающих ионов. При введении на место индия In^{3+} ($r = 0.80$ Å [20]) меньших по размеру ионов Mg^{2+} ($r = 0.72$ Å [20]) происходит сжатие кристаллической решетки, а при введении больших по размеру ионов Ca^{2+} ($r = 1.00$ Å [20]) — расширение.

Для подтверждения сохранения стехиометрии для ряда полученных фаз был проведен энергодисперсионный микроанализ, полученные данные представлены в табл. 2. Установлено хорошее соответствие зашихтованным составам, т. е. в ходе синтеза не наблюдалось потерь оксидов.

Таблица 2. Элементный состав образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (теоретические значения указаны в скобках), ат. %

Формула	La	Sr	In	Ca/Mg
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$	44.6 (45.0)	4.7 (5.0)	50.7 (50.0)	—
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	45.8 (45.0)	4.3 (5.0)	45.8 (45.0)	4.1 (5.0)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	44.3 (45.0)	5.9 (5.0)	44.0 (45.0)	5.8 (5.0)

Исследования электропроводности

Электрические свойства твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ ($x = 0.0-0.2$, $y = 0.0-0.1$) были изучены в сухой атмосфере при температурах 300–900°C. В данных условиях концентрация протонных дефектов в структуре исследуемых сложнооксидных фаз пренебрежимо мала, следовательно, ионная составляющая проводимости определяется преимущественно кислород-ионным переносом.

На рис. 2 приведены типичные для изученных систем годографы импеданса. На спектрах можно выделить две полуокружности. Первая исходит из начала координат, рассчитанные емкостные характеристики составляют $C \sim 10^{-11}$ Ф, что позволяет отнести ее к объемным свойствам образца, с ростом температуры происходит сокращение данной полуокружности. Вторая полуокружность с емкостными характеристиками $C \sim 10^{-9}$ Ф относится к зернограничным свойствам образца. Поскольку годографы довольно хорошо разрешены, во всем исследуемом температурном интервале удалось выделить вклад объемной проводи-

мости, и далее по тексту под общей (сумма ионной и электронной) проводимостью подразумевается значение объемных характеристик образцов.

Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ представлены на рис. 3. Введение содопантов по-разному влияет на свойства: для магнийсодержащих образцов наблюдается снижение электропроводности с ростом содержания допанта, в то время как для фаз, допированных кальцием, проводимость всех составов выше, чем для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$.

Для установления природы доминирующего типа проводимости твердых растворов и разделения общей электропроводности на парциальные вклады (ионный и электронный) исследовали зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе. В литературе недопированный LaInO_3 описан как смешанный ионно-дырочный проводник, ионный вклад проводимости обусловлен переносом ионов кислорода [11, 21].

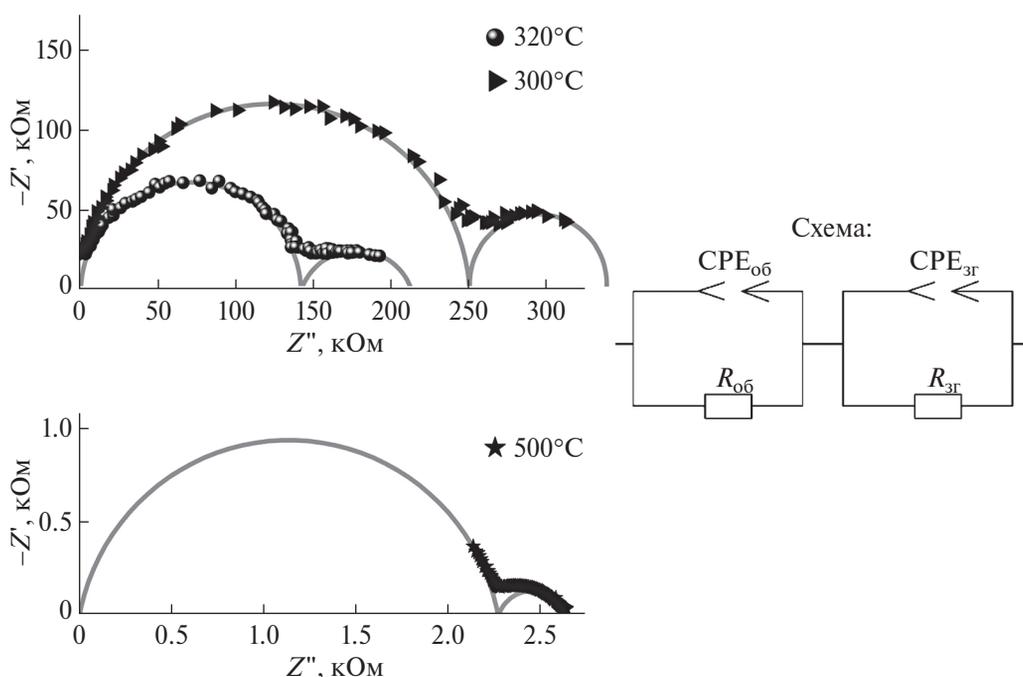


Рис. 2. Годографы импеданса для твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ при разных температурах и эквивалентная схема, использованная для обработки.

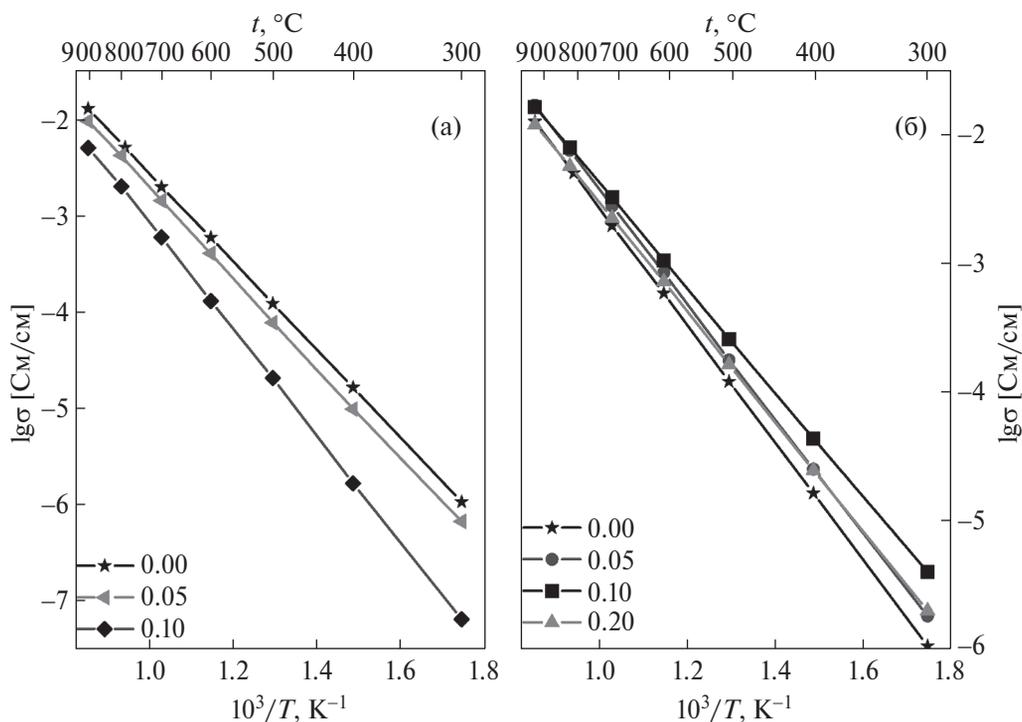
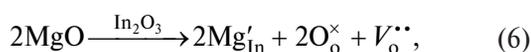
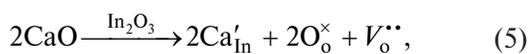


Рис. 3. Температурные зависимости общей электропроводности для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5}$ (б).

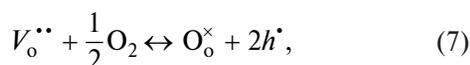
Полученные нами данные согласуются с описанными ранее для LaInO_3 .

Полученные данные для всех твердых растворов схожи по своему характеру, в качестве примера на рис. 4 приведены данные для состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$.

В области высоких давлений кислорода полученные зависимости $\lg \sigma - \lg p \text{O}_2$ имеют положительный наклон. Учитывая, что в результате акцепторного допирования возникают заряженные вакансии кислорода в соответствии с уравнениями:



где Ca'_{In} и Mg'_{In} — атомы кальция или магния в позиции индия, O_o^\times — атом кислорода в регулярной позиции и $V_\text{o}^{\bullet\bullet}$ — двукратно ионизированная вакансия кислорода, можно полагать, что в данной области проявляется вклад электронной проводимости p -типа [22], которая возникает вследствие появления дырочных дефектов в структуре согласно уравнению:



где $V_\text{o}^{\bullet\bullet}$ — двукратно ионизированные вакансии кислорода, O_o^\times — атом кислорода на регулярной пози-

ции, h^\bullet — дырочный электронный дефект. Поскольку в соединениях катионы присутствуют в устойчивых высших степенях окисления, локализация дырок возможна на кислороде [23, 24]. С уменьшением парциального давления кислорода концентрация дырочных носителей падает, следовательно, снижается и общая электропроводность образца. В интервале средних значений доминируют атомные дефекты — это область электролитической проводимости, на которую не влияет изменение парциального давления кислорода. Таким образом, в интервале высоких парциальных давлений кислорода общая проводимость ($\sigma_{\text{общ}}$) образцов складывается из ионной ($\sigma_{\text{ион}}$) и электронной ($\sigma_{\text{эл}}$) составляющих и описывается формулой:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + A(p\text{O}_2)^{1/4}. \quad (8)$$

Таким образом, можно провести аналитическую обработку экспериментальных данных в соответствии с этим уравнением, т. е. дифференциацию проводимости на вклады $\sigma_{\text{ион}}$ и $\sigma_{\text{эл}}$. Пример температурных зависимостей парциальной проводимости представлен на рис. 4б для $p\text{O}_2 = 0.21$ атм. Все исследованные составы характеризуются ростом доли кислород-ионного вклада с уменьшением температуры, и при низких температурах все составы характеризуются доминирующим кислород-ионным переносом.

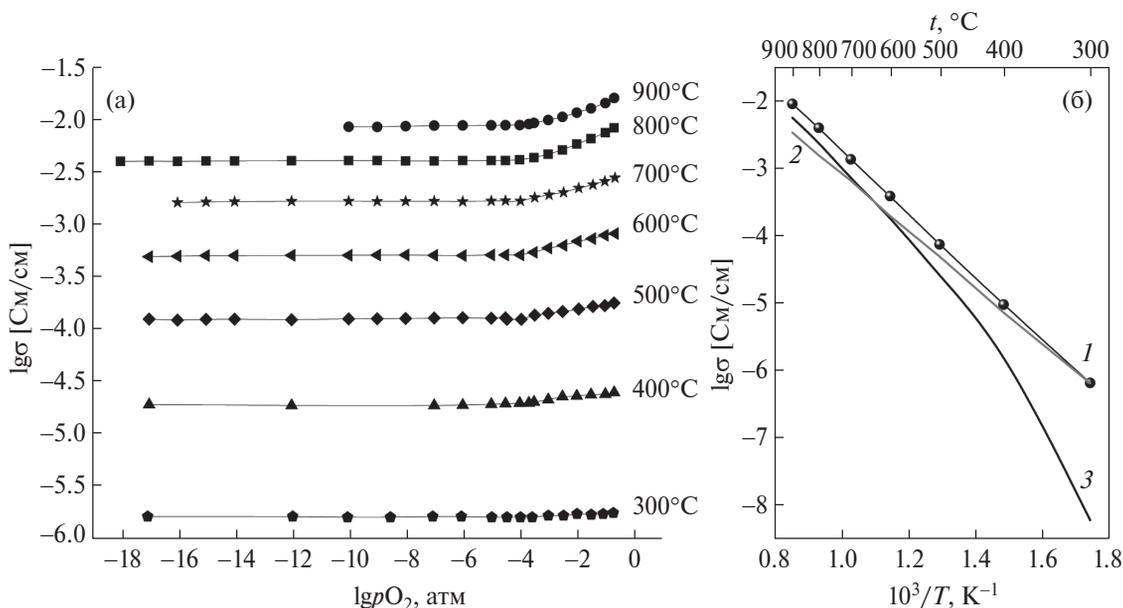


Рис. 4. Зависимость общей электропроводности образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ от парциального давления кислорода при различных температурах (а) и температурные зависимости общей (1), кислород-ионной (2) и дырочной (3) проводимости для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) (б).

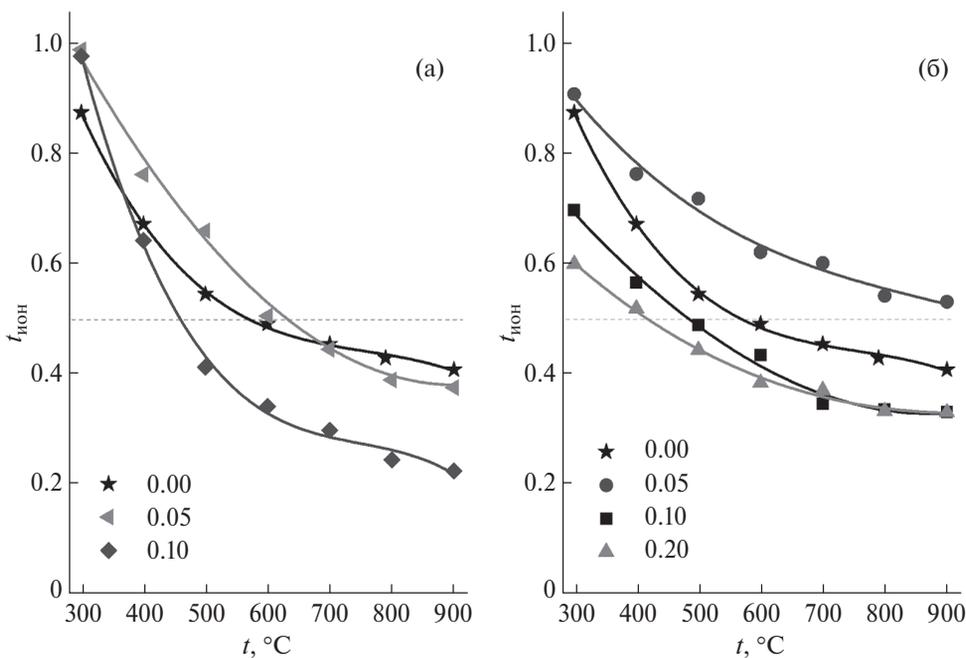


Рис. 5. Температурные зависимости ионных чисел переноса для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ (б).

Из полученных данных были рассчитаны числа переноса по уравнению:

$$t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma_{\text{общ}} \quad (9)$$

Рассчитанные данные представлены на рис. 5, который наглядно демонстрирует области доминирующего кислород-ионного транспорта для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$.

Можно отметить, что температура, при которой начинает доминировать ионный перенос, смещается в более высокотемпературную область только у составов с малым содержанием содопанта, а при добавках с 5 мол. % происходит ее смещение в сторону более низких температур.

Также важно отметить, что 100%-ным ионным переносом характеризуются только твердые растворы

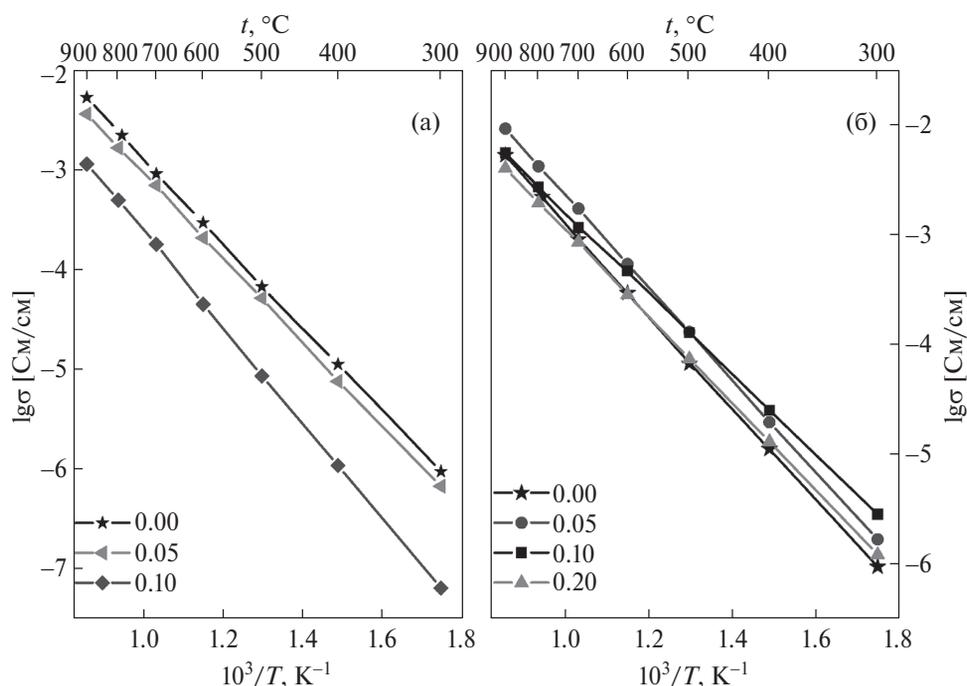


Рис. 6. Температурные зависимости кислород-ионной электропроводности для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ (б).

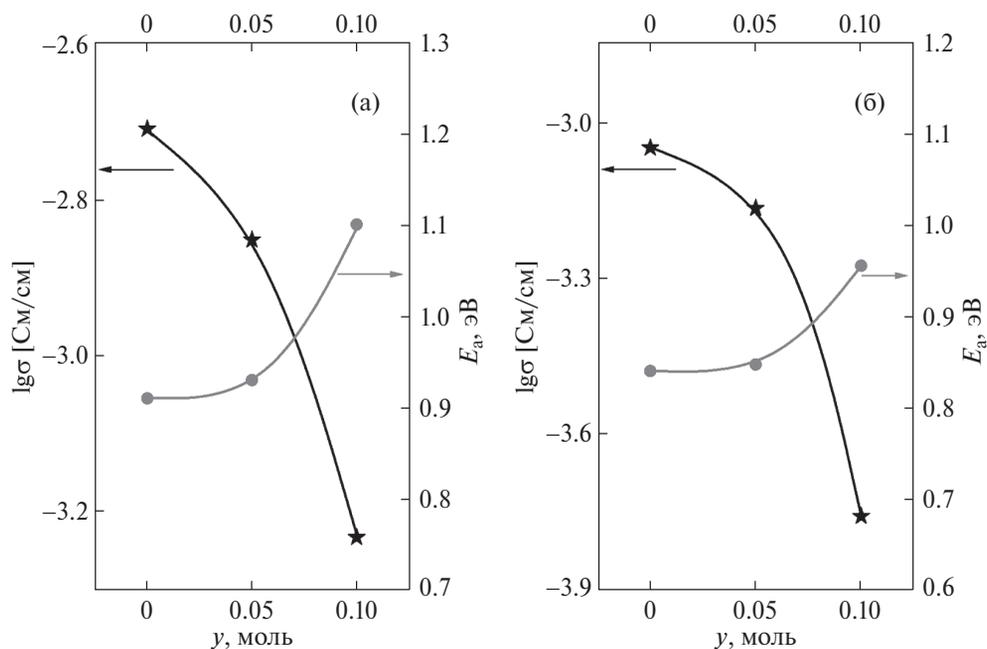


Рис. 7. Концентрационные зависимости общей (а) и кислород-ионной (б) проводимости и их энергий активации при температуре 700°C для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$. Для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ максимум кислород-ионного вклада составляет 90% и достигается для состава с 5 мол. %, а при дальнейшем введении кальция существенно снижается.

Кислород-ионные проводимости всех исследованных образцов представлены на рис. 6. Сравнивая с данными по общей проводимости (рис. 3), можно

видеть те же тенденции изменения электропроводности при введении содопантов.

Для более детального анализа влияния содопирования на транспортные свойства были построены концентрационные зависимости проводимости (рис. 7 и 8).

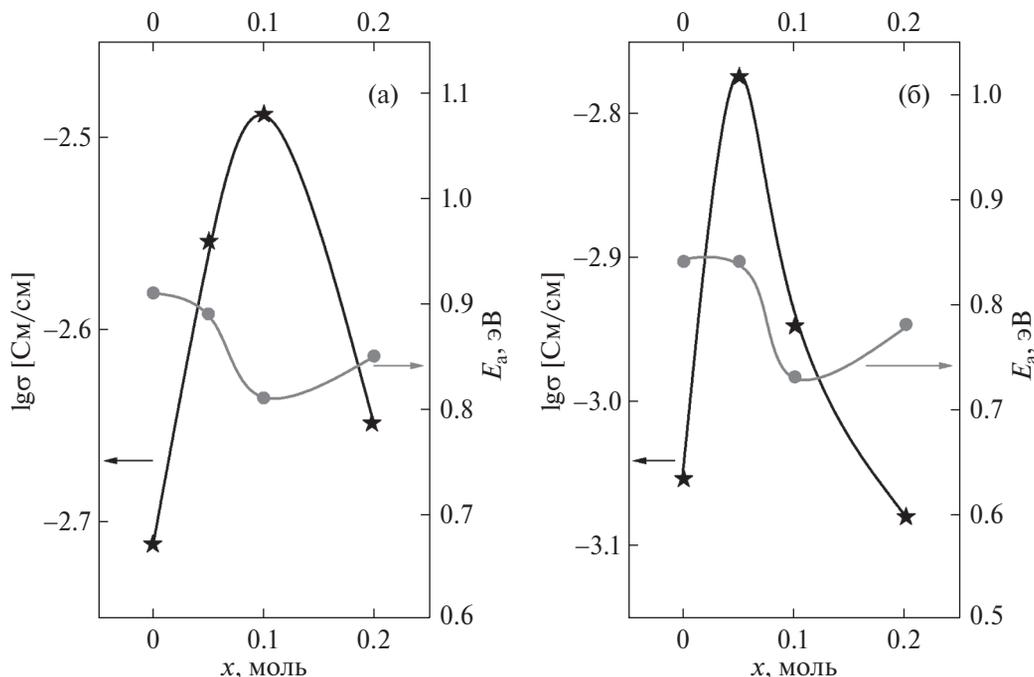


Рис. 8. Концентрационные зависимости общей (а) и кислород-ионной (б) проводимости и их энергий активации при температуре 700°C для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$.

Для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ ($y = 0.0-0.1$) характерно существенное снижение как общей, так и кислород-ионной проводимости, что также сопровождается увеличением энергии активации. Очевидно, при введении содопанта — магния, несмотря на увеличение концентрации вакансий кислорода в соответствии с уравнением (6), снижается их подвижность. Это можно объяснить сжатием кристаллической решетки при введении на место индия меньшего по радиусу иона Mg^{2+} (рис. 1, вставка). Вероятно, появление более коротких и более прочных связей $\text{M}-\text{O}$ является фактором, снижающим подвижность кислорода, и, соответственно, это приводит к снижению ионной проводимости. Для подтверждения этого была рассчитана подвижность ионов кислорода по уравнению:

$$\mu_i = \sigma_i / Z \cdot e \cdot C_i, \quad (10)$$

где μ_i — подвижность носителей заряда (ионов кислорода), σ_i — проводимость по данному типу носителей (кислород-ионная), $Z \cdot e$ — абсолютная величина заряда ($2 \times 1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл), C_i — концентрация носителей заряда (вакансий кислорода).

Полученные данные в сравнении с числами переноса, рассчитанными по формуле (9), представлены на рис. 9а. С увеличением содержания магния происходит как снижение подвижности ионов кислорода, так и уменьшение доли ионного транспорта.

Для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ концентрационная зависимость ионной проводимости проходит через максимум, причем максимум ионной проводимости соответствует составу $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$. При этом минимум энергии активации наблюдается для состава $x = 0.1$.

Такое немонотонное поведение ионной проводимости, вероятно, связано с действием нескольких разнонаправленных факторов. Увеличение электропроводности, с одной стороны, связано с ростом количества вакансий кислорода, возникающих в результате акцепторного допирования кальцием в соответствии с уравнением (5), а также с ростом длины связи $\text{M}-\text{O}$, что приводит к увеличению подвижности кислорода. Однако кроме этих факторов можно рассмотреть влияние на подвижность другого геометрического фактора, т. е. наличие свободного места для движения иона. При описании процессов ионного транспорта в перовскитах часто используется такой параметр, как критический радиус — свободное место на возможном пути транспорта кислорода по ребру октаэдра $[\text{BO}_6]$, окруженное двумя катионами А-подрешетки и одним катионом В-подрешетки. На рис. 10 представлена концентрационная зависимость критического радиуса, рассчитанного по уравнению [25]:

$$r_{\text{крит}} = \frac{a_0 \left((3/4)a_0 - \sqrt{2}r\text{B} \right) - [(r\text{A} - r\text{B})(r\text{A} + r\text{B})]}{[2(r\text{A} - r\text{B}) + \sqrt{2}a_0]}, \quad (11)$$

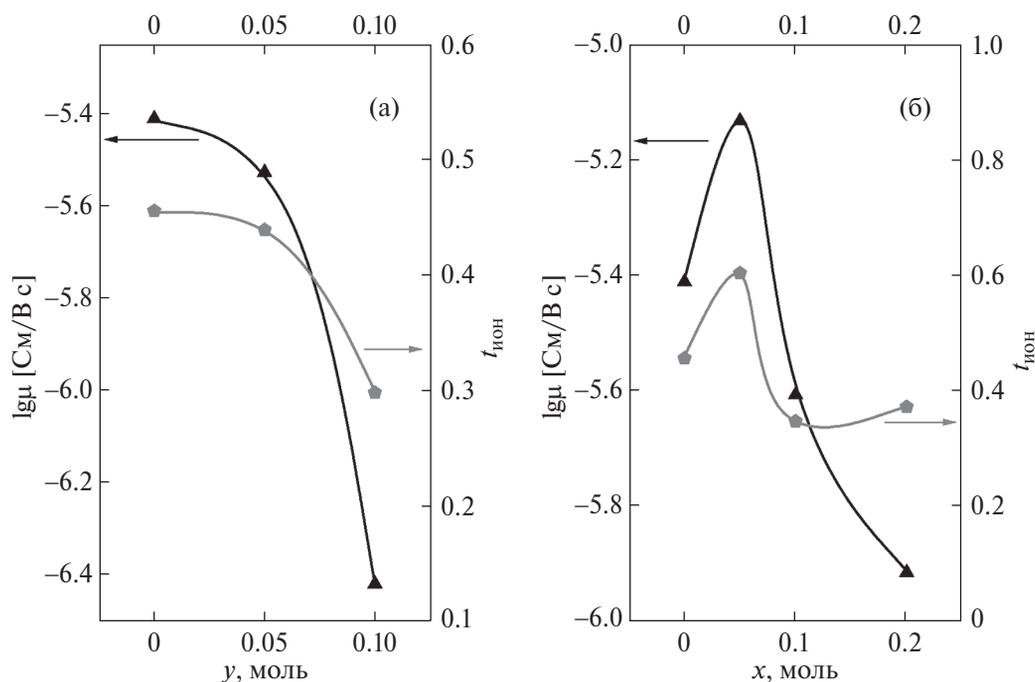


Рис. 9. Концентрационные зависимости подвижности кислорода и ионных чисел переноса для твердых растворов La_{0.9}Sr_{0.1}In_{1-y}Mg_yO_{2.95-0.5y} (а) и La_{0.9}Sr_{0.1}In_{1-x}Ca_xO_{2.95-0.5x} (б) при температуре 700°C.

где a_0 — параметр псевдокубической решетки, r_A — средний радиус иона А-подрешетки, r_B — средний радиус иона В-подрешетки.

По представленным данным видно, что с увеличением концентрации кальция происходит существенное уменьшение свободного пространства на пути движения иона кислорода, следовательно, снижается его подвижность, что приводит к снижению ионной электропроводности. Очевидно, что это также объясняет снижение доли ионного транспорта (рис. 5 и 9).

Если рассмотреть изменение критического радиуса для магний-замещенных твердых растворов, можно отметить очень небольшое увеличение данного параметра при росте содержания ионов магния, так как на место индия вводится меньший ион магния — 0.80 и 0.72 Å [20]. Но как упоминалось ранее, появление более прочных связей Mg–O является преобладающим фактором, влияющим на ионную проводимость. Это подтверждают и более высокие значения энергии активации кислородной проводимости Mg²⁺-замещенных образцов, по сравнению с Ca²⁺-допированными фазами.

Вероятно, более существенное влияние критического радиуса на проводимость твердых растворов La_{0.9}Sr_{0.1}In_{1-x}Ca_xO_{2.95-0.5x} связано с большей разницей в размерах между катионом-хозяином решетки и примесным ионом (0.80 и 1.0 Å [20] соответственно).

Как известно, энергетические характеристики химической связи определяются как радиусом (r), так и электроотрицательностью элементов (χ), входящих в состав соединения. Поэтому, кроме геометрических факторов, влияющих на миграцию ионных носителей, следует также рассмотреть эффекты изменения природы химической связи при допировании элементами с иной электроотрицательностью [26]. Так, при допировании индата лантана кальцием появляются более ионные связи, а при допировании магнием — более ковалентные ($\Delta\chi_{Ca-O} = 1.59$,

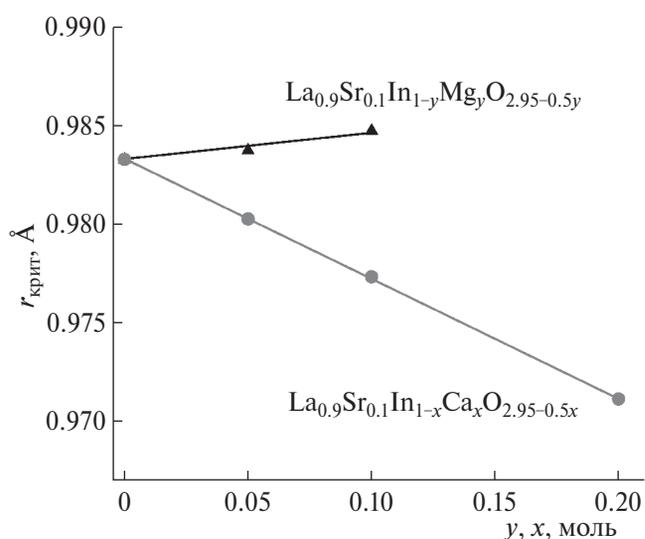


Рис. 10. Изменение критического радиуса в зависимости от содержания допанта.

$\Delta\chi_{\text{Mg-O}} = 1.39$ [27]), по сравнению с In-O ($\Delta\chi_{\text{In-O}} = 1.49$ [27]), т. е. данный параметр ($\Delta\chi$) не позволяет объяснить полученные экспериментальные факты: увеличение кислород-ионной проводимости у Ca^{2+} -допированных и ее уменьшение у Mg^{2+} -допированных фаз, так как обычно увеличение ковалентности связи способствует увеличению подвижности [28]. Таким образом, изменение геометрических параметров при допировании является более значимым фактором, определяющим поведение кислород-ионной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ установлены их области гомогенности и изучены электрические свойства.

Возможность введения соиона ограничена составами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Все твердые растворы характеризуются структурой LaInO_3 (пр. гр. *Pnma*). Объем ячейки изменяется соответственно разнице вводимого и исходного ионов: для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ характерно расширение ячейки, для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ — сжатие.

Наиболее кислородпроводящими являются кальций-содопированные твердые растворы, в частности, максимум проводимости демонстрирует состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$. Изменение ионной электропроводности образцов обусловлено изменением как концентрации вакансий кислорода, так и их подвижности. Стратегия подбора оптимального допанта должна учитывать не только возможность образования вакансий кислорода, но и установление определяющей роли геометрического фактора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buonomano A., Barone G., Forzano C.* // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 4844. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.03.171>
2. *Kumar S.S., Lim H.* // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 13793. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>
3. *Scovell M.D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 10441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.099>
4. *Corigliano O., Pagnotta L., Fragiaco P.* // Sustainability. 2022. V. 14. P. 15276. <https://doi.org/10.3390/su142215276>
5. *Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya. Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2084. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601404>
6. *Pishkin F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1239. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080216>
7. *Filonova E., Medvedev D.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1991. <https://doi.org/10.3390/nano12121991>
8. *Chen Z., Jiang Q., Cheng F. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6099. <https://doi.org/10.1039/C8TA11957K>
9. *Stroeva A.Y., Gorelov V.P., Balakireva V.B.* // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 552. <https://doi.org/10.1134/S1023193510070116>
10. *Kuz'min A.V., Stroeva A.Yu., Gorelov V.P.* // Russ. J. Electrochem. V. 54. P. 43. <https://doi.org/10.1134/S1023193518010056>
11. *Egorova A.V., Belova K.G., Animitsa I.E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 22685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.263>
12. *Gambino M., Tommaso S.D., Giannici F. et al.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 144702. <https://doi.org/10.1063/1.4993705>
13. *Kim H.-L., Kim S., Lee K.-H. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 723. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.006>
14. *Dhanasekaran P., Gupta N.M.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1217. <https://doi.org/10.1016/j.materres-bull.2012.01.031>
15. *Sood K., Singh K., Pandey O.P.* // Physica B. 2015. V. 456. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.08.036>
16. *Sood K., Singh K., Basu S. et al.* // Ionics. 2015. V. 21. P. 2839. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1461-8>
17. *He H., Huang X., Chen L.* // Solid State Ionics. 2000. V. 130. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00666-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00666-4)
18. *He H., Huang X., Chen L.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 2871. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00508-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00508-4)
19. *Bakiz B., Guinneton F., Arab M. et al.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 2010. P. 360597. <https://doi.org/10.1155/2010/360597>
20. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

21. Nishiyama S., Kimura M., Hattori T. // Key Eng. Mater. 2001. V. 216. P. 65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.216.65>
22. Smyth D.M. // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 5. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00312-4)
23. Lany S., Zunger A. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 085202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085202>
24. Dong Ya., Huang Yi., Ding D. et al. // Acta Mater. 2021. V. 203. P. 116487. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116487>
25. Kilner J.A., Brook R.J. // Solid State Ionics. 1982. V. 6. P. 237. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90045-5)
26. Sammells A.F., Cook R.L., White J.H. et al. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 111.
27. Tantardini Chr., Oganov A.R. // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 2087. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>
28. Воронов В.Н. Ионная подвижность и свойства соединений ABX_3 типа перовскита. Красноярск, 2006. 64 с.

THE ELECTRICAL PROPERTIES OF CODOPING LaInO_3 PEROVSKITE

K. G. Belova^{a, b}, A. V. Egorova^{a, b, *}, S. P. Pachina^{a, b},
N. A. Tarasova^{a, b}, I. E. Animitsa^{a, b}

^aInstitute of High Temperature Electrochemistry, UB RAS, Yekaterinburg, 620002 Russia

^bUral Federal University named after the first President of Russia, B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: OAV-hn@yandex.ru

This paper is devoted to the study of LaInO_3 based co-doped materials. Solid solutions in which lanthanum is substituted for strontium have sufficiently high conductivity values, but a low level of oxygen deficiency is realized. Mg^{2+} and Ca^{2+} ions were chosen as co-dopants for the B sublattice. Both series of the investigated $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ solid solutions crystallize in orthorhombic symmetry with sp. gr. *Pnma*. The ionic conductivity in a dry atmosphere is determined by the oxygen ions transport. Oxygen-ion transfer in solid solutions is ~30–40% at high temperatures ($T > 700^\circ\text{C}$) and increases to >80% as the temperature decreases to 400–300°C. The substitution Ca^{2+} with In^{3+} increases the electrical conductivity of the oxygen ions; the highest values are achieved for the compositions $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. The introduction of Mg^{2+} co-dopant at the In^{3+} positions leads to a decrease in ionic conductivity compared to $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$. The effects of changing oxygen mobility with changing geometric factors (cell volume, critical radius) are discussed.

Keywords: Perovskite, electrolyte, Partial conductivities, oxygen-ionic transport

УДК 546.824-31+538.958+544.653.1

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФОТОННОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

© 2024 г. М. А. Белокозенок^а, Н. А. Саполетова^{а, *}, С. Е. Кушнир^а, К. С. Напольский^а

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nina@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Одним из важных оптических эффектов, наблюдаемых для фотонных кристаллов, является замедление групповой скорости света на краях фотонной запрещенной зоны. Эффект “медленного света” используется в фотокатализе для повышения фотокаталитической активности полупроводников. В настоящей работе были получены фотонные кристаллы на основе закристаллизованного в анатаз анодного оксида титана с различным спектральным положением фотонной запрещенной зоны (390–1283 нм при исследовании в воде). Показано, что максимальную фотокаталитическую активность в реакции фоторазложения метиленового синего проявляют фотонные кристаллы с положением одной из фотонных запрещенных зон вблизи края собственного поглощения полупроводника (410 нм). При этом фотокаталитическая активность фотонного кристалла из диоксида титана возрастает на 30%, когда вблизи края собственного поглощения TiO_2 находится фотонная запрещенная зона третьего, а не первого порядка.

Ключевые слова: анодный оксид титана, фотонный кристалл, фотонная запрещенная зона, фотокатализатор, анатаз

DOI: 10.31857/S0044457X24010155 EDN: ZYFONV

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фотокаталитическим свойствам диоксида титана (TiO_2) возник еще в первой половине XX в., когда впервые была обнаружена способность TiO_2 катализировать реакции разложения красителей под действием ультрафиолетового (УФ) излучения [1]. Впоследствии В.Н. Филимонов показал возможность использования TiO_2 для фотоокисления изопропанола [2]. На сегодняшний день были исследованы фотокаталитические реакции с участием органических и неорганических веществ, а фотокатализ признан одним из наиболее перспективных подходов к борьбе с загрязнением окружающей среды и изменением климата [3]. Благодаря своей высокой каталитической активности, низкой стоимости, высокой фотостабильности и низкой токсичности диоксид титана рассматривается в качестве фотокатализатора для разложения воды с целью получения водорода, очистки природных сред от органических загрязнителей и восстановления CO_2 [4–13]. Однако практическое применение TiO_2 в качестве фотокатализатора ограничивается его низкой фотокаталитической активностью в видимой области спектра из-за широкой запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза [14] и 3.0 эВ для рутила [15]), а также высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [16].

Для повышения фотокаталитической активности TiO_2 были разработаны различные подходы. Наиболее известные из них — создание композитов на основе TiO_2 с графеном [17], углеродными нанотрубками [18], наночастицами полупроводников [16], а также легирование диоксида титана металлами [19] и неметаллами [20]. Интересным подходом к повышению фотокаталитической активности TiO_2 является использование наноструктурированных материалов [21–23]. В последнее десятилетие в качестве перспективных фотокатализаторов начали рассматривать одномерные фотонные кристаллы (ФК) на основе анодного оксида титана (АОТ) [24–27]. Их структура представлена вертикально ориентированными плотноупакованными нанотрубками с периодическим изменением внутреннего и/или внешнего диаметра вдоль их длинной оси [28–31]. Упорядоченная структура, а также трубчатая морфология АОТ способствуют эффективному массопереносу молекул и частиц, участвующих в фотокаталитических реакциях, а большая удельная площадь поверхности АОТ увеличивает доступ реагентов к активным центрам TiO_2 [3, 32, 33]. Преимуществом ФК на основе АОТ является наличие в их спектре фотонных запрещенных зон (ФЗЗ) — диапазонов частот, в которых свет не может распространяться в материале,

а отражается от его поверхности [34]. На краях ФЗЗ свет существует в виде стоячей волны и распространяется с групповой скоростью, близкой к нулю [35]. Это явление называется эффектом “медленного света”, или “медленных фотонов”. Согласно теоретической работе [34], оптическое поглощение ФК обратно пропорционально групповой скорости проходящего через него света. Таким образом, поглощение света диоксидом титана может быть увеличено, если вблизи края его собственного поглощения будет находиться один из краев ФЗЗ [22, 27, 36, 37].

ФК на основе АОТ, в которых реализуется эффект “медленных фотонов”, проявляют более высокую фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических красителей, по сравнению с нанотрубками, не обладающими периодической структурой [24, 26, 27]. Однако в литературе имеются данные об изменении фотокаталитической активности ФК на основе АОТ, в зависимости от положения ФЗЗ, лишь в узком диапазоне длин волн (435–590 нм) [27]. Поэтому целью данной работы являлось установление корреляции между положением ФЗЗ в широком диапазоне длин волн для отожженных ФК на основе АОТ и их фотокаталитической активностью в модельной реакции фоторазложения метиленового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом для синтеза фотокатализаторов служила титановая фольга (99.6%) толщиной 0.4 мм. На предварительном этапе выполняли электрохимическую полировку ее поверхности в водном растворе, содержащем 15.6 М уксусной кислоты (CH_3COOH) и 1.0 М хлорной кислоты (HClO_4), при температуре 10–25°C и интенсивном перемешивании. Для электрополировки использовали импульсный режим с прямоугольным профилем напряжения: 40 В в течение 10 с, затем 60 В в течение 10 с. Цикл повторяли 12 раз [30].

АОТ получали анодным окислением титановой фольги в свежеприготовленном электролите на основе этиленгликоля, содержащем 0.09 М фторида аммония (NH_4F), 0.09 М ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) и 1.2 М воды. Электролит готовили, добавляя этиленгликоль к водному раствору фторида аммония и ацетата аммония. Синтез осуществляли в двухэлектродной электрохимической тefлоновой ячейке объемом 100 мл с титановым катодом. Расстояние между электродами составляло 2 см. С помощью регулятора температуры Термодат-13К6 (ООО “Системы контроля”, Россия) в ячейке поддерживали постоянную температуру электролита $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$, который непрерывно перемешивали со

скоростью 480 об/мин верхнеприводной мешалкой. Площадь анодирования ($1.04 \pm 0.02 \text{ см}^2$) была ограничена резиновым кольцом круглого сечения.

ФК на основе АОТ получали с использованием прямоугольно-волнового профиля приложенного напряжения (U) от плотности электрического заряда (q) [30] в интервале напряжений 50–70 В. Варьирование спектрального положения ФЗЗ осуществляли путем изменения плотности заряда, затраченного на один цикл анодирования (q_0), в интервале 0.12–0.43 Кл/см². Суммарная плотность заряда была одинаковой для всех образцов и составляла $8.6 \pm 0.2 \text{ Кл/см}^2$. После формирования ФК для увеличения оптического контраста проводили электрохимическую постобработку образцов при напряжении 50 В [38] до достижения суммарной плотности заряда анодирования $21 \pm 1 \text{ Кл/см}^2$, включая заряд, затраченный на синтез ФК. Была получена серия образцов ФК с $q_0 = 0.12$ (образец S390), 0.14 (образец S435), 0.20 (образец S614), 0.24 (образец S761), 0.28 (образец S857), 0.35 (образец S1065), 0.40 (образец S1173) и 0.43 Кл/см² (образец S1283). В шифрах образцов после S указано спектральное положение ФЗЗ (в нм) при исследовании в воде отожженного ФК. В качестве образца сравнения также была получена пленка АОТ при постоянном напряжении анодирования 60 В и плотности заряда 24.3 Кл/см² (образец NT). После окончания анодирования полученные образцы промывали этиленгликолем и этиловым спиртом, а затем высушивали потоком воздуха. Отжиг образцов проводили на воздухе в муфельной печи при температуре 450°C в течение 2 ч. Скорость нагрева составляла 1 град/мин.

Рентгенофазовый анализ образцов после отжига выполняли на дифрактометре D/MAX-2500V/PC (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом. Съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве источника рентгеновского излучения выступала трубка с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF2. Средний размер области когерентного рассеяния (D) был рассчитан по формуле Дебая—Шеррера [39]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, β_{hkl} — интегральная ширина рефлекса, θ — брэгговский угол. Значение интегральной ширины (β_{hkl}) было скорректировано на инструментальное уширение по формуле [39]:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_1^2 - \beta_2^2},$$

где β_1 и β_2 — значения экспериментального и инструментального уширения, полученные при описании функцией Гаусса рефлекса на дифрактограмме исследуемого образца и эталона соответственно. В качестве эталона для определения инструментального уширения (β_2) был использован порошок CeO_2 (NIST SRM 674).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum Three (Perkin Elmer, США) в геометрии зеркального отражения с использованием приставки GLADIATR (PIKE Technologies, США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} . В качестве образца сравнения использовали пленку золота, напыленную на покрывное стекло.

Морфологию образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с автоэмиссионным источником Supra 50vp (LEO, Германия). Перед съемкой на образцы напыляли слой хрома толщиной 7 нм на установке магнетронного распыления Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания). Съемку проводили с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов при величине ускоряющего напряжения электронной пушки 5 кВ.

Оптические спектры полного отражения регистрировали в диапазоне длин волн 200–1600 нм на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США), заполняя поры ФК дистиллированной водой. Угол падения света составлял 8° (относительно нормали к поверхности образца), площадь облучаемой области — $3 \times 9 \text{ мм}^2$. Интенсивность полного отражения определяли относительно стандарта диффузного отражения Spectralon. Спектры полного пропускания регистрировали на том же спектрофотометре в диапазоне длин волн 300–1800 нм. Для регистрации спектров пропускания и расчета ширины запрещенной зоны полупроводника закристаллизованную пленку анодного оксида титана отделяли от титановой подложки. Для этого ее подвергали повторному анодированию при 70 В в течение 5 мин, а затем помещали в 30%-й водный раствор H_2O_2 при комнатной температуре на 5 мин [40]. Отделившуюся пленку АОТ промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Фотокаталитическую активность образцов исследовали по реакции разложения метиленового синего (МС) под воздействием УФ-излучения ($\lambda = 365 \text{ нм}$). Эксперименты проводили в проточной фотокаталитической ячейке при комнатной температуре, источником УФ-излучения служила лампа VL-8.LC (Vilber Lourmat, Франция). Образец закрепляли в ячейке с кварцевым окном, через которое проводили его облучение УФ-излучением с мощно-

стью 0.3 мВт/см^2 . Расстояние между УФ-лампой и образцом составляло 5 мм, а расстояние между образцом и кварцевым окном в ячейке (толщина слоя раствора красителя перед образцом) — 0.25 мм. Облучаемая площадь образца (0.9 см^2) была ограничена окном проточной ячейки. Водный раствор МС объемом 5.1 мл с исходной концентрацией $1 \times 10^{-5} \text{ М}$ прокачивали портативным перистальтическим насосом (INTLLAB, Китай) со скоростью 1.5 мл/с в замкнутом контуре, включающем фотокаталитическую ячейку и измерительную кювету. Спектры пропускания раствора красителя регистрировали в измерительной кварцевой кювете (толщина слоя раствора — 2 мм) каждые 20 с при помощи портативного спектрометра Avesta ASP-150C (ООО “АВЕСТА-ПРОЕКТ”, Россия). В качестве источника излучения для измерения спектров пропускания использовали галогеновую лампу DH-2000-DUV (Ocean Optics, США). Время измерения фотокаталитической активности составляло 1 ч. Из спектров пропускания определяли оптическую плотность раствора МС на длине волны 664 нм (пик поглощения МС). Затем строили зависимость $-\ln(c_t/c_0)$ от времени фотокатализа, где c_0 и c_t — концентрации красителя в начальный момент времени и в момент времени t соответственно. Из линейной аппроксимации полученной зависимости находили угловой коэффициент (k), являющийся константой скорости реакции разложения МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные зависимости прикладываемого напряжения (U) и регистрируемой плотности тока (j) от плотности заряда и времени анодирования в процессе синтеза ФК на основе АОТ. На этапе формирования фотонно-кристаллической части образца при ступенчатом изменении напряжения в диапазоне 50–70 В наблюдается периодическое изменение j , а при электрохимической постобработке ФК при постоянном напряжении 50 В плотность тока постепенно падает с 4.2 до 3.2 мА/см^2 .

По данным рентгенофазового анализа, отжиг ФК на основе АОТ при температуре 450°C в течение 2 ч приводит к образованию анатаза (рис. 2), что согласуется с литературными данными [41]. Рефлексы металлического титана на рентгенограмме относятся к титановой подложке, на которой находится пленка АОТ. Рассчитанные параметры элементарной ячейки анатаза (пр. гр. $I4_1/amd$): $a = b = 3.784(2)$, $c = 9.499(5) \text{ \AA}$. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный из рентгено-

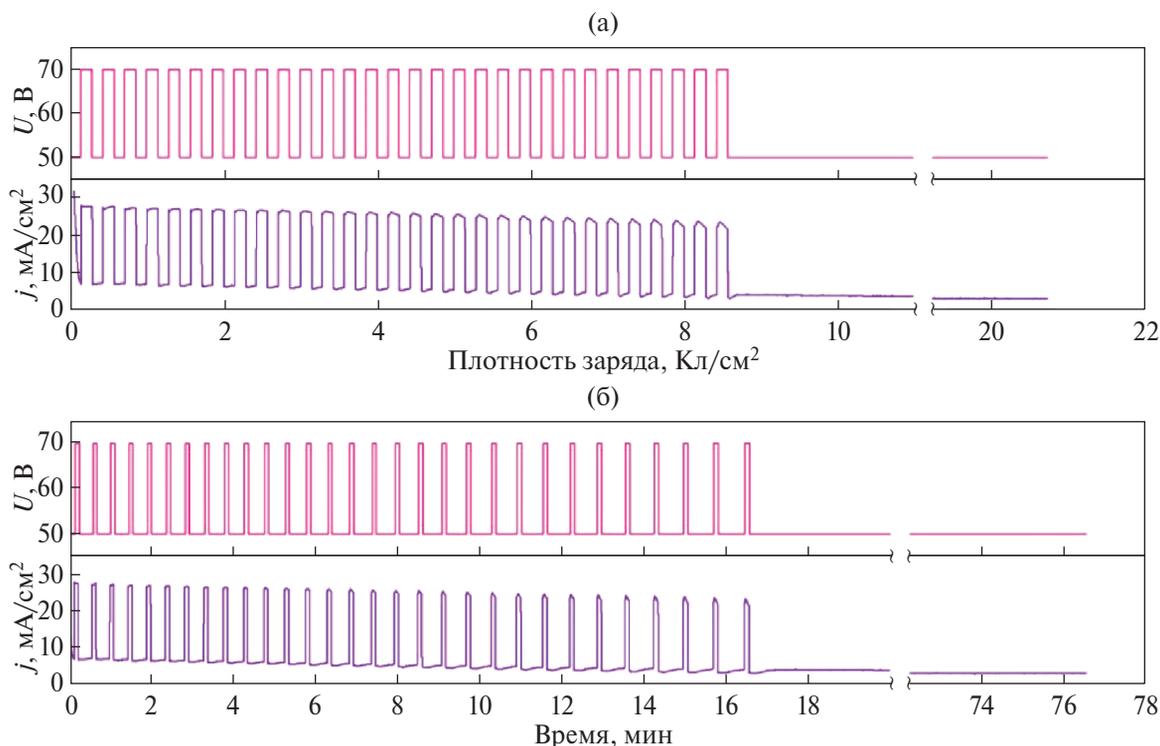


Рис. 1. Зависимости прикладываемого напряжения (U) и регистрируемой плотности тока (j) от плотности заряда (а) и времени анодирования (б) в процессе синтеза образца S857.

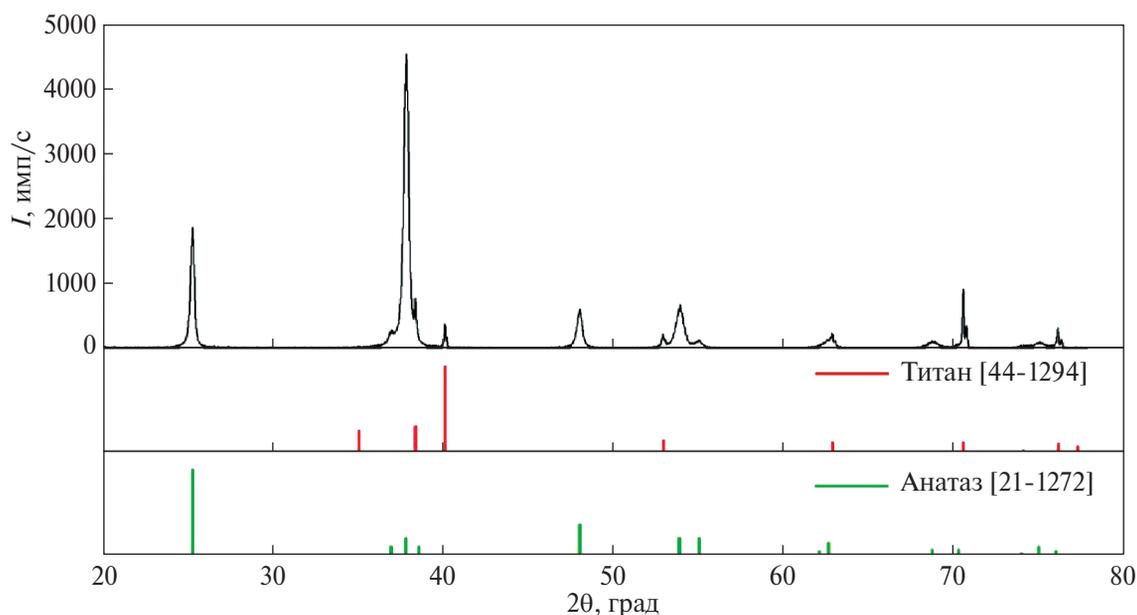


Рис. 2. Рентгенограмма отожженного образца S1065 на титановой подложке. В нижней части рисунка приведены положения и относительная интенсивность рефлексов титана [44–1294] и анатаза [21–1272] из базы данных ICDD PDF2.

граммы по рефлексам анатаза при $2\theta = 25.29^\circ$ и 48.06° , составил 57 ± 16 нм. Полученные значения параметров элементарной ячейки и размера ОКР близки к соответствующим значениям, приведенным в литературе для закристаллизованных в фазу анатаза пленок АОТ [42, 43].

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. S1), после отжига на воздухе при температуре 450°C в течение 2 ч в ФК на основе АОТ остается небольшое количество примесей, которые внедряются в стенки пор АОТ из электролита в процессе анодирования аналогично случаю анодного оксида алю-

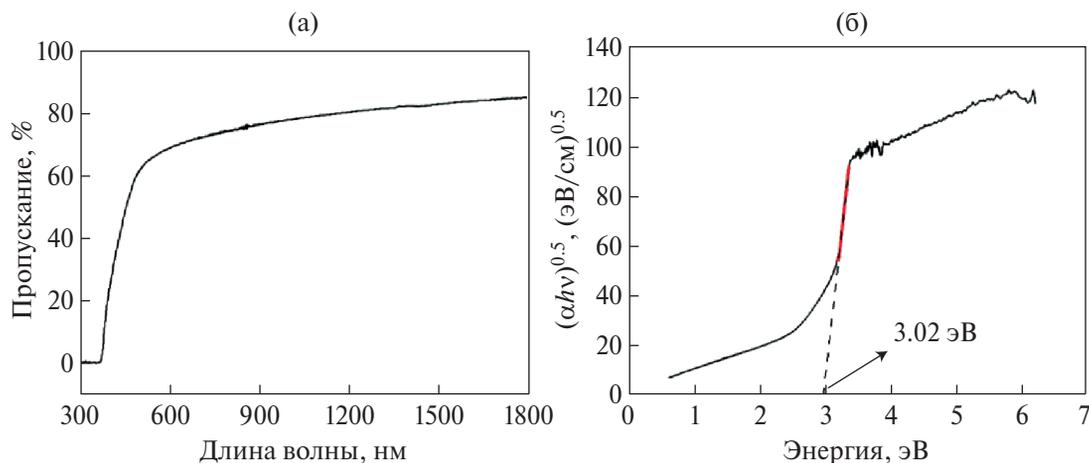


Рис. 3. Спектр пропускания отожженного образца NT (а) и он же, перестроенный в координатах Тауца для непрямозонного полупроводника (б).

миния [44]. Согласно литературным данным, остаточные примеси окончательно удаляются из АОТ лишь при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ [41]. Важно отметить, что количество примесей, зависящее в первую очередь от условий отжига, практически одинаково в исследуемых ФК.

Спектр пропускания пленки АОТ, полученной при постоянном напряжении (образец NT) и отделенной от титановой подложки, показан на рис. 3а. С использованием значений коэффициента пропускания (T) был рассчитан коэффициент поглощения света (α) по следующей формуле [45]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T},$$

где d — толщина образца. Толщину пленки АОТ определяли по данным РЭМ.

В свою очередь, ширина запрещенной зоны (E_g) непрямозонного полупроводника (анатаз — непрямозонный полупроводник) и α в определенном диапазоне длин волн связаны между собой уравнением Тауца [46]:

$$(\alpha hv)^{0.5} = A (hv - E_g),$$

где h — постоянная Планка, ν — частота фотонов, A — коэффициент пропорциональности.

Перестроение спектра пропускания отожженного образца NT в координаты Тауца (рис. 3б) позволило определить значение E_g образца путем экстраполяции линейного участка зависимости до пересечения с осью абсцисс. Таким образом, рассчитанная оптическая ширина запрещенной зоны анатаза составила 3.02 эВ.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения верхней поверхности, поперечного скола, а также нижней поверхности ФК на основе АОТ после от-

жига на примере образца S857. Структура исследованного образца представляет собой массив плотноупакованных нанотрубок, расположенных перпендикулярно поверхности титановой подложки. На РЭМ-изображении скола пленки в верхней части видно чередование темных и светлых полос, соответствующих слоям АОТ, полученным при 70 и 50 В соответственно. Большее напряжение приводит к формированию слоя АОТ с более высокой пористостью [38]. Сплошной и пунктирной стрелками на рис. 4б обозначены части пленки АОТ, сформированные при переменном напряжении 50–70 В и постоянном напряжении 50 В соответственно. Внутренний диаметр нанотрубок в верхней части пленки составляет ~ 60 нм, а в нижней — ~ 25 нм. Нижняя поверхность пленки покрыта барьерным слоем (рис. 4в).

Периодическое изменение пористости в направлении, перпендикулярном к плоскости пленки, приводит к периодическому изменению эффективного показателя преломления в этом же направлении и образованию ФЗЗ, которые можно наблюдать на оптических спектрах. Спектры полного отражения отожженных образцов ФК на основе АОТ с заполненными водой пора́ми представлены на рис. 5. Регистрацию спектров в воде проводили с целью определения положения ФЗЗ во время проведения фотокаталитических измерений. Полученные ФК характеризуются наличием интенсивных (коэффициент отражения $> 65\%$) максимумов отражения в диапазоне длин волн 390–1283 нм, соответствующих ФЗЗ первого порядка. Для образцов S1283, S1173 и S1065 также наблюдаются ФЗЗ третьего порядка в диапазоне длин волн 397–463 нм.

Фотокаталитическую активность ФК на основе АОТ исследовали по реакции фоторазложения ме-

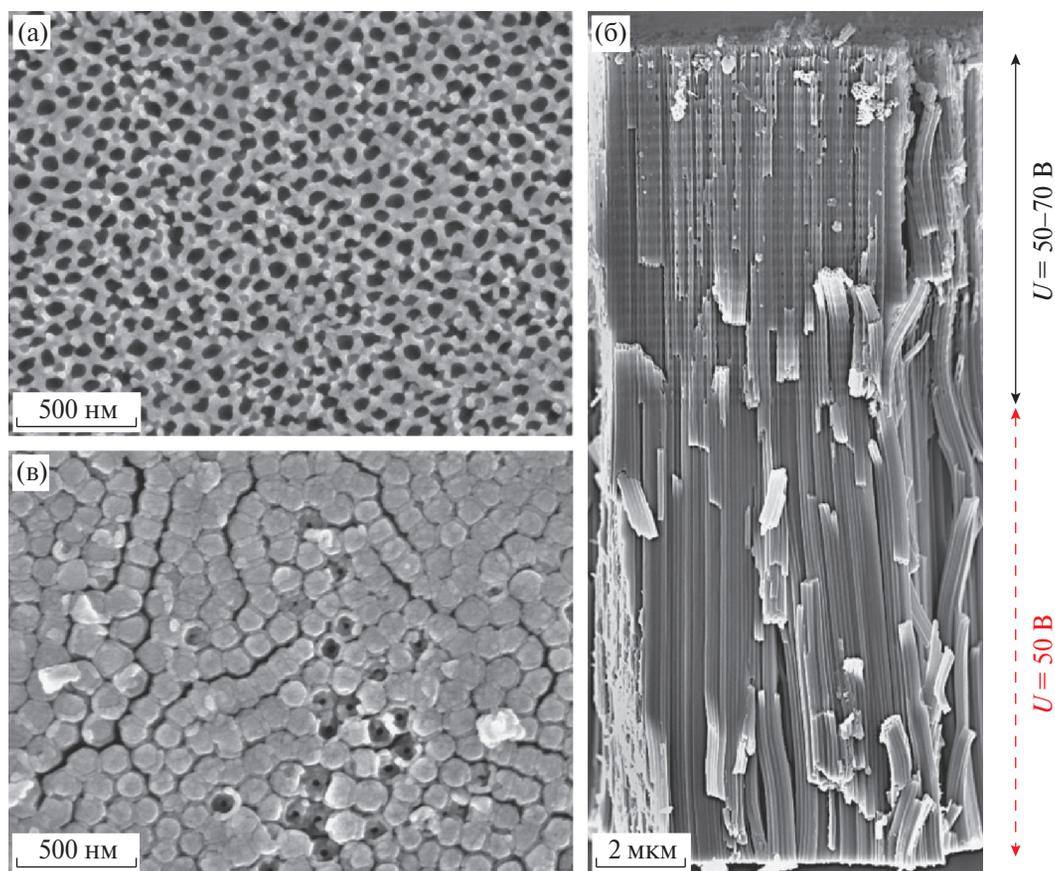


Рис. 4. РЭМ-изображения верхней поверхности (а), поперечного среза (б) и нижней поверхности (в) отожженного образца S857. Сплошной и пунктирной стрелками обозначены части пленки АОТ, сформированные при переменном напряжении 50–70 В и постоянном напряжении 50 В соответственно.

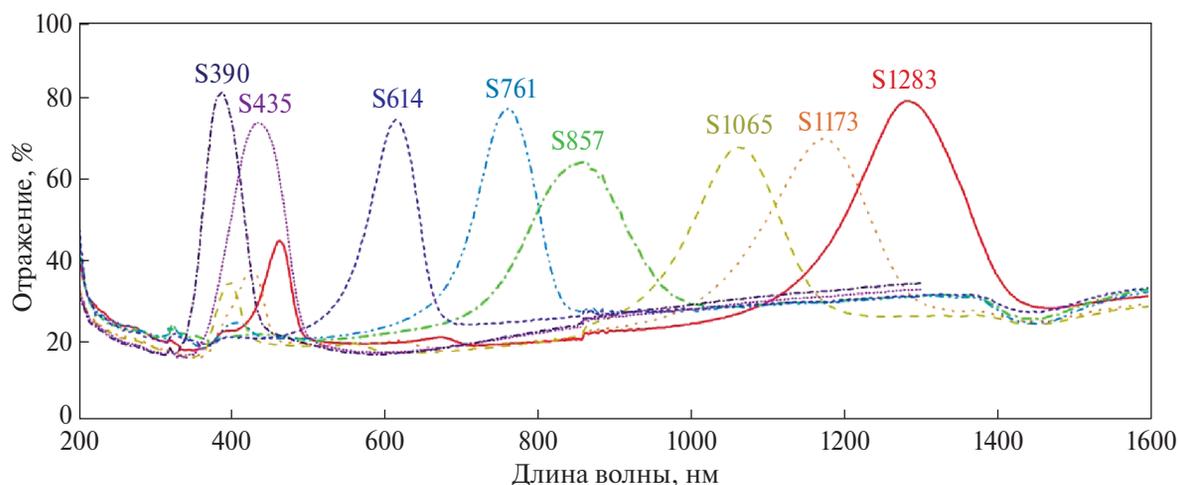


Рис. 5. Спектры полного отражения отожженных ФК на основе АОТ с порами, заполненными водой. Над максимумами отражения, соответствующими ФЗЗ, указаны шифры образцов ФК.

тилового синего под действием УФ-излучения. По кинетическим кривым разложения МС для ФК с различными положениями ФЗЗ (рис. 6) были определены константы скорости реакции (k) фоторазложения красителя. Полученные значения сравнивали

со значениями k для образца NT и алюминиевой фольги, которая выступала в качестве холостой пробы при исследовании саморазложения МС под действием УФ-излучения.

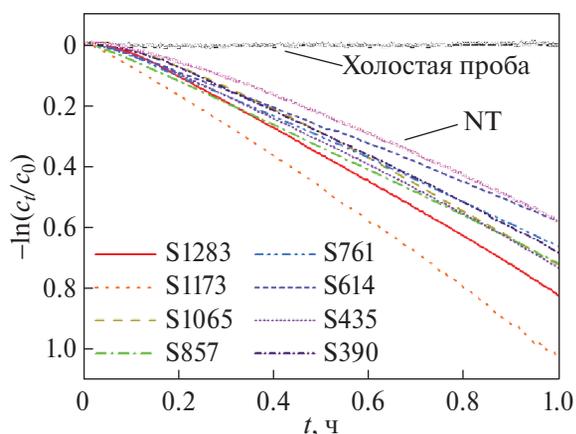


Рис. 6. Кинетические кривые фоторазложения метиленового синего под действием УФ-излучения (365 нм) в присутствии отожженных ФК на основе АОТ с различным положением ФЗЗ (390–1283 нм), а также отожженного образца NT, полученного при постоянном напряжении 60 В. В качестве холодной пробы выступала алюминиевая фольга.

Зависимость k от положения максимума ФЗЗ фотокатализатора показана на рис. 7. Константы скорости реакции разложения МС для всех образцов ФК больше, чем для образца NT, не обладающего периодической структурой. Значение $k = 0.677 \text{ ч}^{-1}$ для образца NT обозначено горизонтальной пунктирной линией. Образцы ФК S1283, S1173, S1065, S435 и S390, у которых максимум ФЗЗ (первого или третьего порядка) находится в спектральной области, близкой к рассчитанному значению края собственного поглощения диоксида титана ($E_g = 3.02 \text{ эВ}$, показано вертикальной пунктирной линией на рис. 7), демонстрируют более высокую фотокаталитическую активность, по сравнению с ФК, максимум отражения которых расположен дальше от этого значения (образцы S614, S761 и S857). При этом образцы S1283, S1173, S1065, обладающие ФЗЗ третьего порядка вблизи E_g , несмотря на ее меньшую интенсивность, демонстрируют более высокую фотокаталитическую активность в отношении фоторазложения МС, по сравнению с образцами S435 и S390, которые характеризуются наличием интенсивной ФЗЗ первого порядка в том же спектральном диапазоне. В частности, наибольшая фотокаталитическая активность наблюдается для образца ФК S1173, для которого максимум ФЗЗ первого порядка находится на длине волны 1173 нм, а третьего порядка — на длине волны 426 нм. Константа скорости реакции разложения МС для этого ФК составляет 1.061 ч^{-1} , что в 1.6 раз выше значения k для образца NT. Наименьшим значением $k = 0.679 \text{ ч}^{-1}$, сравнимым с константой скорости разложения МС на

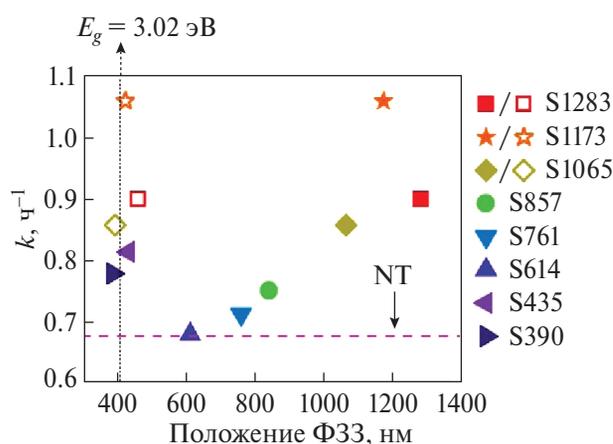


Рис. 7. Зависимость константы скорости реакции (k) фоторазложения метиленового синего от положения максимума ФЗЗ фотокатализатора при воздействии УФ-излучения (365 нм). Закрашенные и незакрашенные фигуры означают положение ФЗЗ первого и третьего порядка соответственно. Горизонтальной пунктирной линией отмечено значение k , рассчитанное для образца NT, полученного при постоянном напряжении 60 В. Вертикальной пунктирной линией обозначено экспериментальное значение ширины запрещенной зоны анатаза ($E_g = 3.02 \text{ эВ}$, что эквивалентно длине волны 410 нм).

образце NT, характеризуется образец S614, для которого максимум ФЗЗ первого порядка находится на длине волны 614 нм.

Фотокаталитическую активность ФК на основе АОТ исследовали в различных работах [24–27], однако данные исследования проводили в узком диапазоне спектральных положений ФЗЗ. Так, авторы [27] исследовали зависимость фотокаталитической активности одномерных ФК на основе пористого анатаза от положения ФЗЗ в диапазоне длин волн 435–590 нм. Согласно работе [27], максимальную фотокаталитическую активность в реакции фоторазложения метилового оранжевого имел образец ФК, у которого ФЗЗ первого порядка перекрывалась с краем собственного поглощения полупроводника, что согласуется с результатами настоящей работы. Однако, согласно полученным данным, фотокаталитическая активность ФК из анатаза возрастает на 30%, когда вблизи края поглощения полупроводника находится менее интенсивная ФЗЗ третьего, а не первого порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы ФК на основе АОТ, закристаллизованного в фазу анатаза. Полученные ФК характеризуются наличием интенсивных (коэффициент отражения выше 65%) ФЗЗ первого порядка, находящихся в диапазоне длин волн 390–1283 нм (при

заполнении пор ФК водой). ФК, характеризующиеся наличием ФЗЗ первого порядка >1000 нм, обладают также ФЗЗ третьего порядка на длинах волн ~ 400 нм. Показано, что увеличение фотокаталитической активности в реакции фоторазложения МС под воздействием УФ-излучения наблюдается для ФК с положением максимума одной из ФЗЗ (первого или третьего порядка) вблизи края собственного поглощения полупроводника (3.02 эВ, что эквивалентно длине волны 410 нм). При этом фотокаталитическая активность ФК возрастает на 30%, когда вблизи края собственного поглощения анатаза находится ФЗЗ третьего, а не первого порядка. Для образца с положением ФЗЗ третьего порядка 426 нм (в воде), демонстрирующего максимальную фотокаталитическую активность под действием ультрафиолетового излучения, константа скорости реакции разложения метиленового синего в 1.6 раз выше соответствующей величины для анодного оксида титана, не обладающего периодической структурой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum Three проводилось при поддержке ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, национального проекта “Наука” и Программы развития МГУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20193, <https://rscf.ru/project/22-23-20193/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodeve C.F., Kitchener J.A. // *Trans. Faraday Soc.* 1938. V. 34. P. 902. <https://doi.org/10.1039/TF9383400902>
2. Филимонов В.Н. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 4. С. 922.
3. Lim S.Y., Law C.S., Liu L. et al. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 12. P. 988. <https://doi.org/10.3390/catal9120988>
4. Chen X., Shen S., Guo L. et al. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 11. P. 6503. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
5. Chen D., Cheng Y., Zhou N. et al. // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 268. P. 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
6. Nguyen T.P., Nguyen D.L.T., Nguyen V.-H. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 2. P. 337. <https://doi.org/10.3390/nano10020337>
7. Kaushal S., Kaur H., Kumar S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040087>
8. Садовников А.А., Нечаев Е.Г., Бельтюков А.Н. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 4. С. 432. [Sadovnikov A.A., Nechaev E.G., Beltukov A.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 460. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040197>
9. Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локин Э.П. // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. № 2. С. 154. [Belikov M.L., Sedneva T.A., Lokshin E.P. // *Inorg Mater* 2021. V. 57. № 2. P. 146. <https://doi.org/10.1134/S0020168521020023>
10. Дорошова И.Б., Валеева А.А., Ремпель А.А. и др. // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. № 5. С. 528. [Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A. et al. // *Inorg Mater*. 2021. V. 57. № 5. P. 503. <https://doi.org/10.1134/S0020168521050022>
11. Sakfali J., Ben Chaabene S., Akkari R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 8. P. 1324. <https://doi.org/10.1134/S003602362208023X>
12. Xiao-fang Li, Feng X., Li R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 2. P. S98. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602124>
13. Беликов М.Л., Сафарян С.А. // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. С. 742. [Belikov M.L., Safaryan S.A. // *Inorg Mater*. 2022. V. 58. № 7. P. 715. <https://doi.org/10.1134/S0020168522070032>
14. Tang H., Berger H., Schmid P.E. et al. // *Solid State Commun.* 1993. V. 87. № 9. P. 847. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90427-O](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90427-O)
15. Amtout A., Leonelli R. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. № 11. P. 6842. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6842>
16. Perović K., dela Rosa F.M., Kovačić M. et al. // *Materials*. 2020. V. 13. № 6. P. 1338. <https://doi.org/10.3390/ma13061338>
17. Zhao D., Sheng G., Chen C. et al. // *Appl. Catal., B: Environ.* 2012. V. 111–112. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.012>
18. Yu Y., Yu J.C., Yu J.-G. et al. // *Appl. Catal. Gen.* 2005. V. 289. № 2. P. 186. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.057>
19. Lee I., Joo J.B., Yin Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. № 43. P. 10208. <https://doi.org/10.1002/anie.201007660>
20. Kolesnik I.V., Chebotaeva G.S., Yashina L.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 1. № 23. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.003>

21. *Chen J.I.L., von Freymann G., Choi S.Y. et al.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 14. P. 1915.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600588>
22. *Chen S.-L., Wang A.-J., Dai C. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 249. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.075>
23. *Wang Y., Xiong D.-B., Zhang W. et al.* // *Catal. Today.* 2016. V. 274. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.052>
24. *Zheng L., Dong Y., Bian H. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 203. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.049>
25. *Li Y., Liu F.-T., Chang Y. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 426. P. 770.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.258>
26. *Zhou W.-M., Wang J., Wang X.-G. et al.* // *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures.* 2019. V. 114. P. 113571. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113571>
27. *Li J.-F., Wang J., Wang X.-T. et al.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2020. V. 22. № 11. P. 1929.
<https://doi.org/10.1039/C9CE01828J>
28. *Lin J., Liu K., Chen X.* // *Small.* 2011. V. 7. № 13. P. 1784. <https://doi.org/10.1002/smll.201002098>
29. *Xie Y.-L., Li Z.-X., Xu H. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2012. V. 17. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.021>
30. *Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S.* // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 91. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.018>
31. *Sadykov A.I., Kushnir S.E., Sapoletova N.A. et al.* // *Scripta Mater.* 2020. V. 178. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.10.044>
32. *Curti M., Schneider J., Bahnemann D.W. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. № 19. P. 3903.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01353>
33. *Zhou X., Liu N., Schmuki P.* // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 5. P. 3210. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03709>
34. *Chen J.I.L., Freymann G. von, Choi S.Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 4. P. 369.
<https://doi.org/10.1039/B708474A>
35. *Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N. et al.* // *Photonic crystals: molding the flow of light.* Woodstock: Princeton University Press, 2008.
36. *Waterhouse G.I.N., Wahab A.K., Al-Oufi M. et al.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. № 1. P. 2849.
<https://doi.org/10.1038/srep02849>
37. *Wu M., Jin J., Liu J. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. № 48. P. 15491.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13574H>
38. *Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S.* // *Nanotechnology.* 2022. V. 33. № 6. P. 065602.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac345c>
39. *Mote V., Purushotham Y., Dole B.* // *J. Theor. Appl. Phys.* 2012. V. 6. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
40. *Zhang J., Li S., Ding H. et al.* // *J. Power Sources.* 2014. V. 247. P. 807.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.124>
41. *Саполетова Н.А., Кушнир С.Е., Черепанова Ю.М. и др.* // *Неорганические материалы* 2022. Т. 58. № 1. С. 44. [*Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Cherepanova Yu.M. et al.* // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522010101>]
42. *Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В. и др.* // *Росс. нанотехн.* 2009. Т. 4. № 5–6. С. 58. [*Bulda-kov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V. et al.* // *Nanotechnol Russia.* 2009. V. 4. № 5. P. 296.
<https://doi.org/10.1134/S1995078009050061>]
43. *Su Z., Zhou W.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 16. P. 2301. <https://doi.org/10.1039/B820504C>
44. *Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 381. P. 125159.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125159>
45. *Уханов Ю.И.* // *Оптические свойства полупроводников.* М.: Наука, 1977.
46. *Joshi G.P., Saxena N.S., Mangal R. et al.* // *Bull. Mater. Sci.* 2003. V. 26. № 4. P. 387.
<https://doi.org/10.1007/BF02711181>

**EFFECT OF THE PHOTONIC BAND GAP POSITION
ON THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ANODIC
TITANIUM OXIDE PHOTONIC CRYSTALS**

M. A. Belokozenko, N. A. Sapoletova*, S. E. Kushnir, K. S. Napolskii

Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

**e-mail: nina@elch.chem.msu.ru*

The slowing down of the group velocity of light at the edges of the photonic band gap is one of the important optical effects observed in photonic crystals. In particular, the “slow light” effect is used in photocatalysis to increase the photocatalytic activity of semiconductors. In this work, anatase photonic crystals with different spectral positions of the photonic band gap (390–1283 nm, measured in water) were obtained. It is shown that if one of the photonic band gaps is located near the absorption edge of the semiconductor (410 nm), photonic crystal exhibits high photocatalytic activity in the photodegradation of methylene blue. At the same time, the photocatalytic activity of anatase photonic crystal increases by 30% when the photonic band gap of the third order rather than the first order is located near the absorption edge of the semiconductor.

Keywords: anodic titanium oxide, photonic crystal, photonic band gap, photocatalyst, anatase