2023; 15 (5): 465–473



ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Научная статья УДК 544.773.422; 544.023.2 https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-465-473

CC BY 4.0

Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла

Вячеслав Иванович Павленко 🝺, Андрей Иванович Городов* 🝺, Роман Николаевич Ястребинский 🝺, Михаил Сергеевич Лебедев 🝺, Виталий Валерьевич Кашибадзе 🝺

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: gorodov-andreyy@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Пленочные покрытия на основе оксида кремния обладают уникальными свойствами и широко распространены в различных областях промышленности, в том числе в строительстве. В работе представлены результаты по получению пленки из полиалкилгидроксисилоксановой жидкости в присутствии наноразмерных частиц металлического висмута. Материалы и методы исследования. Для получения наночастиц висмута использовали метод лазерной абляции металлического висмута в водной среде. Обработка поверхности мишени лазерным лучом производилась на рабочей станции иттербиевого импульсного волоконного лазера. Размер частиц и электрокинетические свойства коллоидных золей висмута определяли методом динамического рассеяния света. После высушивания порошок Ві добавляли в полиалкилгидроксисилоксановую жидкость. Методом окунания на стеклянные подложки нанесены тонкие пленки, отвержденные при разных режимах термообработки. Полученные пленки были оценены с помощью СЭМ, а также с использованием рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Результаты и обсуждение. В работе обсуждаются электрокинетические свойства коллоидных золей висмута. Лазерная абляция висмутовой подложки приводит к увеличению электропроводности и возникновению двойного электрического слоя в коллоидном золе. Показано влияние температуры отверждения на свойства покрытия. Установлено, что малое содержание наночастиц висмута в полиалкилгидроксисилоксановом покрытии (3% масс.) не приводит к образованию кристаллических фаз. При этом состав пленки и режим термической обработки влияют на ближний порядок молекулярных связей. Повышение содержания наночастиц висмута в покрытии до 10% масс. способствует появлению в системе микрокристаллических фаз силикатов висмута. Заключение. Полученные в ходе исследования результаты дополняют сведения о получении наночастиц висмута методом лазерной абляции и имеют большое значение в практике создания композиционных пленок.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиалкилгидроксисилоксан, диоксид кремния, наночастицы висмута, лазерная абляция, электрокинетический потенциал, покрытия, ИК-спектроскопия, силикаты висмута, органический кремний.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Павленко В.И., Городов А.И., Ястребинский Р.Н., Лебедев М.С., Кашибадзе В.В. Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 465–473. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-465-473. – EDN: XUHDKC.

введение

Впоследнее время ученые всего мира уделяют большое внимание исследованию систем кремнезема. Это связано с уникальными свойствами материалов на основе оксида кремния и их широким применением в различных областях, таких как строительство, опто- и микроэлектроника, медицина, биология, энергетика, а также при производстве сенсоров [1]. Одними из наиболее распространенных материалов в современной промышленности являются пленки на основе оксида кремния. Они обладают высокой прочностью, устойчивостью к коррозии и химическим воздействиям, а также низкой стоимостью производства. Кроме того, пленки на основе оксида кремния могут быть легко модифицированы для достижения необходимых свойств, что делает их универсальным материалом для различных приложений [2]. Например, для получения перспектив-

[©] Павленко В.И., Городов А.И., Ястребинский Р.Н., Лебедев М.С., Кашибадзе В.В., 2023



ных материалов энергонезависимой памяти ReRAM (Resistive Random-Access Memory) тонкие пленки из аморфного SiO_x имплантируют нанокластерами металлического цинка или его оксидом [3–4]. При этом в аморфной пленке оксида кремния формируются кристаллические фазы, содержащие Zn, что способствует проявлению уникальных свойств.

Среди методов получения аморфных пленок высокочистого оксида кремния широкое распространение благодаря простоте и доступности имеет осаждение из органических кремниевых соединений (силанов, алкоксидов кремния, алкилгидроксисилоксанов). Наличие реакционных связей Si-H в алкилгидроксисилоксанах делает их наиболее привлекательными при получении покрытий широкого спектра [5]. Однако состав и структура пленок, получаемых высокотемпературными методами, во многом зависит от температуры процесса. Из-за неполного разложения, при температуре до 700°С слой будет загрязнен кремнийорганическими соединениями. Выше 750°С слой SiO, загрязняется углеродом, карбидом кремния (SiC) и смолянистыми продуктами пиролиза [6].

С другой стороны, вызывают интерес пленки поликристаллического или монокристаллического оксида кремния [7]. Известно, что образование кристаллического кремнезема из химически чистого аморфного SiO, происходит при нагревании до температуры выше 1200°С [8]. Для получения кристаллического оксида кремния при более низких температурах применяют различные методы: гидротермальный [9], локальное высокоэнергетическое воздействие [10–11], создание полимерного шаблона [12] или индуцирующего тонкого металлического слоя [13–18], модифицирование поверхности наночастицами [19-20], включая структуры ядро-оболочка [21]. При этом на процессы кристаллизации пленок оксида кремния оказывает влияние подложка, например, при эпитаксии большое влияние, особенно при относительно низких температурах, оказывает кристаллографическая ориентация кремниевой подложки [22–23]. Формирование и рост кристаллов на пластине с ориентацией (111) происходит лучше, чем с ориентацией (100). Такая зависимость объясняется тем, что различным кристаллографическим направлениям пластины соответствует разное количество связей Si–Si.

В литературе встречаются сообщения о низкотемпературном способе получения кристаллических частиц диоксида кремния в присутствии металлического висмута [18, 21]. Использование висмута обосновывается его низкой температурой эвтектики, что позволяет снизить тепловой баланс кристаллизации, а также высокой степенью чистоты металла и легкостью его удаления. Также публикуется большое количество работ, в которых силикаты висмута получены в рентгеноаморфном виде [24–26].

В данной статье исследуется влияние присутствия разного количества наноразмерных частиц висмута, полученных методом лазерной абляции металлического висмута в водной среде, на формирование и состав пленки, полученной из жидкости полиалкилгидроксисилоксана.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Вся процедура получения покрытий оксида кремния, модифицированных металлическими наноразмерными частицами висмута, состоит из нескольких этапов и представлена на рис. 1.

Наночастицы (НЧ) металлического висмута получены методом абляции в водной среде [21]. Мишень в виде пластин Ві (частота 99,999%), помещенная в кювету с дистиллированной водой с температурой $T = 60^{\circ}$ С, подвергалась высокоэнергетическому лазерному воздействию при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Обработка поверхности мишени лазерным лучом производилась на рабочей станции иттербиевого импульсного волоконного лазера (Minimarker 2-20 A4 PA, Россия) при следующих параметрах: длина волны 1064 нм, частота 3 кГц, выходная мощность 20 Вт. Длитель-



Рис. 1. Схема получения пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами висмута



ность импульсов и время воздействия лазера подбирали с учетом оптимального размера частиц. Размер частиц контролировали с помощью прибора Zetatrac Microtrac Inc (США), работающего по принципу динамического рассеяния света. Данный прибор также позволяет получить информацию об электропроводности и электрокинетическом (ζ-) потенциале золей. Для характеристики свежеприготовленных золей Ві фиксировали среднее значение из 5 измерений, расхождение между данными для одного объекта исследования не превышало 1%.

Затем высушенный из полученного золя в воздушной среде при 80°С порошок Ві серовато-белого цвета добавляли в полиалкилгидроксисилоксановую жидкость (ООО «Поинт», г. Санкт-Петербург, Россия) и тщательно перемешивали. В полученную суспензию погружались стеклянные пластины для формирования на них пленки, после чего пластины извлекались и проходили термообработку в сушильной печи при непрерывном продувании разбавленным аргоном для исключения самовозгорания. Для исследования влияния условий отверждения гидроксисилоксанового полимера на состав и микроструктуру покрытия образцы подвергались термической обработке с плавным режимом набора температур до 300-500°С и выдержкой при заданной температуре в течение 1,5 часов.

Стеклянные подложки с полученным покрытием исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3LMU со снятием энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭДС) в разных точках (микрообластях) встроенным спектрометром X-MAX 50 Oxford Instruments (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия).

Картины рентгеновской дифракции покрытий регистрировали с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, США) с источником СиК α в диапазоне углов 2 θ от 4° до 64° в режиме асимметричной компланарной съемки со скользящим углом падения $\alpha = 3^{\circ}$ (θ -scan) [7]. Фазовый анализ осуществляли с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match Version 2.0.3.1 с использованием данных картотеки (PDF-4) международного центра дифракционных данных JCPDS.

ИК-спектры поглощения света регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker

Орtics GmbH в области волновых чисел 4000– 400 см⁻¹. Для этого образец покрытия растирали с бромидом калия (1:100) в агатовой ступке и получали полупрозрачные таблетки с помощью гидравлического пресса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате лазерной абляции пластины висмута в водной среде при варьировании длительности импульсов (Р) и времени воздействия (t) получены коллоидные золи от светло-серого до темно-коричневого цвета. Данные дифференциального распределения частиц по размерам полученных золей представлены на рис. 2. Полученные частицы висмута во всех исследуемых режимах лазерного воздействия имеют нанометровый размер. Однако NPs Bi, полученные абляцией при длительности импульса P = 4 нс, характеризуются более широким распределением частиц по размерам по сравнению с режимом P = 8 нс, в котором получены более однородные частицы со средним диаметром 13...14 нм. В целом, полученные золи обладают относительно слабой устойчивостью и частицы седиментируют в водной среде уже через несколько часов.

Данные электропроводности и свежеприготовленного золя Ві (табл. 1) могут предположительно свидетельствовать об образовании



Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц Ві по размерам, полученных при разных режимах лазерного воздействия

Таблица 1

Электропроводность и 5-потенциал золей Ві, полученных при разных режимах лазерной абляции

	Значение		
Режим лазерного воздействия	P = 4 нс, t = 7 мин.	P = 8 нс, t = 7 мин.	P = 8 нс, t = 15 мин.
Электропроводность, мкСм/см	225	297	293
ζ-потенциал, мВ	+11,2	+14,5	+14,8



карбонатных фаз из микропузырьков воздуха водной среды при абляции мишени, так как висмут имеет большое сродство к углероду [24, 27]. Также определена электропроводность дистиллированной воды в присутствии пластины висмута до лазерного воздействия, которая составила 5 мкСм/см. Увеличение электропроводности после лазерной абляции доказывает присутствие в коллоидном золе ионов, что обеспечивает возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) и потенциала на границе скольжения. На основании полученных данных и имеющихся в литературе сведений об образовании субкарбоната висмута при лазерной абляции в водной среде [24] выдвинуто предположение о строении мицелл, которое можно описать формулой:

 $\left\{ m[Bi] \cdot n BiO^+ \cdot (n-x) HCO_3^- \right\}^{X-} \cdot x HCO_3^-$

Относительно низкие абсолютные значения ζ-потенциала (менее 25 мВ) не обеспечивают высокую устойчивость исследуемых дисперсных систем по электрокинетическому фактору.

На рис. 3 (а) показана структура пленки SiO₂ с внедренными НЧ Ві, отверждённой при 400°С

на поверхности стекла. Сформированное покрытие состоит из непрерывной пленки, плотно прилегающей к поверхности стеклянной подложки. Толщина покрытия составляет ~1 мкм. На поверхности покрытия содержатся локализованные мелкие частички Вi/SiO_2 . Элементный химический состав слоя был проверен с помощью измерений ЭДС в поперечном сечении (рис. 3 б, в). Виден непрерывный кремнесодержащий слой и внедренные в него маленькие частички Bi (светлые области). Размер частиц висмута в покрытии больше, чем средний размер HЧ, полученных при лазерной абляции, что связано с их агломерацией.

Увеличение температуры отверждения до 500°С приводит к разрушению пленки, появлению большого количества микротрещин. Однако, несмотря на растрескивание, покрытие имеет плотный контакт с подложкой (рис. 4). Появление микротрещин в покрытии связано с перераспределением молекул и изменением плотности пленки.

Для изучения деталей по взаимодействию компонентов при формировании покрытий сняты ИК-Фурье спектры образцов с различным составом, отвержденные при разных температурах (рис. 5–6).



Рис. 3. СЭМ-изображение (вид сбоку) пленки SiO₂ с внедренными НЧ Ві, отвержденной при 400°С (а), ЭДС-спектры в точке 1 (б) и точке 2 (в)





Рис. 4. СЭМ-изображение (вид сбоку) пленки SiO₂ с внедренными НЧ Ві, отвержденной при 500°С

В спектре покрытия, полученного из чистого полиалкилгидроксисилоксана при 400°С (рис. 5а),

присутствуют полосы, характерные для аморфного кремнезема [6].



Рис. 5. **ИК-Фурье спектры пленок различного состава, отвержденные при 400°С:** 100% полиалкилгидроксисилоксан (а); 0,5% масс. НЧ Ві (б); 1% масс. НЧ Ві (в); 3% масс. НЧ Ві (г)





Рис. 6. **ИК-Фурье спектры пленок различного состава, отвержденные при 500°С:** 100% полиалкилгидроксисилоксан (а); 3% масс. НЧ Ві (б); 10% масс. НЧ Ві (в)

Полосы поглощения с вершиной 460 см⁻¹ соответствует деформационным δ-колебаниям Si–O связей тетраэдра SiO₄. Данная полоса характерна для всех образцов и всех модификаций SiO₂, поэтому используется в качестве среднего стандарта.

Широкие полосы в интервале 660–890 и 890– 1200 см⁻¹ связаны с симметричными ϑ_s и ассиметричными ϑ_s колебаниями связей Si–O.

Видно, что полосы очень близко располагаются друг к другу, накладываются. При изменении состава и режима температурной обработки образцов наблюдается изменение формы широких спектров. Поэтому для более детальной оценки перераспределения интенсивности полос и перестройки молекул спектры были разложены на Гауссовы кривые. Суммарная линия (Fit Sum) всех Гауссовых кривых практически повторяет линию исходного ИК-спектра. В легенде к каждой Гауссовой кривой приведены координаты вершины пика: волновое число (см⁻¹) и интенсивность поглощения. Расщепление полос поглощения на Гауссианы позволяет увидеть наличие нескольких структурных видов молекулярных фаз.

Так, широкую полосу в интервале 660-890 см⁻¹ можно разложить на три Гауссовы кривые. Например, у образца из чистого полиалкилгидроксисилоксана, термообработанного при 400°С (рис. 5а), эти кривые характеризуются вершинами 712, 778 и 840 см⁻¹. Гауссиана с вершиной 712 см⁻¹, повидимому, связана с неполным разложением органических соединений, поскольку после термообработки она смещается в высокочастотную область до 744 см⁻¹ (рис. 6а). Внедрение частиц висмута в образец также смещает данную Гауссиану (рис. 56-г), что связано с наложением полос деформационных колебаний для связи Si-O-Bi. Гауссианы 778 и 840 см⁻¹ более стабильны при внедрении НЧ Ві, вершина практически не смещается, изменяется только интенсивность: с увеличением содержания Ві увеличивается интенсивность (рис. 5б-г). Однако термическая обработка при 500°С несколько смещает данные вершины до 800 и 830 см⁻¹ соответственно (рис. 6б). В литературе данными волновыми числами характеризуют симметричные валентные колебания связей Si-O и Si-OH [6].

Гауссианы 1000, 1100 и 1200 см⁻¹ относятся к полосе ассиметричных валентных колебаний связи Si-O-Si тетраэдров SiO₄. С увеличением содержания Bi в образцах интенсивность этих Гауссиан увеличивается (рис. 5), но неравномерно: в большей степени увеличивается Гауссиана с вершиной 1000 см⁻¹. Это сказывается на изменении формы суммарного пика. По всей видимости, полученные данные свидетельствуют об определенных изменениях структуры расположения молекул в ближнем порядке.

Полоса в диапазоне 540–620 см⁻¹ наблюдается у всех образцов, термообработанных при 400°С (рис. 5), и может быть отнесена к С–Н связи. Это



свидетельствует о неполном разложении полиалкилгидроксисилоксана при данных условиях термообработки. У термообработанных при 500°С пик в области 540—620 см⁻¹ не обнаружен (рис. 6а—б). То же самое характерно и для полосы 1286 см⁻¹, соответствующей связи Si—CH₃. Однако можно заметить, что с увеличением содержания НЧ Ві в образцах, термообработанных при 400°С, увеличивается и интенсивность полосы ~1283 см⁻¹, что свидетельствует об увеличении доли углеводородного остатка в продукте.

В образцах с добавлением НЧ Ві замечена слабая полоса 1832—1872 см⁻¹, вызванная симметричным искривлением и растяжением Si—O связей. В образцах, состоящих из полиалкилгидроксисилоксана, данной полосы не обнаружено.

Несмотря на относительно высокую температуру обработки (400°С), во всех образцах (рис. 5) присутствует вода, что подтверждается наличием полос поглощения в области 1630 см⁻¹ (деформационные колебания молекул воды), 2808–2850 см⁻¹ (связаны с водородными связями), 3100–3600 см⁻¹ (колебания О–Н в молекуле воды). Обработка при температуре 500°С (рис. 6а–б) снижает интенсивность полос, характерных для колебаний молекул воды, но не убирает их полностью.

Поскольку малое количество наночастиц Ві (до 3% масс.) в образце не позволяет идентифицировать отдельные полосы, характерные для колебаний висмутовых связей, сняты ИК-спектры образца с содержанием NPs Ві 10% масс. (рис. 6в). Видно, что полоса с вершиной 466 см⁻¹, соответствующая δ -колебаниям Si–O связей, расширена и накладывается на полосу в области 510–540 см⁻¹, характеризующей деформационные колебания Si–O–Bi. Также наблюдаются слабые полосы в области 698 см⁻¹ (вызванная колебанием Bi–O связей в BiO₃ и BiO₆ структурных единицах) и 884 см⁻¹ (колебания Si–O–Bi) [28].

Для исследования присутствия кристаллических фаз использовали метод рентгеновской дифракции (рис. 7).

Результаты рентгенографии свидетельствуют о том, что покрытие, полученное из чистого полиалкилгидроксисилоксана, вне зависимости от температурного режима обработки характеризуется полностью аморфной структурой. Это подтверждает наличие на рентгенограмме аморфного гало в диапазоне углов $20 \ 10-20^\circ$. При получении покрытия из полиалкилгидроксисилоксана с добавлением NPs Bi (до 3% масс.) наблюдается уширение аморфного гало, что может быть связано с наличием следов мелкокристаллической фазы. Большее содержание (10% масс.) наночастиц висмута в покрытии приводит к появлению пиков на рентгенограмме, что доказывает наличие в системе микрокристалических фаз силикатов висмута.



Рис. 7. Рентгенограммы покрытий, содержащих: 1 — полиалкилгидроксилоксан; 2 — 3% масс. НЧ Ві; 3 — 10% масс. НЧ Ві

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной абляции металлического висмута в водной среде получены частицы, имеющие нанометровый размер. Показано, что лазерная абляция висмута способствует получению золя, в котором возникает двойной электрический слой (ДЭС) и потенциал на границе скольжения. Однако для полученных золей висмута не характерна устойчивость по электрокинетическому фактору.

Установлена возможность получения пленки из жидкости полиалкилгидроксисилоксана в присутствии наноразмерных частиц висмута. При оптимальном температурном режиме сушки (до 400°С), несмотря на агрегирование частиц висмута, удается получить непрерывную, равномерную, плотно прилегающую к поверхности стеклянной подложки пленку.

Детальный анализ ИК-спектров покрытий с разным содержанием наночастиц висмута показал, что добавление НЧ Ві в малом количестве (до 3% масс.) и режим термической обработки влияют на ближний порядок молекулярных связей. Но при этом полосы поглощения, характерные для кристаллических силикатных фаз, не появляются. Повышение содержания наночастиц висмута в покрытии до 10% масс. способствует появлению полос, характеризующих деформационные колебания Si–O–Bi. и колебания Bi–O связей в BiO₃ и BiO₆ структурных единицах.

Рентгенофазовый анализ подтвердил данные ИКспектроскопии, что содержание наночастиц висмута в покрытии из полиалкилгидроксисилоксана более 10% масс. приводит к появлению в системе микрокристалических фаз силикатов висмута. При внедрении малого количества висмута (3% масс.) образование кристаллических фаз не происходит.



СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Valtchev V.P., Faust A.C., Lézervant J. Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004; 68: 91-95. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.018

2. Post P., Wurlitzer L., Maus-Friedrichs W., Weber A.P. Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings. *Nanomaterials*. 2018; *8*(7): 530. https://doi.org/10.3390/nano8070530

3. Привезенцев В.В., Куликаускас В.С., Затекин В.В., Киселев Д.А., Воронова М.И. Исследование мемристоров на основе пленок оксида кремния, имплантированных цинком // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. 6. 96-102. https://doi.org/10.31857/S1028096022060140

4. Privezentsev V.V., Sergeev A.P., Firsov A.A., Kulikauskas V.S., Yakimov E.E., Kirilenko E.P., Goryachev A.V. Study of Zn implanted silicon oxide films. *Physics of the Solid State*. 2023; 4: 679-684. https://doi.org/10.21883/ PSS.2023.04.56013.17

5. Pakuła D., Marciniec B., Przekop R.E. Direct Synthesis of Silicon Compounds—From the Beginning to Green Chemistry Revolution. *AppliedChem* 2023; 3: 89-109. https://doi.org/10.3390/appliedchem3010007

6. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Edamenko O.D., Yastrebinsky R.N., Noskov A.V., Prokhorenkov D.S., Gorodov A.I., Piskareva A.O. Synthesis and Characterization of Silicon–Carbon Powder and Its Resistance to Electron Irradiation. *Journal of Composites Science*. 2023; 7: 340. https://doi.org/10.3390/jcs7080340

7. Cherkashina, N.I.; Pavlenko, V.I.; Zaitsev, S.V.; Gorodov, A.I.; Domarev, S.N.; Sidelnikov, R.V.; Romanyuk, D.S. Adhesion Strength of Al, Cr, In, Mo, and W Metal Coatings Deposited on a Silicon–Carbon Film. *Coatings* 2023; 13: 1353. https://doi.org/10.3390/coatings13081353

8. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO₂ из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика. 2001. 74(1). 31-33. https://doi.org/10.1023/a:1010933028152

9. Oehler J.H. Hydrothermal crystallization of silica gel. *Geological Society of America Bulletin*. 1976; 87: 1143-1152. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87%3C1143:HCOSG%3E2.0.CO;2

10. Kishore R., Sood K., Naseem H. Microstructural and analytical investigation of low temperature crystallized amorphous silicon/crystallized silicon interface using SEM and EDS. *Journal of Materials Science Letters*. 2002; 21: 647-648. https://doi.org/10.1023/A:1015600423981

11. Kioseoglou J., Komninou P., Dimitrakopulos G.P., Antoniades I. P., Hatalis M. K., Karakostas Th. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. *Journal of Materials Science*. 2008; 43: 3976–3981. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2226-1

12. Huang J., Zhang P., Wang X., Luo L., Gao J., Peng C., Liu X. Crystallization of inorganic silica based on interaction between polyimide and silica by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013; 66: 193–198. https://doi.org/10.1007/s10971-013-2989-6

13. Nast O., Brehme S., Neuhaus D.H., Wenham S. R. Polycrystalline silicon thin films on glass by aluminuminduced crystallization. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1999; 10: 2062-2068. https://doi.org/10.1109/16.791997

14. Hossain M., Meyer H.M., Abu-Safe H.H., Naseem H., Brown W.D. Large-grain poly-crystalline silicon thin films prepared by aluminum-induced crystallization of sputter-deposited hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Materials Research*. 2006; 21: 761–766. https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0091

15. Schneider J., Schneider A., Sarikov A., Klein J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Aluminum-induced crystallization: Nucleation and growth process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006; 352(9-20): 972-975. https://doi.org/10.1016/j. jnoncrysol.2005.09.036

16. Knaepen W., Detavernier C., Van Meirhaeghe R.L., Jordan Sweet J., Lavoie C. In-situ X-ray Diffraction study of Metal Induced Crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films*. 2008; 516(15): 4946-4952. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.09.037

17. Wang T., Yan H., Zhang M., Song X., Pan Q., He T., Hu Z., Jia H., Mai Y. Polycrystalline silicon thin films by aluminum induced crystallization of amorphous silicon. *Applied Surface Science*. 2013; 264: 11-16. https://doi. org/10.1016/j.apsusc.2012.09.019

18. Zouini M., Ouertani R., Amlouk M., Dimassi W. Annealing Temperature Effect on Bismuth Induced Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films. *Silicon*. 2022; 14: 2115–2125. https://doi.org/10.1007/s12633-021-01005-7

19. Kaito C., Kumamoto A., Saito Y., Ono R. Low-temperature crystallization of thin silicate layer on crystalline Fe dust. *Earth, planets and space*. 2010; 62: 29–31. https://doi.org/10.5047/eps.2008.10.002

20. Wang W., Huang J., Lu Y., Yang Y., Song W., Tan R., Dai S., Zhou J. In situ micro-Raman spectroscopic study of laser-induced crystallization of amorphous silicon thin films on aluminum-doped zinc oxide substrate. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012; 23: 1300–1305. https://doi.org/10.1007/s10854-011-0588-2



21. Hassan S.S., Hubeatir K.A., Al-haddad R.M.S. Characterization and antibacterial activity of silica-coated bismuth (Bi@SiO₂) nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid. *Optik (Stuttg)*. 2023; 273: 170453. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170453

22. Song Y.H., Kang S.Y., Cho K.I., Yoo H.J., Kim J.H., Lee J.Y. Polycrystalline Silicon Films Formed by Solid-Phase Crystallization of Amorphous Silicon: The Substrate Effects on Crystallization Kinetics and Mechanism. *MRS Online Proceedings Library*. 1996; 424: 243–248. https://doi.org/10.1557/PROC-424-243

23. Kioseoglou J., Komninou P., Dimitrakopulos G.P., Antoniades I.P., Hatalis M.K., Karakostas T. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. *J Mater Sci.* 2008; 43: 3976–3981. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2226-1

24. Golubovskaya A.G., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A. Bismuth silicates: preparation by pulsed laser ablation and photocatalytic activity. *Proc. SPIE 12086, XV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications*. 2021: 120861Y. https://doi.org/10.1117/12.2612743

25. Belik Y.A., Vodyankin A.A., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Photoactive bismuth silicate catalysts: Role of preparation method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022; 425: 113670. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113670

26. Shabalina A.V., Fakhrutdinova E.D., Golubovskaya A.G., Kuzmin S.M., Koscheev S.V., Kulinich S.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Laser-assisted preparation of highly-efficient photocatalytic nanomaterial based on bismuth silicate. *Applied Surface Science*. 2022; 575: 151732. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151732

27. Ortiz-Quiñonez J.L., Vega-Verduga C., Díaz D., Zumeta-Dubé I. Transformation of Bismuth and β -Bi₂O₃ Nanoparticles into (BiO)₂CO₃ and (BiO)₄(OH)₂CO₃ by Capturing CO₂: The Role of Halloysite Nanotubes and "Sunlight" on the Crystal Shape and Size. *Crystal Growth & Design*. 2018; *18*(8): 4334-4346. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00177

28. Yastrebinskii R.N., Pavlenko A.V., Bondarenko G.G. Structural Features of Mineral Crystalline Phases and Defectiveness of Bismuth Organosiliconate Crystals at High Temperatures. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018; 9(5): 825-831. https://doi.org/10.1134/S2075113318050313

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Павленко Вячеслав Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова; Белгород, Россия, belpavlenko@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3464-1880

Городов Андрей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, gorodov-andreyy@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5530-3282

Ястребинский Роман Николаевич – доктор технических наук, директор химико-технологического института, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, yrndo@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6413-0002

Лебедев Михаил Сергеевич – старший научный сотрудник кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия; Научно-образовательный центр «Аддитивные технологии», Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия, michaell1987@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-3194-9238

Кашибадзе Виталий Валерьевич – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, vitaliy.kashibadze@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2246-6605

ВКЛАД АВТОРОВ

Павленко В.И. – научное руководство, постановка целей и задач исследования, формальный анализ результатов исследования. Городов А.И. – проведение экспериментальной части исследования, анализ результатов исследования, написание оригинального текста статьи.

Ястребинский Р.Н. – разработка методологии исследования, концепция исследования, доработка текста статьи.

Лебедев М.С. – проведение экспериментальной части исследования, обработка результатов исследования.

Кашибадзе В.В. – проведение экспериментальной части исследования, обработка данных, редактирование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 01.09.2023; одобрена после рецензирования 05.10.2023; принята к публикации 10.10.2023.