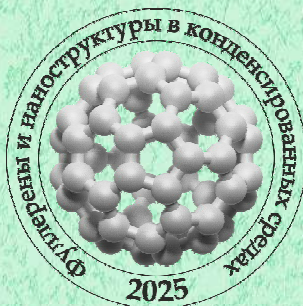


ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



Минск 2025

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Минск 2025

УДК 531.4:621.3

В сборнике представлены результаты научных исследований ведущих ученых Беларуси, России, Узбекистана, Монголии в области физики наноструктур, отражающие ряд современных тенденций и направлений развития нанотехнологий. Издание предназначено для научных сотрудников, специалистов, аспирантов и студентов.

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси О. Г. Пенязков
академик НАН Беларуси П. А. Витязь
доктор техн. наук В. И. Жорник
канд. техн. наук С. А. Филатов
канд. физ.-мат. наук Э. М. Шпилевский

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук В. И. Байков
канд. физ.-мат. наук В. С. Урбанович
канд. физ.-мат. наук Э. М. Шпилевский

ISBN 978-985-7138-32-6

© Институт тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2025

ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**И. А. Авдейчик, Е. А. Оводок,
Г. А. Рагойша, Т. В. Гаевская**

НИИ физико-химических проблем БГУ
г. Минск, Беларусь

Электрохимические накопители энергии являются крайне востребованным типом устройств в современной технике. Среди них, суперконденсаторы являются перспективными для применения в качестве элементов питания транспорта, узлов электросетей, аккумуляторов портативных устройств. Преимущества суперконденсаторов перед более распространенными электрохимическими батареями заключаются в высокой плотности энергии, быстром времени разрядки/зарядки, низком уровне нагрева, безопасности, высокой стабильности работы [1, 2].

Материалы электродов суперконденсаторов подразделяются по принципу работы на электроды двойного электрического слоя и электроды с «фарадеевской» емкостью. Последние обладают высокой удельной емкостью, следовательно, устройства на их основе будут характеризоваться высокой удельной мощностью. Такие электроды накапливают заряд вследствие протекания поверхностных обратимых электрохимических реакций, зависящих от потенциала электрода в конкретном электролите. Создание эффективных суперконденсаторов с высоким выходным напряжением является сложной задачей, так как используемые электроды должны обладать высокой емкостью и химической устойчи-

востью при положительных и отрицательных потенциалах. Ранее нами было показано, что электрод на основе Ti_3C_2 (MXene) характеризуется превосходными емкостными характеристиками в отрицательной области потенциалов (относительно Ag/AgCl в сернокислом электролите) [3]. Для создания эффективного суперконденсатора необходим поиск электрода, способного накапливать заряд и быть химически устойчивым в положительной области потенциалов. Перспективными материалами для этого являются наноматериалы на основе углерода благодаря их устойчивости к окислению и способности к накоплению заряда при высоких потенциалах за счёт емкости двойного электрического слоя [4]. Примером такого материала являются углеродные нанотрубки. Предположительно, из-за высокой электрической проводимости и высокой площади поверхности, углеродные нанотрубки могут быть использованы в качестве электроактивного материала электродов суперконденсаторов в положительной области потенциалов. Цель данной работы – формирование электродов суперконденсаторов на основе углеродных нанотрубок и исследование их емкостных характеристик.

Для получения электродов использовали углеродные нанотрубки Nanosyl 7000 (рис. 1). Средний диаметр нанотрубок – $9,5 \times 10^{-9}$ м, средняя длина – 1,5 мкм.

Электроды для электрохимического исследования готовили двумя способами: нанесением на подложку сухого порошка углеродных нанотрубок (электрод 1) и концентрированной суспензии CNT (carbon nanotubes) в ацетоне (электрод 2). В качестве подложки для электроактивного материала использовали углеродную ткань, укрепленную проводящим углеродным цементом. Нанесение электроактивного материала проводили следующим образом: поверхность электрода частично растворяли ацетоном, после чего нанесли материал и высушивали в вакуумном шкафу.

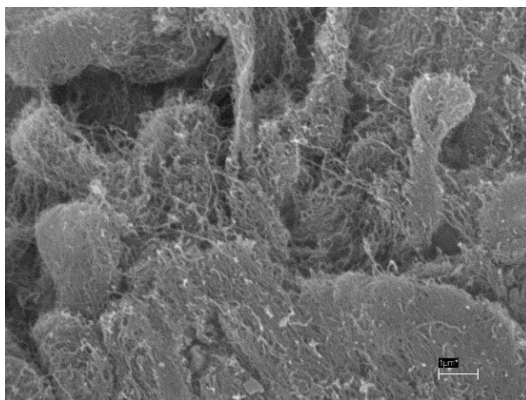


Рис. 1. СЭМ снимок порошка углеродных нанотрубок Nanosyl 7000

Нанесение CNT из суспензии является более удобным способом, при помощи которого можно достичь более высокой удельной массы электроактивного материала на электроде. Так, максимально достигнутая удельная масса нанотрубок на электроде 1 составляет $1,8 \text{ мг/см}^2$, выше которой материал осыпается с поверхности электрода, а на электроде 2 – $3,25 \text{ мг/см}^2$.

Электрохимическое исследование электродов с углеродными нанотрубками проводили в растворе 1 М серной кислоты. Циклическую вольтамперометрию проводили в промежутке потенциалов от $-0,1 \text{ В}$ до $0,8 \text{ В}$ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Импедансную спектроскопию образцов проводили при потенциалах от $-0,1 \text{ В}$ до $0,8 \text{ В}$ через интервал $0,1 \text{ В}$. Расчёт удельной емкости электродов проводили методом анализа эквивалентной схемы спектров импеданса и нормирования емкостных параметров на массу электроактивного материала. Электрохимические исследования проводили на приборе Metrohm Autolab 302N.

Циклические вольтамперограммы образцов представ-

лены на рис. 2. Вольтамперограмма электрода с сухим порошком углеродных нанотрубок является практически симметричной, что свидетельствует о накоплении заряда за счёт емкости двойного электрического слоя (рис. 2, *а*) [4]. На вольтамперограмме электрода с нанотрубками, нанесёнными из суспензии в ацетоне наблюдаются более высокие плотности токов, однако симметричность профиля ЦВА сильно нарушается при потенциалах выше 0,4 В, что свидетельствует о протекании иных неемкостных процессов (рис. 2, *б*).

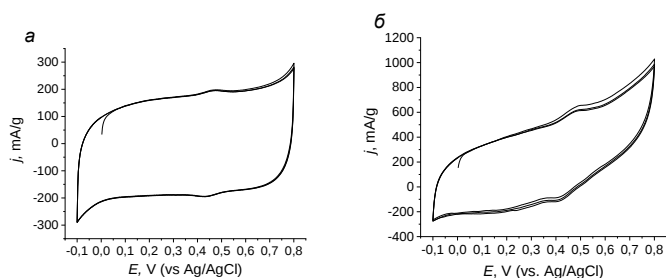


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов на основе углеродных нанотрубок: *а* – полученные закреплением порошка нанотрубок; *б* – полученные нанесением суспензии нанотрубок в ацетоне при $dV/dt = 50$ мВ/с

Дополнительное исследование электрохимических свойств электродов было проведено методом импедансной спектроскопии. Диаграмма Найквиста электрода 1 на рис. 3, *а* имеет в области низких частот прямую, близкую к параллельной оси мнимого импеданса, что свидетельствует о емкостном поведении электрода. На эквивалентной схеме (рис. 3, *б*), соответствующей данному спектру, емкостным параметром является конденсатор C , значение которого вносит наибольший вклад в удельную емкость электрода. Рассчитанная удельная емкость электрода 1 составляет 3,6 Ф/г.

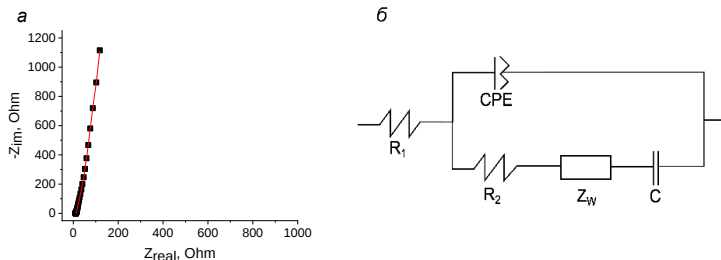


Рис 3. Диаграмма Найквиста электрода 1 (а);
соответствующая эквивалентная схема (б)

В отличие от электрода 1, диаграмма Найквиста электрода с нанесенными из суспензии в ацетоне нанотрубками содержит в области низких частот полукруг (рис. 4, а). Данный вид спектра как правило не соответствует процессам накопления заряда за счёт емкости двойного электрического слоя. На подобранной эквивалентной схеме (рис. 4, б) параллельно емкостному элементу C расположен резистор R_3 , что свидетельствует о диссипации энергии при протекании процессов на данном электроде, что затрудняет его рассмотрение в качестве электрода суперконденсатора.

Таким образом, емкостной характер электрода, полученного нанесением порошка углеродных нанотрубок, делает

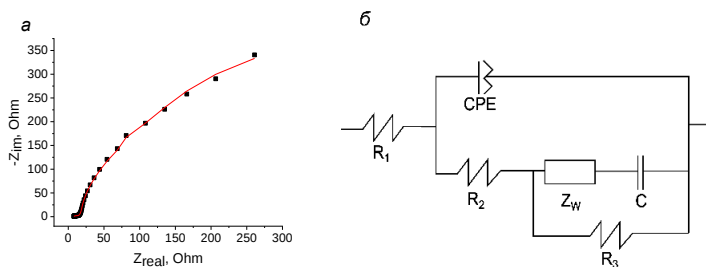


Рис. 4. Диаграмма Найквиста электрода 2 (а);
соответствующая эквивалентная схема (б)

его перспективным для дальнейшего рассмотрения в качестве положительного электрода суперконденсатора. Нанесение нанотрубок из концентрированной суспензии является более удобным способом, однако полученный электрод характеризуется значительной диссипацией энергии в процессах зарядки и разрядки электрода, что затрудняет его использование в реальных устройствах. Полученное значение удельной емкости для электрода 1 (порошок CNT) 3,6 Ф/г является сравнительно небольшим, однако оно может быть в дальнейшем повышено при проведении дополнительной модификации поверхности углеродных нанотрубок [3].

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 и 2.1.04.03/2 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия, 2021–2025».

Литература

1. Şahin M. E. Comprehensive review on supercapacitor applications and developments / M. E. Şahin, F. Blaabjerg, A. A. Sangwongwanich // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – No. 3. – P. 674.

2. Pan H., Carbon nanotubes for supercapacitor / H. Pan, J. Li, Y. P. Feng // *Nanoscale research letters*. – 2010. – Vol. 5. – P. 654–668.

3. Авдейчик И. А. Измерение «фарадеевских» емкостей электродов суперконденсаторов на основе MXene / И. А. Авдейчик, Е. А. Оводок, Г. А. Рагойша // *Современные электрохимические технологии и оборудование – 2025: материалы. междунар. науч. конф., Минск, 19–23 мая 2025 г.* / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2025. – С. 18.

4. Ratha S., Samantara A. K. Supercapacitor: instrumentation, measurement and performance evaluation techniques / S. Ratha, A. K. Samantara. – Springer, 2018. – 52 p.

**ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ,
ОБРАЗОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀, С ПРИСОЕДИНЕННЫМИ
ОСТАТКАМИ ФЛУРБИПРОФЕНА И ПРОЛИНА,
ОТ pH ВОДНОГО РАСТВОРА**

**И. А. Авилова¹, А. В. Черняк^{1,2}, О. А. Краевая¹,
П. А. Трошин¹, В. И. Волков¹**

¹Федеральный исследовательский Центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия

²Научный центр в Черноголовке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук, г. Черноголовка

Из литературных данных известно, что pH среды влияет на процессы ассоциации амфифильных производных фуллерена C₆₀ в водных растворах [1, 2]. Авторы [1] показали, что растворимость амфифильных [3:3]-гексакисаддуктов очень низкая при нейтральном и слабокислом pH среды, но при понижении pH до 5 растворимость данных соединений в воде увеличивается. В работе [2] установили, что усилению степени молекулярной ассоциации различных типов инкапсулированных атомов в гидроксированных фуллеренах и эндофуллеренах способствует кислая среда.

Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) позволяет напрямую измерить коэффициенты диффузии молекул в растворах и с использованием модели Стокса–Эйнштейна рассчитать размеры частиц. В эксперименте ЯМР ИГМП из спектров ЯМР с помощью преобразования Фурье выделяют отдельные диффузионные компоненты, а также оценивают парциальные

коэффициенты диффузии, что позволяет применять этот метод для изучения ассоциации производных фуллерена C_{60} в водных растворах.

В работе представлены результаты исследований методом ЯМР ИГМП процессов ассоциации пентазамещенных производных фуллерена C_{60} с присоединенными остатками пролина и флурбипрофена в водных растворах с различным значением pH.

Структуры исследуемых производных фуллерена C_{60} представлены таблице.

Таблица

Структурные формулы объектов исследования

Объект исследования	Модель молекулы	Химический процесс
1		Пентазамещенное производное фуллерена C_{60} с присоединенными остатками пролина
2		Пентазамещенное производное фуллерена C_{60} с присоединенными остатками флурбипрофена

Для установления зависимости ассоциации водорастворимых производных фуллерена C_{60} от pH раствора были исследованы соединения **1** и **2**, растворенные в сильнощелочной (> 12), нейтральной (~ 7) и сильнокислой (< 2) средах.

Были зарегистрированы и проанализированы диффузионные затухания молекул соединений **1** и **2** в

приготовленных растворах. Из полученных значений коэффициентов самодиффузии молекул соединений **1** и **2** в растворах с использованием модели Стокса–Эйнштейна были рассчитаны гидродинамические радиусы частиц.

Соединение **1** в растворе с pH = 7 находится в виде изолированных молекул диаметром $d_{H2} = (0.7 \pm 0.1)$ нм и ассоциатов диаметром $d_{H1} = (2.8 \pm 0.2)$ нм. При pH = 12 наблюдается рост размера ассоциатов до $d_{H1} = (3.2 \pm 0.2)$ нм.

Соединение **2** в растворе с pH = 7 находится в виде изолированных молекул диаметром $d_{H2} = (1.1 \pm 0.1)$ нм и ассоциатов диаметром $d_{H1} = (7.4 \pm 0.4)$ нм. При pH = 2 наблюдается уменьшение размера ассоциатов до $d_{H1} = (7.0 \pm 0.2)$ нм. При pH = 12 наблюдается рост размера ассоциатов до $d_{H1} = (8.0 \pm 0.4)$ нм.

Таким образом, установлено, что размеры частиц, образованных молекулами пентазамещенных производных фуллерена C₆₀ с присоединенными остатками пролина и флурбипрофена, зависят от pH раствора: размеры ассоциатов увеличиваются с понижением кислотности среды.

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

Литература

1. Braun, M. Amphiphilic [5:1]- and [3:3]-Hexakisadducts of C₆₀ / M. Braun, U. Hartnagel, E. Ravanelli // Eur. J. Org. Chem. – 2004. – V. 2004. – P. 1983–2001.

2. Агрегирование и самоорганизация фуллеренолов в растворах / М. В. Суясова, В. Т. Лебедев, А. А. Сжогина [и др.]. – Гатчина : ПИЯФ НИЦ «Курчатовский ин-т», 2017. – Ч. 2: Эндофуллеренолы гадолия. – 2017. – 27, [1] с. : ил., табл. (Препринт / Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Петербургский институт ядерной физики).

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД НА АССОЦИАТЫ
4-ПЕНТИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА (5CB)
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ**

**Т. А. Андреева, М. Е. Бедрина,
Н. В. Егоров, Д. Ю. Куранов**

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет», г. Санкт-Петербург, Россия,
t.a.andreeva@spbu.ru

В работе предложена модель влияния конденсированной среды на структуры мономера, димеров и тримеров жидких кристаллов 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB). Расчеты проводились с использованием параллельных вычислений на высокопроизводительном вычислительном комплексе Санкт-Петербургского государственного университета.

Трудности, ограничивающие применение теории жидкого состояния к описанию полной энергии взаимодействия молекулы с окружающей средой, вызывают многочисленные попытки предложить более простые подходы, позволяющие приближенно оценивать полные потенциалы межмолекулярного взаимодействия. В основе указанных подходов лежит, в частности, замена реального взаимодействия частиц системы некоторым эффективным электрическим полем, действующим на каждую молекулу конденсированного вещества в месте ее расположения.

Модель поляризуемого континуума (PCM), предложенная Томази и другими [1], была использована в работе для изучения влияния поля конденсированной среды на

структуру ассоциатов. В этой модели свободную энергию сольватации $\overline{\Delta G_s}$ можно представить в виде суммы трех составляющих

$$\overline{\Delta G_s} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{vv}} + \Delta G_{\text{pol}},$$

$$\overline{\Delta G_{\text{nonpol}}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{vv}},$$

где $\overline{\Delta G_{\text{cav}}}$ – кавитационная составляющая, связанная с образованием полости в растворителе, $\overline{\Delta G_{\text{vv}}}$ – составляющая, определяемая ван-дер-ваальсовым взаимодействием, $\overline{\Delta G_{\text{pol}}}$ – поляризуемая составляющая, связанная с поляризацией диэлектрика – раствора. Для итоговой оптимизации геометрических характеристик молекул и их ориентации друг относительно друга находились аналитические градиенты энергии сольватации, которые берутся по координатам атомов. Расчеты аналитических градиентов энергии, полученной методами РСМ, реализованы в программе Gaussian-09 [2].

Изучение теоретических моделей влияния поля и конденсированной среды на структуру ассоциатов молекулы 5CB и ее ассоциатов (димеров и тримеров) [3] проводилось с использованием модели РСМ. Нами были рассчитаны ассоциаты молекулы 5CB, в качестве растворителя использовалась вода с диэлектрической проницаемостью $\overline{\epsilon} = 78.5$, а также хинолин с диэлектрической проницаемостью $\overline{\epsilon} = 9.03$, которая является близкой к $\overline{\epsilon}$ 5CB равной 9.7.

За счет того, что вода обладает более высокой диэлектрической проницаемостью, энергия связи полярных молекул в воде и в хинолине различается (табл. 1). В вакууме энергия связи была максимальной у димера D1, в модели РСМ наиболее устойчивым является димер D1 в хинолине, специфика молекулы воды приводит к ослаблению связей в ассоциатах.

Таблица 1

Сравнительные характеристики систем 5СВ в вакууме и растворителе

Название	Полная энергия E , а. е. (вакуум, $\zeta = 1$)	Энергия связи, ΔE , ккал/моль	Модель РСМ			
			Полная энергия E , а. е. (вода, $\zeta = 78.5$)	Энергия связи, ΔE , ккал/моль	Полная энергия E , а. е. (хинолин, $\zeta = 9.03$)	Энергия связи, ΔE , ккал/моль
Мономер	-751.9401	-	-751.9554	-	-751.9484	-
Димер D1	-1503.8928	7.83	-1503.9150	2.60	-1503.9114	9.20
Димер D3	-1503.8884	5.06	-1503.9140	1.95	-1503.9098	8.19
Димер D4	-1503.8837	2.15	-1503.9133	1.51	-1503.9085	7.37
Димер D5	-1503.8885	5.14	-1503.9133	1.50	-1503.9087	7.54
Тример T1	-2255.8396	12.04	-2255.8585	4.93	-2255.8563	7.06
Тример T3	-2255.8380	10.26	-2255.8584	4.98	-2255.8559	6.84

Методом РСМ также проведено изучение влияния растворителей на геометрические, электронные и спектральные параметры молекулы 5CB. В табл. 2 показано изменение минимального расстояния между мономерами, составляющими ассоциаты 5CB. Различные соотношения в изменении минимальных расстояний объясняются различиями в величине дипольного момента комплексов.

Таблица 2

Минимальные расстояния в ассоциатах 5CB
в вакууме и растворителе

Название	Rmin, Å (вакуум, $\zeta = 1$)		Rmin, Å (вода, $\zeta = 78.5$)		Rmin, Å (хинолин, $\zeta = 9.03$)	
Димер D1	N8-H58	2.35	N8-H58	2.49	N8-H58	2.46
Димер D3	N8-H59	2.56	N8-H59	2.49	N8-H59	2.57
Димер D4	N46-H37	3.21	N46-37	4.58	N46-37	3.57
Димер D5	N20-H58	2.82	N8-H65	2.57	N8-H65	2.51
Тример T1	N46-H96	2.34	N46-96	2.36	—	—
Тример T1	N46-H99	2.34	N46-20	2.47	N46-20	2.46
Тример T3	N8-H99	2.36	—	—	N46-20	2.46

В табл. 3 приведены частоты нормальных колебаний характеристической CN полосы для некоторых изученных димеров и тримеров. Видно, что произошло незначительное

Таблица 3

Изменение частоты валентного колебания связи $C \equiv N$
в растворителях (вода, хинолин) для некоторых ассоциатов 5CB

Название	Вакуум, ν , см^{-1}			Вода, ν , см^{-1}			Хинолин, ν , см^{-1}		
	N_8-C_7	$N_{46}-C_{45}$	$N_{84}-C_{83}$	N_8-C_7	$N_{46}-C_{45}$	$N_{84}-C_{83}$	N_8-C_7	$N_{46}-C_{45}$	$N_{84}-C_{83}$
Мономер	2297	—	—	2271	—	—	2296	—	—
Димер D3	2298	2293	—	2285	2286	—	2286	2288	—
Димер D5	2295	2293	—	2286	2286	—	2287	2287	—
Тример T2	2295	2294	2290	2285	2284	2286	2287	2285	2288

изменение практически всех частот в молекулах, помещенных в растворитель.

В ИК спектрах оптимизированных структур отсутствуют мнимые частоты. Значения колебаний связи $C \equiv N$ в растворителе понижаются, при этом в воде и хинолине они примерно равны друг другу. Интенсивность полос колебаний также изменяется мало по сравнению с вакуумом.

Таким образом, в работе проведен анализ специфики ориентации молекулы 4-пентил-4'-цианобифенила в различных ассоциатах в вакууме и в континуальной среде. Исследовано влияние анизотропной среды на структуру и спектры ассоциатов 5CB в растворителе с использованием модели поляризуемого континуума (PCM).

Литература

1. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 2999–3093.
2. Frisch M. J., Trucks G. W. and Schlegel H. B. [et al.] // Gaussian-09. Rev. C.01. – Wallingford CT: Gaussian, Inc. – 2010.
3. Andreeva T., Bedrina M., Egorov N. Dimerization of 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl in vacuum and under constant electric field // Journal of Vacuum Science and Technology B. – 2015. – Vol. 33. – No. 3. – P. 03D102–1–7.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ СИЛИКАТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

**С. М. Арабей¹, С. В. Слонская¹,
Т. А. Павич², М. А. Новиков¹**

¹Белорусский государственный аграрный технический
университет, г. Минск

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

Золь-гель синтез является одним из способов получения оптически прозрачных и механически прочных нанопористых силикатных материалов (тонких плёнок и объёмных матриц) [1]. В последнее время ведётся поиск практических применений таких материалов, окрашенных органическими многоатомными молекулами, в частности, металлофталоцианинами (MePc) [2, 3]. Одним из недостатков окрашенных силикатных материалов является то, что примесные MePc не всегда сохраняют мономерную форму, теряя при этом исходные спектрально-люминесцентные свойства, имеют невысокую термическую и световую стойкость. В настоящей работе приводятся результаты исследования отмеченных свойств нанопористого золь-гель материала на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), окрашенного фенилтио-замещенным Al-фталоцианином ((PhS)₄-PcAlOH, молекулярная структура изображена на вставке рис.1). Такая композиция рассматривается как наноструктурированная система, перспективная для разработки многоцелевых люминесцентных силикатных материалов для спектральной области, примыкающей к

ближнему ИК диапазону [4].

Общий вид электронных спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции мономерной формы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, характерный для большинства растворителей, изображен на рис. 1.

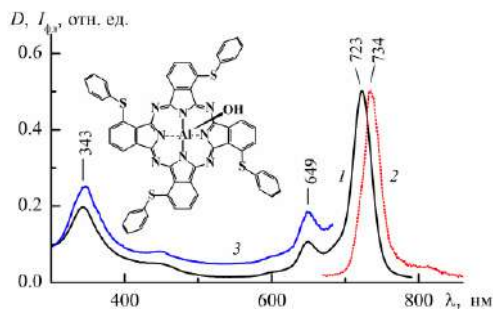


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 343$ нм (2) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 735$ нм (3) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в диметилформамиде при 298 К

Исследования спектрально-люминесцентных свойств молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ показали возможность их внедрения в объёмную нанопористую твёрдотельную ТЭОС гелематрицу, с сохранением исходной мономерной формы [5]. В работе [6] установлено, что в процессе сушки ТЭОС гелематрицы наблюдается эволюция электронных спектров и примесных центров $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. При этом спектральное положение максимума Q-полосы поглощения описывается S-образной временной кривой, отражающей эволюционный процесс структурных перестроек примесных центров в нанопорах матрицы, выступающих в данном случае в качестве твердотельного нанореактора. Возможные механизмы взаимодействия примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с

поверхностью нанопор неорганического силикатного каркаса при переходе от золя к высушенному ксерогелю, а также обсуждение природы образующихся примесных центров в мономерной форме, подробно изложены в [6].

Важной характеристикой окрашенного материала является фотостабильность молекул примеси. В работе [5] установлено, что длительное УФ-возбуждение молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрице не вызывало изменений спектров поглощения и флуоресценции, свидетельствуя о высокой световой стойкости материала. Авторы [5] связывают фотостабильность силикатного материала с особенностями структуры $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ – способностью аксиального ОН-лиганда атома Al участвовать в реакции поликонденсации ТЭОС. Подтверждением этому служит снижение световой стойкости молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ при их внедрении в двухкомпонентную (ТЭОС в смеси с ВТЭОС (винилтриэтоксисилан)) гель-матрицу. Возбуждение такой матрицы в области полосы Core приводит к заметному падению интенсивности флуоресценции (на ~20% за 600 с) примесных молекул (рис. 2). Во время темновой паузы свечение примесных центров медленно восстанавливается: за 1200 с на ~8%. В [5] сделано предположение, что изменение интенсивности свечения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС + ВТЭОС гель-матрице при УФ-возбуждении обусловлено генерацией свободных радикалов и их влиянием на параметры деградации энергии возбуждения (на параметры флуоресценции примеси). При возбуждении в Q-полосу (652 нм) изменение интенсивности флуоресценции $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС + ВТЭОС ксерогеле не наблюдается, т. е. возбуждение в красной области спектра не способно генерировать радикалы, что и обеспечивает фотостабильность примесных молекул. Не исключено, что высокая световая стойкость

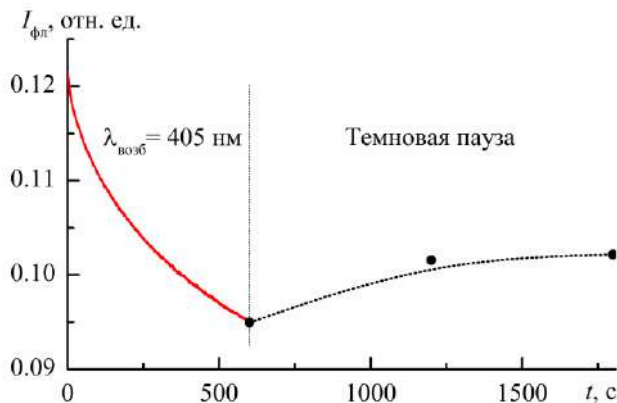


Рис. 2. Временное изменение интенсивности флуоресценции $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС + ВТЭОС матрице при УФ-возбуждении и от длительности последующей темновой паузы

$(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрице может быть связана с отсутствием свободных радикалов в неорганическом силикатном материале.

Известно, что $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ можно одновременно применять в терапии и диагностике (тераностике) онкологических заболеваний в качестве светочувствительного вещества [7]. Возможность использования $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в тераностике для живых организмов побудило исследовать его спектрально-люминесцентные свойства в твердотельной силикатной матрице (аналог биополимерных тканей, окружающих примесные молекулы) в диапазоне температур тела человека и высших животных (20–40 °C). Эксперимент показал, что Q-полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в нанопористой силикатной ТЭОС гель-матрице при повышении температуры от 20 °C до 40 °C испытывает незначительный батохромный сдвиг (рис. 3) на величину $\Delta\lambda \approx 0,5 \text{ нм}$ ($\Delta\nu \approx 10 \text{ см}^{-1}$).

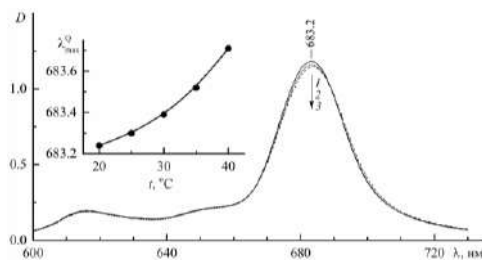


Рис. 3. Область Q-полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС гель-матрице при 20 (1), 30 (2) и 40 °С (3). На вставке – температурная зависимость положения максимума Q-полосы поглощения

Q-полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с ростом температуры незначительно уменьшает свою максимальную интенсивность, сохраняя при этом и форму, и полуширину. Такое поведение спектральных параметров в силикатной матрице обусловлено тем, что примесные молекулы химически связаны с поверхностью нанопор и образуют устойчивые во времени спектральные формы. Поэтому незначительное изменение температуры не может существенно повлиять на изменение локального окружения, и тем самым на уширение спектральных полос. Важно, что в рассматриваемом диапазоне температур молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в нанопористой ТЭОС гель-матрице сохраняют мономерную форму.

В итоге, в работе показана возможность использования $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в качестве допанта нанопористой силикатной ТЭОС гель-матрицы. Оптически однородный материал, содержащий свето- и термостойкий MePc в мономерной форме, может стать основой для разработки различного рода устройств для спектральной области, примыкающей к ближнему ИК диапазону.

Литература

1. Uhlmann D. R. Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects / D. R. Uhlmann, G. Teowee // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1998. – Vol. 13. – P. 153–162.
2. Павич Т. А. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металлофталочианинов в твердотельных матрицах / Т. А. Павич, С. М. Арабей, К. Н. Соловьев // Журн. прикл. спектроск. – 2018. – Т. 85, № 1. – С. 5–13.
3. Спектральное проявление агрегации молекул октакарбоксифталочианина и его цинкового комплекса в нанопористой силикатной гель-матрице / Т. А. Павич [и др.] // Журн. прикл. спектроск. – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 611–616.
4. Люминесцентный силикатный материал: пат. РБ на изобретение № 24035 / С. М. Арабей, Т. А. Павич, И. В. Станишевский. – 2022.
5. Спектральные и агрегационные свойства молекул фенилтиозамещенного Al-фталочианина в нанопористых силикатных матрицах / С. М. Арабей [и др.] // Журн. прикл. спектроск. – 2022. – Т. 89, № 2. – С. 145–152.
6. Эволюция примесных центров и электронных спектров Al-фталочианина в силикатном нанореакторе / С. М. Арабей [и др.] // – Журн. физ. химии. – 2023. – Т. 97, № 6. – С. 843–849.
7. Hydroxylaluminium Tetra-3-Phenylthiophthalocyanine is a New Effective Photosensitizer for Photodynamic Therapy and Fluorescent Diagnosis / I. G. Meerovich [et al.] // Bull. Exp. Biol. Med. – 2005. – Vol. 139, No. 4. – P. 427–430.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛ-ИНДУЦИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

**С. М. Барайшук¹, И. А. Павлович¹,
Я. Л. Кленницкий¹, М. Вертель²**

¹Белорусский государственный аграрный
технический университет, г. Минск, bear_s@ Rambler.ru

²Институт физики Университета Марии Складовской-Кюри,
Польша, г. Люблин

Потенциально индуцированная деградация (ПИД) солнечных элементов – это явление снижения эффективности фотоэлектрических модулей, связанное с миграцией ионов защитного покрытия или подложки внутри модуля под действием разности потенциалов между кремнием и другими частями модуля, такими как рамка, стекло и антиотражающее покрытие. Это вызывает появление токов утечки и электрохимическую коррозию, в результате чего эффективность фотоэлектрического преобразования может снизиться до 30% за несколько лет эксплуатации [1–2].

Данный процесс особенно выражен в кристаллических кремниевых *n-p*-структурах с SiN_x-пассивацией при отрицательном смещении модуля относительно земли, под воздействием видимого и инфракрасного излучения и повышенной влажности. ПИД развивается в два этапа: начальный быстрый (экспоненциальный) и последующий замедляющийся, что соответствует накоплению дефектов и изменению морфологии поверхности кремния – увеличивается шероховатость и появляются структурные дефекты, усиливающие деградацию фотоэлементов [3–4].

Экспериментальные исследования с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х с использованием двух-электродной ячейки, где в качестве рабочего электрода выступал исследуемый образец площадью 4 см² и хлорсеребряный электрод сравнения (Ag/AgCl) проводились при температуре в диапазоне 55–60 °С. Освещенность 100 Вт/м², аналогично описанному в [3]. Для изучения поверхности применяли атомно-силовую микроскопию (NT-206, Microtestmachines Co.) в контактном режиме и SEM микроскопию при помощи электронно-зондового микроскопа типа EDX Oxford Instruments AZtecEnergy-Advanced с кремний-дрейфовым детектором X-act, работающим при комнатной температуре. Механические свойства изучали по методике описанной в [5]. Исследование проводили для элементов, отработавших в условиях фотоэлектрической электростанции от 1 до 5 лет.

Топография фотоэлементов, работавших значительное время в составе фотоэлектрической станции, позволяет говорить об образовании на их поверхности структур размером 400–600 нм в длину и 60–150 нм в поперечнике, которые имеют определяемую ориентацию (рис. 1).

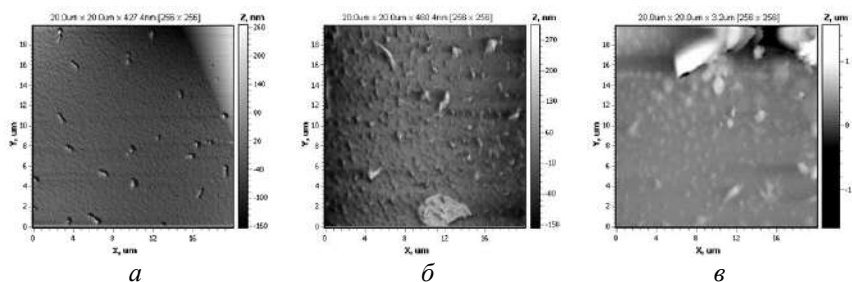


Рис.1. Топография поверхности монокристаллического кремниевое фотоэлемента: а – наработка 1 год, б – 3 года, в – 5 лет

Так после 3 лет работы картина и дефекты поверхности подобны, однако значительно увеличивается количество

образований, происходит их объединение в кластеры длиной до нескольких микрометров и до 10 раз увеличивается количество мелких структур.

Шероховатость первого образца достигает 260 нм. Это показывает, что поверхность уже имеет значительные неровности. После 3 лет эксплуатации шероховатость достигает 420 нм. Это немного больше, чем в первом случае, что может указывать на ускорение эрозии поверхности или на ускорение образования на поверхности частиц. Третий образец имеет значительные дефекты структуры, по сравнению с первыми двумя изображениями, особенно в области вблизи лицевого контакта, что может свидетельствовать о наличии значительных температурных, индуцированных приложенным потенциалом, дефектов на поверхности. Можно сделать вывод о значительном увеличении шероховатости и появлении более выраженных структур на поверхности при более продолжительной эксплуатации (воздействии потенциала и облучения) по сравнению с первыми двумя. После испытаний по моделированию ускоренного старения описанному в [3] провели серию измерений микротвердости поверхности образцов, результаты которых представлены на рис. 2.

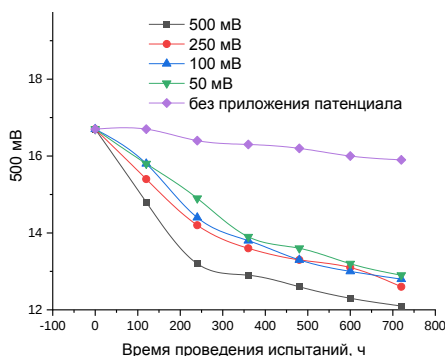


Рис. 2. Микротвердость фоточувствительного слоя фотоэлементов после испытаний в потенциостате на ПИД деградации

Твердость приповерхностного слоя фотоэлемента в 16,7 ГПа хорошо согласуется с полученными ранее данными для структур на кремниевой подложке, полученных ионно-ассистированным нанесением металлов в условиях облучения ионами наносимого металла [6]. Как видно из графиков, в процессе деградации покрытий происходит также и уменьшение его твердости, до значений твердости кремниевых пластин без покрытия, что также косвенно свидетельствует о разрушении целостности покрытия и деградации его свойств.

На рис. 3 представлены СЭМ изображения образцов после 240 и 480 ч испытаний. На поверхности образца, подверженному испытаниям, в течение 240 ч при потенциале 500 мВ (рис. 3, *а*) наблюдаются структуры, аналогичные тому, что видим на снимках АСМ поверхности фотоэлементов, обработавших в течение 1 года (рис.1, *а*).

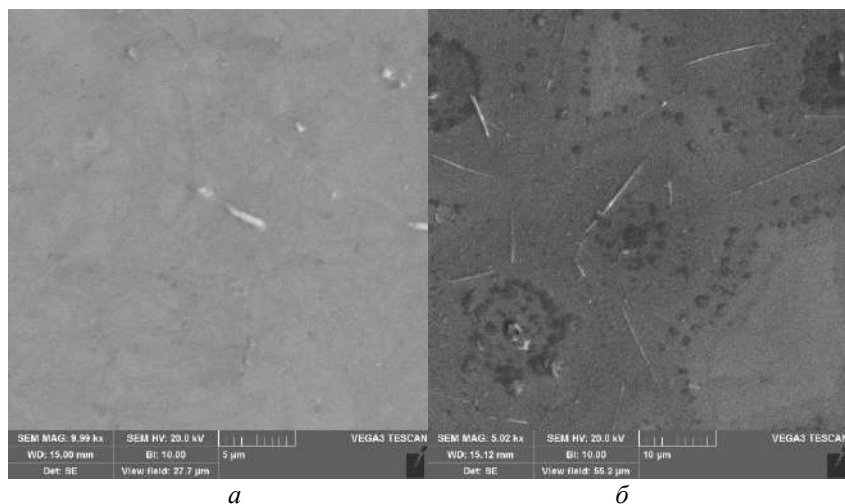


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности монокристаллического кремниевого фотоэлемента после выдержки под напряжением 500 мВ. *а* – 240 ч, *б* – 480 ч

Кроме того, при продолжении испытаний на поверхности образовались продолговатые структуры от 1 до 20 мкм, толщиной от 50 до 200 нм, анализ состава которых показывает значительное содержание Мо. Для исследуемых фотоэлементов Мо был использован в качестве тыльных контактов. В темных областях (рис. 3, б) идентифицируется содержание Na, который, по-видимому, диффундировал туда из защитного слоя под воздействием ПИД.

Ускоренными испытаниями ПИД установлена деградация механических свойств поверхности солнечных элементов и образование на поверхности микроструктурных дефектов, вызванное, по-видимому, миграцией ионов из покрытия и подложки и электрохимической коррозией. Эти эффекты необходимо учитывать для прогнозирования срока службы солнечных батарей и оптимизации их конструкции.

Работа поддержана грантом БРФФИ T25Y3B-024.

Литература

1. Potential-induced degradation in photovoltaic modules: a critical review / W. Luo [et al.] // *Energy & environmental science*. – 2017. – Т. 10. – No. 1. – С. 43–68.
2. PID- and UVID-free *n*-type Solar Cells and Modules / K. Maciej [et al.] // *En. Procedia*. – 2016. – Vol. 92. – P. 609–616.
3. Изучение потенциально индуцированной деградации элементов для оптических ИК – газоанализаторов / С. М. Барайшук [и др.] // МССЭ : материалы XI Междунар. науч. конф. – Минск : БГУ, 2025. – С. 23–27.
4. Исследование структур покрытия на основе Мо/кремниевой подложки для тонкопленочных ИК-излучателей / С. М. Барайшук [и др.] // Ученые записки физического факультета МГУ. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2024. – № 1. – С. 2410601–1–2410601–7.

5. Склерометрический метод измерения микротвердости пленок фоторезиста на кремнии / Д. И. Бринкевич [и др.] // Приборы и методы измер. – 2016. – Т. 7. – № 1. – С. 77–84.

6. Состав, структура и морфология поверхности кремния, модифицированного ионно-динамическим перемешиванием / И. Ташлыков [и др.] // Przegląd Elektrotechniczny. – 2008. – Т. 84. – № 3. – С. 111–113.

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ НАНООБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

А. В. Белко, А. В. Никитин

Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь

В основу метода теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) положена теория Кона–Шэма, в соответствии с которой свойства основного состояния являются функционалом электронной плотности. Основная идея теории Кона–Шэма состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части, первая вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов, вторая представляет собой поправочный член – коррекцию [1].

Для расчета методом на основе теории функционала плотности необходимо задать некоторый базис, т. е. набор базисных функций, в котором будут проводиться расчеты. Базис определяется типом и числом базисных функций. При расчетах любой конкретной структуры число базисных функций необходимо задавать как можно меньше, так как именно размер базиса в первую очередь определяет трудоемкость задачи [2]. В качестве базисных функций используются не произвольные функции, а функции, которые могут являться решениями уравнения Шредингера. Тип и величина базисного набора влияют на время и точность расчета. Наиболее часто используемым функционалом в рамках теории

функционала плотности при оптимизации геометрических структур и расчете параметров различных углеродных наночастиц является гибридный функционал B3LYP. Метод B3LYP использует трехпараметрический функционал Беке (B3) для расчета обменной энергии в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (LYP).

Целью работы является исследование структуры фуллереноподобных нанообъектов и их колебательных спектров методом теории функционала плотности. В качестве объектов исследования выбраны фуллерены C_{30} , C_{50} , C_{70} . Фуллерены C_{30} , C_{50} , C_{70} относятся к группе симметрии D_{5h} . Для расчета методом DFT использована программа NWchem.

На первом этапе выполнена оптимизация структуры фуллеренов C_{30} , C_{50} , C_{70} методом теории функционала плотности (DFT) с использованием базисов sto-3g, 6-31g*. Для оптимизированных структур фуллеренов C_{30} , C_{50} , C_{70} проведен расчет частот нормальных колебаний. Расчеты показали, что все колебательные частоты оптимизированной структуры фуллеренов C_{30} , C_{50} , C_{70} действительны. Из рассмотренных базисов базис 6-31g* является наиболее точным и затратным по вычислительным ресурсам и времени расчета. Время расчета оптимизации структуры фуллеренов и частот нормальных колебаний методом DFT в пять и более раз больше для базиса 6-31g*, чем для базиса sto-3g [3].

В работе [4] предлагаются различные возможные способы формирования фуллерена C_{30} и проведен анализ значений энергии формирования и результатов геометрического моделирования фуллеренов. Расчеты частот нормальных колебаний методом DFT в базисах sto-3g и 6-31g* показали, что все частоты оптимизированной структуры фуллерена C_{30} действительны.

Экспериментальные исследования показывают, что фуллерен C_{50} является неустойчивой молекулой, стабилизацию которой можно осуществить при помощи образования

химических соединений этого фуллерена с другими молекулами [5]. В работе [5] обсуждается получение стабильных экзоэдральных фуллеренов $C_{50}Cl_{10}$ в макроскопических количествах. Свойства фуллерена $C_{50}Cl_{10}$ позволяют считать его перспективным материалом для нелинейной оптики [5]. Расчеты частот нормальных колебаний методом DFT в базисах sto-3g и 6-31g* показали, что все частоты оптимизированной структуры фуллерена C_{50} действительны.

Экспериментальные данные по ИК спектру поглощения для фуллерена C_{70} представлены в работе [6]. Частоты интенсивных экспериментальных линий поглощения равны: 458, 535, 565, 578, 642, 674, 795, 1134, 1414, 1430 и 1450 см^{-1} . В работе [6] расчет частот производился в приближении Хартри-Фока-Рутаана с базисом 6-31g* и показал, что согласие с экспериментальными данными наблюдается только для низкочастотной области спектра. Частота, которой соответствует максимальная интенсивность в экспериментальных данных, равна 1430 см^{-1} . Теоретический расчет частот нормальных колебаний методом DFT с базисом 6-31g* показал, что максимальная интенсивность соответствует частоте 1467 см^{-1} . Сравнение интенсивностей для других частот показывает также согласие с экспериментальными данными, как для низкочастотной, так и для высокочастотной области спектра [3].

Рассчитанные колебательные спектры фуллеренов группы симметрии D_{5h} позволяют определить их термодинамические свойства. Расчёт теплоёмкости можно выполнить по формуле [3, 7]:

$$C_V(T) = \int_0^{\omega_D} C(\omega, T) g(\omega) d\omega \approx \sum_{\omega} [C(\omega, T) g(\omega) \Delta\omega], \quad (1)$$

где T – температура, ω_D – максимальная частота атомных колебаний (частота Дебая), $g(\omega)$ – спектр колебаний, ω – частота, $\Delta\omega$ – величина, которую можно определить из

условия нормировки спектра, $C(\omega, T)$ – теплоёмкость моды частоты ω . Теплоёмкость моды определяется по формуле:

$$C(\omega, T) = k \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1 \right)^2}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, $\hbar$ – постоянная Планка.

Результаты расчета зависимости теплоемкости на основании рассчитанных методом DFT частот нормальных колебаний и в соответствии с теорией Дебая (максимальные частоты для фуллеренов C_{30} , C_{50} , C_{70} соответственно равны 1499, 1601 и 1608 см^{-1}) для фуллеренов группы симметрии D_{5h} от температуры в диапазоне от 1 до 1000 К представлены на рис. 1.

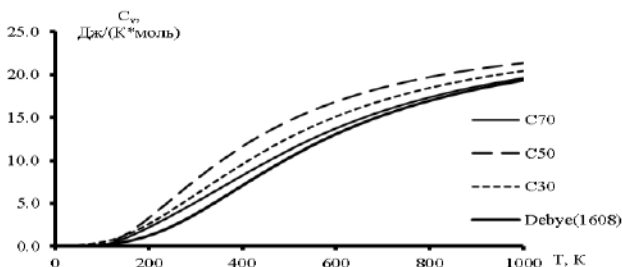


Рис. 1. Зависимость теплоемкости для фуллеренов группы симметрии D_{5h} от температуры

Расчет зависимостей теплоемкости от температуры в соответствии с теорией Дебая для максимальных частот ω_D , равных 1499, 1601 и 1608 см^{-1} , показал, что эти зависимости соответственно близки к зависимости теплоемкости от температуры, полученной на основе колебательных спектров для фуллерена C_{70} , а наибольшее количественное расхождение наблюдается для фуллерена C_{50} .

Литература

1. Заводинский В. Г. Квантово-механические методы исследования наноразмерных систем / В. Г. Заводинский, А. А. Гниденко. – Хабаровск, 2013. – 49 с.
2. Колесова Е. П. Квантовая химия многоатомных систем / Е. П. Колесова, В. Г. Маслов, А. О. Орлова. – СПб. : Университет ИТМО, 2021. – 70 с.
3. Белко А. В. Расчет термодинамических свойств фуллереноподобных объектов на основе теории функционала плотности / А. В. Белко, А. В. Никитин // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2025. – Т. 15, № 1. – С. 97–104.
4. Матвиенко А. Н. Способы формирования структуры фуллеренов на примере изомеров C_{28} и C_{30} / А. Н. Матвиенко // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2024. – Т. 17, № 2. – С. 33–38.
5. Силантьев А. В. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения экзодрального фуллерена $C_{50}Cl_{10}$ в модели Хаббарда / А. В. Силантьев // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 6. – С. 750–756.
6. Солопов С. С. Расчет в приближении Хартри–Фока–Рутаана структуры, частот нормальных колебаний и спектров инфокрасного поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} / С. С. Солопов, Ю. К. Тимошенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 146–148.
7. Белко А. В. Расчет термодинамических свойств фуллеренов группы симметрии I_h / А. В. Белко, А. В. Никитин // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. статей XIV Междунар. науч. конф. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2024. – С. 16–20.

СИНТЕЗ И ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА С ПРИСОЕДИНЕННЫМИ ОСТАТКАМИ АМИНОКИСЛОТ

**В. С. Большакова¹, Е. О. Синегубова², Я. Л. Есаулкова²,
А. С. Перегудов³, Е. А. Хакина³, Н. А. Слесаренко¹,
А. Ф. Шестаков^{1,4}, В. В. Зарубаев²,
П. А. Трошин^{1,5}, О. А. Краевая¹**

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

²Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, г. Санкт-Петербург

³Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва

⁴Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва

⁵Чжэнчжоуский научно-исследовательский институт, Харбинский политехнический университет

Фуллерены нашли применение во многих областях науки и жизни. Например, фуллерены применяются в качестве компонентов моторных масел, косметических средств, используются в активном слое органических солнечных батарей и транспортных слоях перовскитных солнечных батарей. Кроме того, они являются перспективными материалами для медицины. Водорастворимые производные фуллерена, содержащие в своем составе аминокислотные группы, являются одними из наиболее перспективных. Данные соединения были исследованы в качестве материалов для доставки лекарств, перспективных кандидатов в лекарственные средства с противоопухолевой и нейропротекторной

активностью, антиоксидантными, антибактериальными и противовирусными свойствами. Однако существующие подходы к синтезу производных фуллерена с остатками аминокислот в основном предполагают образование связи C–N между углеродным каркасом и аминокислотой, что нежелательно для применения в медицине из-за низкой стабильности таких соединений в водных средах.

В 2022 г. нами был предложен и оптимизирован метод синтеза аминокислотных производных фуллерена с присоединенными остатками амидов аминокислот, основанный на взаимодействии фуллеренсодержащих хлорангидридов, получаемых *in situ* из соответствующих кислот, с трет-бутиловыми эфирами аминокислот [1]. Дальнейшее расщепление трет-бутильных групп трифторуксусной кислотой позволило получить ранее недоступные производные фуллерена общей структуры $C_{60}Ar_5X$, где Ar – остатки ароматических амидов аминокислот, а X – Cl, H, Alk. Кроме того, неоспоримым достоинством данного подхода является возможность быстрого получения больших библиотек новых производных фуллеренов путем комбинации одной фуллеренсодержащей кислоты и нескольких коммерчески доступных трет-бутиловых эфиров аминокислот. Однако соединения, синтезированные по данному методу, требуют дополнительной хроматографической очистки и последующего снятия защитных групп. Кроме того, получение исходных трет-бутиловых эфиров аминокислот является довольно сложной и трудоемкой синтетической задачей (рис. 1). В рамках этой работы будет обсуждаться усовершенствованный метод синтеза подобных производных фуллерена, предполагающий получение триметилсиллилового эфира аминокислоты и его последующее добавление к хлорангидриду на основе фуллерена, образующегося *in situ*. Данный метод позволил нам синтезировать целевые соединения без дополнительной очистки или гидролиза сложноэфирных групп.

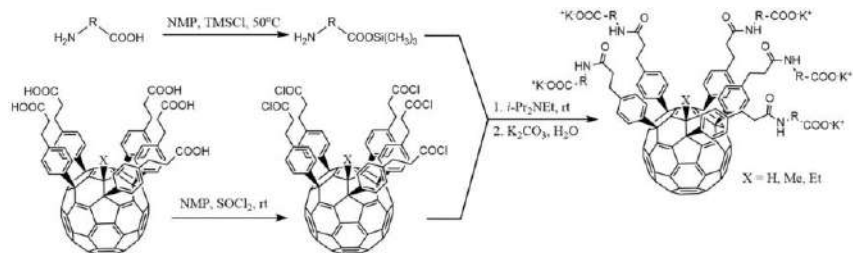


Рис. 1. Синтез производных фуллерена с присоединенными остатками амидов аминокислот

Это значительно упростило выделение продуктов и сократило количество стадий для получения водорастворимых производных фуллерена. Нами было синтезировано более 40 ранее неизвестных соединений, которые были превращены в водорастворимые калиевые соли. Синтезированные производные продемонстрировали выраженную противовирусную активность в отношении вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1) и коронавируса SARS-CoV-2.

Работа по синтезу производных фуллерена выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-43-08005).

Литература

1. Bolshakova V. S. Facile synthesis of amino acid decorated water-soluble fullerene derivatives with anti-influenza activity / V. S. Bolshakova, E. O. Sinigubova, Y. L. Esaulkova [et al.] // Chin. J. Chem. – 2023. – Vol. 41. – P. 1803–1808.

МОДИФИКАЦИЯ ПРАВИЛА УЭЙДА–МИНГОСА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-германиевых КЛАСТЕРОВ

Н. А. Борщ

Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Россия

Атомные кластеры на основе германия представляют самостоятельный интерес как объекты, в которых могут проявляться эффекты, связанные с нольмерным состоянием, и как элементарные строительные единицы для формирования новых функциональных материалов более высокой размерности. Кластеры из двенадцати атомов германия рассматриваются как возможные строительные единицы для конструирования более крупных наноструктурированных материалов.

Определение атомной структуры кластеров экспериментальными методами затруднительно, поэтому основную информацию получают методами компьютерного моделирования. Для поиска стабильных изомеров атомных кластеров часто используется следующий алгоритм. Сначала проводится глобальный поиск всех возможных стабильных конфигураций данного состава и количества атомов. Такой поиск является ресурсоемкой задачей, требующей серьезных вычислительных мощностей и временных затрат, поэтому для экономии времени и вычислительных ресурсов часто используют минимальные базисные наборы, что может влиять на качество результатов. В результате могут быть

получены несколько сотен возможных изомеров, из которых выбираются несколько наиболее стабильных. Эти структуры реоптимизируются с использованием уже более сложных базисов. Существенно упростить задачу поиска стабильных изомеров может установление закономерностей, описывающих их формирование.

В данной работе на примере кластера TaGe_{12}^- продемонстрирован алгоритм поиска стабильных изомеров металл-германиевых кластеров на основе модификации правила Уэйда–Мингоса. Для каждого изомера кластеров в моноанионном зарядовом состоянии рассчитан электронный спектр, сопоставление которого с экспериментальным фотоэлектронным спектром [1] позволило установить, какие именно структуры могут быть детектированы экспериментально.

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием B3PW91-функционала [2, 3] в комбинации с базисом def2-TZVPP [4–6] для кластеров в катионном состоянии и def2-TZVPPD [4–6] для кластеров в анионном состоянии. Для расчетов использовался пакет программ Gaussian 09 [7].

Формирование стабильных изомеров германиевых кластеров с инкапсулированными атомами металла предлагается рассмотреть в рамках правила, аналогичного правилу Уэйда–Мингоса для боранов и карборанов. Согласно этому правилу, стабильные структуры кластеров из атомов с четырьмя валентными электронами соответствуют *closo*-, *nido*-, *arachno*- и другим типам многогранников. *Closo*-многогранники с n вершинами содержат $4n + 2$ валентных электрона, *nido*-многогранники – $4n + 4$ электрона, *arachno*-многогранники – $4n + 6$ электронов. *Nido*- и *arachno*-многогранники образуются из *closo*-структур: удаление одной вершины дает *nido*-структуру, удаление двух – *arachno*-структуру. Кластеры TaGe_n^- имеют $4n + 6$ валент-

ных электронов ($4n$ электронов от атомов германия, пять электронов от атома тантала и еще один электрон, т. к. кластер является моноанионным), а значит должны иметь структуру *arachno*-многогранников. Для германий-танталовых кластеров *closo*-структурами будут структуры трикатионных кластеров TaGe_n^{3+} . Поэтому для проверки выполнения правила Уэйда–Мингоса для кластера TaGe_{12}^- были рассчитаны структуры стабильных изомеров кластера TaGe_{14}^{3+} .

На рис. 1 показаны атомные структуры двух стабильных изомеров трикатионных кластеров TaGe_{14}^{3+} . Изомер 14c-APR имеет дельтаэдрическую структуру – это многогранник с треугольными гранями и с атомом металла в центре. Каждый атом германия в этой структуре формирует по пять связей Ge-Ge. Этот изомер можно рассматривать как шестиугольную антипризму с двумя дополнительными, апикальными атомами германия, расположенными над каждым из оснований. Изомер 14c-PR также имеет эндоэдральную структуру с инкапсулированным атомом металла в центре многогранника с треугольными и четырехугольными гранями. Атомы германия в этом изомере формируют по четыре или пять связей Ge-Ge. Аналогично изомеру 14c-APR, эту структуру можно рассмотреть как искаженную шестиугольную призму с двумя апикальными атомами германия, по одному над каждым основанием. Средняя энергия связи в изомере 14c-APR выше, чем в изомере 14c-PR, то есть изомер 14c-APR является основным изомером кластера TaGe_{14}^{3+} .

Изомер 12a-APR1 имеет структуру правильной шестиугольной антипризмы с инкапсулированным атомом тантала. Исходной структурой при оптимизации этого изомера был изомер 14c-APR с двумя удаленными апикальными атомами германия (рис. 1). В процессе оптимизации исходная структура изменилась незначительно.

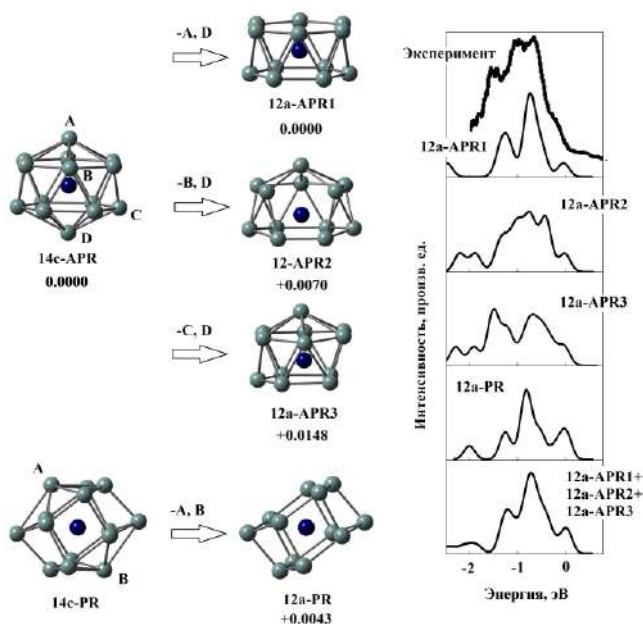


Рис. 1. Пространственные структуры стабильных изомеров кластера TaGe_{12}^- (синим показан атом тантала, серым – атомы германия) и разницы в энергиях связи (а. е.) между основным изомером и остальными по результатам различных расчетов. Сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальным фотоэлектронным спектром [1]

Изомеры 12a-APR2 и 12a-APR3 также получились после оптимизации стартовых структур, сформированных из изомера 14c-APR удалением двух атомов германия – одного апикального атома и атома в одной из вершин антипризмы. В случае изомера 12a-APR2 удаляются атомы германия из смежных вершин многогранника, а в случае изомера 12a-APR3 – из противоположащих. Изомер 12a-PR – это правильная шестиугольная призма с атомами германия в вершинах и атомом тантала в центре. Она была получена в результате оптимизации стартовой структуры, образованной

из изомера 14с-PR удалением двух противоположащих атомов германия.

С небольшим энергетическим отрывом основным изомером может быть назван изомер 12а-APR1, однако средние энергии связи в изомерах 12а-APR1, 12а-APR2, 12а-PR отличаются незначительно.

Для каждого изомера кластера TaGe_{12}^- построен рассчитанный электронный спектр (полная плотность электронных состояний), который сравнивался с экспериментальным фотоэлектронным спектром [1]. Сопоставление рассчитанных и экспериментального спектра показано на рис. 1. Как видно из рисунка, рассчитанные спектры каждого из изомеров 12а-APR1, 12а-APR2, 12а-PR хорошо согласуются с фотоэлектронным спектром, особенно хорошее согласие можно отметить для спектра изомера 12а-APR2. Кроме того, суммарный спектр этих трех изомеров имеет профиль, совпадает с экспериментальным спектром. Это свидетельствует о том, что все три изомера могут быть получены экспериментально.

На примере кластера TaGe_{12}^- продемонстрирована модификация правила Уэйда–Мингоса для поиска стабильных изомеров германиевых кластеров с инкапсулированными атомами металла.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-12-00413, <https://rscf.ru/project/25-12-00413/>.

Для представленных расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Литература

1. Anion photoelectron spectroscopy of germanium and tin clusters containing a transition- or lanthanide-metal atom;

MGe(*n*)- (*n* = 8–20) and MSn(*n*)- (*n* = 15-17) (M = Sc-V, Y-Nb, and Lu-Ta) / J. Atobe, K. Koyasu, S. Furuse, A. Nakajima // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012.– Vol. 14, No. 26 – P. 9403–9410.

2. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Physical Review A, General Physics. – 1988. – Vol. 38, No. 6. – P. 3098–3100.

3. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Physical Review B, Condensed Matter and Material Physics. – 1992. Vol. 45, No. 23. – P. 13244–13249.

4. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations / D. Rappoport, F. Furche // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 133. – P. 134105.

5. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements / D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß // Theor. Chim. Acta. – 1990. – Vol. 77. – P. 123–141.

6. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297–3305.

7. Gaussian 09, Revision D.01 / M. J. Frisch [et al.]. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013. <http://gaussian.com/g09citation>.

СТРАТЕГИЯ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО DFT-ФУНКЦИОНАЛА ДЛЯ ПОИСКА ОСНОВНЫХ ИЗОМЕРОВ КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Н. А. Борщ

Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Россия

Двухкомпонентные кремний-металлические кластеры являются объектом экспериментальных и теоретических исследований уже несколько десятилетий. Прежде всего, это связано с активным поиском новых функциональных материалов, одним из способов получения которых является конструирование двумерных и трехмерных наноструктур из атомных кластеров. Исследования пространственной структуры и электронных свойств атомных кластеров экспериментальными методами в настоящее время ограничены возможностями современных приборов. Поэтому основным способом исследования являются методы компьютерного моделирования. Однако, подтвердить адекватность результатов компьютерного моделирования бывает невозможно в силу отсутствия или недостатка соответствующих экспериментальных данных. Кроме того, для кластеров одинакового атомного состава в результате расчета получаются несколько стабильных изомеров, поэтому однозначно определить, какой изомер будет наиболее вероятно детектирован в эксперименте, затруднительно. Наконец, результаты моделирования могут также зависеть от использованного метода расчета и

базисного набора.

В данной работе представлены результаты расчета атомной структуры и электронного спектра стабильных изомеров кластера TaSi_{15}^- в рамках теории функционала плотности с использованием трех функционалов – B3LYP [1–4], B3PW91 [5, 6] и PBE [7, 8] с базисом def2-SVPD [9–11]. Рассматривается влияние выбора функционала на результаты оптимизации структуры кластеров. Приводится сравнение рассчитанных электронных спектров наиболее стабильных изомеров кластеров с экспериментальным фотоэлектронным спектром [12], что позволяет определить адекватность метода расчета.

Для кластера TaSi_{15}^- получены семь стабильных изомеров (рис. 1, *a*). Изомеры DELTA1, DELTA2, DELTA3 и DELTA4 являются эндоедральными дельтаэдрическими структурами – они представляют собой многогранники с преимущественно треугольными гранями, с инкапсулированным внутри атомом тантала. Атомы кремния в этих структурах формируют по четыре или пять связей Si-Si. Изомеры PR1 и PR2 в основе своей структуры имеют искаженную шестиугольную призму с четырьмя дополнительными атомами кремния. Изомер FULL имеет фуллереноподобную структуру. Эти три изомера относятся к трехсвязным структурам, поскольку большинство атомов кремния в них формирует по три связи Si-Si.

Согласно расчетам с использованием функционала B3LYP основным изомером является изомер PR1, причем с существенным энергетическим отрывом от остальных изомеров (рис. 1). Изомер DELTA3 в процессе B3LYP-оптимизации трансформировался в изомер PR2. По результатам расчета с использованием B3PW91-функционала средние энергии связи в изомерах DELTA1, DELTA2, DELTA3 и PR1, практически равны, поэтому все они могут быть названы основными и равновероятно детектируемыми

экспериментально. PBE-расчет показал, что основными изомерами являются дельтаэдрические структуры DELTA1, DELTA2 и DELTA3 с близкими энергиями связи. Трехсвязные структуры FULL, PR1 и PR2 имеют значительно меньшие средние энергии связи (особенно изомеры FULL и PR1) в этом расчете.

Для того, чтобы установить, какой из функционалов дает наиболее точные результаты, было проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными [12].

На рис. 1, б показаны рассчитанные полные плотности электронных состояний в каждом изомере и экспериментальный фотоэлектронный спектр [12]. Оказалось, что профиль электронного спектра крайне слабо зависит от функционала, поэтому на рисунке приведены только спектры, полученные по результатам B3PW91-расчета.

Как видно из рис. 1, б, только для изомера DELTA1 наблюдается хорошее соответствие профиля плотности электронных состояний профилю экспериментального спектра. Электронные спектры остальных изомеров не согласуются с фотоэлектронным спектром. Рассчитанный спектр изомера PR1, основного по результатам B3LYP-расчета, значительно отличается от экспериментального спектра. На рис. 1, б приведены также суммарные спектры нескольких изомеров, поскольку в B3PW91- и PBE-расчетах их средние энергии связи оказались практически равными. Оба суммарных спектра хорошо согласуются с экспериментальным, причем суммарный спектр изомеров DELTA1, DELTA2, DELTA3 и PR1 согласуется с экспериментальным немного лучше. Таким образом, существует возможность экспериментального получения нескольких стабильных изомеров одновременно.

Итак, использование B3LYP-функционала для оптимизации геометрии может приводить к завышению средней

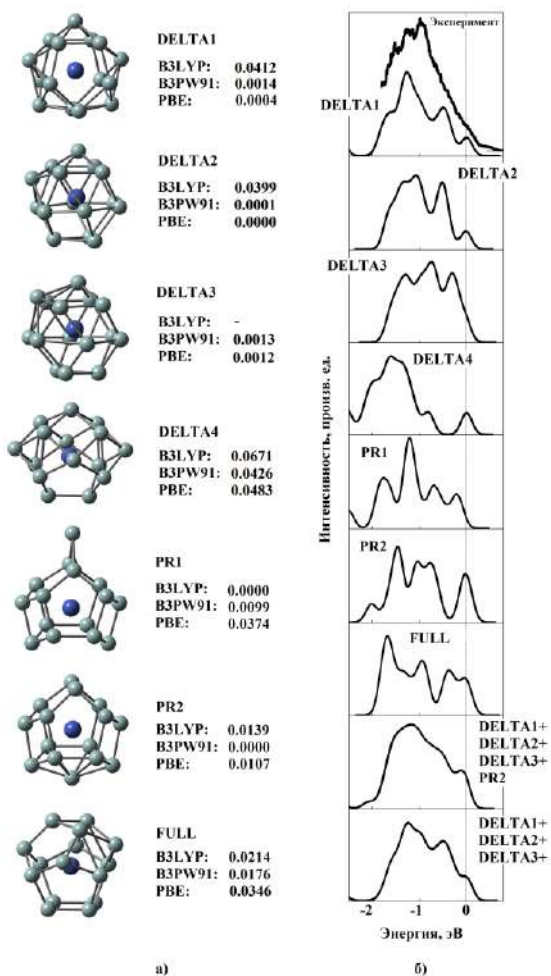


Рис. 1. Пространственные структуры стабильных изомеров кластера TaSi_{15}^- (синим показан атом тантала, серым – атомы кремния) и разницы в средних энергиях связи (эВ/атом) между основным изомером и остальными по результатам различных расчетов (а). Сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальным фотоэлектронным спектром [12] (б)

энергии связи в трехсвязных структурах относительно дельтаэдрических, т. е. тех, в которых атомы кремния имеют большее число ближайших соседей. В свою очередь, использование PBE-функционала может приводить к завышению средней энергии связи в дельтаэдрических структурах относительно трехсвязных. Сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами показывает, что оптимальным выбором потенциала является V3PW91-функционал, однако для уточнения данных оптимизации следует проводить ее несколькими методами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-12-00413, <https://rscf.ru/project/25-12-00413/>.

Для представленных расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета. Расчеты выполнены с использованием программы Gaussian09 [13].

Литература

1. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
2. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Physical Review B, Condensed Matter and Material Physics. – 1988. – Vol. 37, No. 2. – P. 785–789.
3. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. – 1980. – Vol. 58, No. 8. – P. 1200–1211.
4. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields /

P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – P. 11623–11627.

5. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Physical Review A, General Physics. – 1988. – V. 38(6). – P. 3098–3100.

6. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Physical Review B, Condensed Matter and Material Physics. – 1992. – V. 45(23). – P. 13244–13249.

7. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.

8. Errata: Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1997. – V. 78. – P. 1396.

9. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements / D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß // Theor. Chim. Acta. – 1990. – V. 77. P. 123–141.

10. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations / D. Rappoport, F. Furche // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – V. 133. – P. 134105.

11. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – V. 7. – P. 3297–3305.

12. Anion photoelectron spectroscopy of transition metal- and lanthanide metal-silicon clusters: MSi_n^- ($n = 6\text{--}20$) / K. Koyasu, J. Atobe, S. Furuse, A. Nakajima // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – V. 129(21). – P. 214301.

13. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch [et al.]. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

ПРИКЛАСТЕРНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ МЕХАНИЧЕСКОМУ ИЛИ ЛАЗЕРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

А. П. Войтович, В. С. Калинов, О. Е. Костик

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

В кристаллах и нанокристаллах фторидов лития, натрия и магния были исследованы собственные точечные дефекты (центры окраски) с новыми характеристиками, отличными от известных свойств обычных дефектов того же состава. Такие радиационные дефекты (прикластерные дефекты) образуются в кристаллах с предварительно созданными наноразмерными структурами (кластерами). Показано, что условия, необходимые для последующего образования прикластерных дефектов, создают следующие предварительные дорадиационные воздействия на кристаллы: механическая фрагментация, облучение лазерными импульсами, сжатие, резкие перепады температур. Были измерены, изучены и определены спектры поглощения, фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции прикластерных центров окраски для кристаллов фторидов лития, натрия и магния.

Твердые тела с собственными и примесными точечными дефектами длительное время интенсивно применяются в различных технологиях [1]. Их абсорбционные и люминесцентные свойства позволяют использовать такие материалы для получения изображений при рентгеновском облучении, радиографии и микроскопии с использованием электронов, ионов и нейтронов [2, 3], в качестве активных сред лазеров [4], для детектирования и дозиметрии ионизирующей радиации и элементарных частиц [5].

Характеристики радиационных собственных точечных дефектов, или центров окраски (ЦО), в ионных кристаллах к настоящему времени хорошо изучены и приведены в литературе. Установлено, что в каждом типе кристалла определенный радиационный дефект, состоящий из некоторого числа анионных вакансий и электронов, характеризуется своими спектрами поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции.

В данной работе приводятся результаты исследования свойств радиационных точечных дефектов в микрокристаллах LiF, NaF и MgF₂, изготовленных механической фрагментацией монокристаллов. Найдено, что в таких образцах возможно формирование радиационных дефектов с новыми характеристиками, которые отличаются от характеристик, присущих ранее изученным дефектам того же состава. Полученные ТЕМ-изображения показали, что дефекты с новыми свойствами формируются в том случае, когда в микрокристаллах фторида лития присутствуют нанокластеры. Определено, что размеры нанокластеров находятся в диапазоне 5–17 нм. Собственные дефекты с новыми свойствами, образующиеся в областях, где присутствуют нанокластеры, названы прикластерными радиационными дефектами (ПРД) или прикластерными центрами окраски (ПЦО). Аналогичные ПЦО получены в микрокристаллах NaF и MgF₂. Создание нанокластеров возможно также в случае дорадиационной деформации кристаллической решетки указанных монокристаллов при облучении лазерными импульсами, использовании давления или резких перепадов температур.

Для экспериментов микрокристаллы получали путем механического измельчения пластин из монокристаллов в шаровой мельнице (Vibrator GM 9458, Германия) в течение 40 сек. Образцы облучали либо электронами с энергией 4 МэВ и плотностью 10^{13} электрон/см², либо γ -лучами от источника ⁶⁰Со. Облучение электронами проводилось при

комнатной температуре и длилось несколько секунд. При использовании γ -квантов образцы находились при температуре жидкого азота. Доза облучения составляла около $5 \cdot 10^4$ Гр. В обоих случаях анионные вакансии оставались неподвижными во время облучения.

Изображения микрокристаллов были получены с помощью Transmission Electron Microscope Hitachi H-800 (Хитачи, Япония). Анализ распределения микрокристаллов по размерам показал следующие результаты: большинство частиц имеют размеры от 50 до 500 нм.

Для исследований люминесцентных свойств образцов использовался SM-2203 спектрофлуориметр (SOLAR, Belarus).

Структурные характеристики микрокристаллов, изготовленных из LiF, NaF и MgF_2 монокристаллов, изучались на дифрактометре DRON-3М (Россия).

Эффективность и кинетика образования ПЦО в микрокристаллах LiF, NaF и MgF_2 зависят от температуры, при которой образцы хранятся в интервале времени между изготовлением и облучением. Повышение этой температуры увеличивает как эффективность формирования ПЦО при облучении образцов, так и отношение концентраций ПЦО и обычных ЦО, регистрируемых и сразу после облучения, и затем после завершения процессов агрегации дефектов. Причиной обнаруженных особенностей является температурная зависимость скорости образования кластеров, необходимых для формирования ПЦО.

Образование ПЦО происходит в несколько этапов. Изготовление микрокристаллов путем механической фрагментации монокристалла приводит к образованию в них дислокаций. Присутствующие в кристалле интерстициалы стекаются к дислокациям, в результате чего возникают самообсеивающиеся наноструктуры (кластеры). Кластеры обеспечивают изменение характеристик кристалла в прикластерных

областях. Поэтому радиационные дефекты, формирующиеся в таких областях, имеют параметры электрон-фононного взаимодействия, абсорбционные и люминесцентные свойства, отличающиеся от известных аналогичных параметров и свойств обычных радиационных дефектов того же состава, находящихся в областях, где кластеры отсутствуют.

Измерения энергий активации процессов, ведущих к формированию и кластеров и ПЦО, дают значения энергий активации диффузии вакансий.

Ширина рефлекса, наблюдаемого при дифракции рентгеновских лучей в микрокристаллах, изготовленных механической фрагментацией монокристалла, сильно уменьшается после облучения микрокристаллов γ -лучами или электронами. Примерно такая же ширина рефлекса, как в облученных микрокристаллах, регистрируется для микрокристаллов, полученных фрагментацией облученных монокристаллов. Таким образом, как при облучении микрокристаллов, так и при протекании процессов в микрокристаллах, имеет место почти одинаковый радиационный отжиг существующих в образцах дефектов.

Как указано выше, формирование ПЦО возможно также в кристаллах, подвергнутых воздействию импульсного лазерного излучения. При этом использовался импульсный Nd:YAG лазер с параметрами: длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 8 нс и энергия в импульсе 16 мДж. Измерялись спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции γ -облученного кристалла фторида лития, одна половина которого перед облучением подвергалась воздействию лазерных импульсов, а другая – не подвергалась. В спектре его половины, которая подвергалась воздействию лазерными импульсами, наблюдались полосы, свидетельствующие о наличии ПЦО в этой части объема кристалла. В половине, на которую не воздействовали лазерные импульсы, ПЦО не наблюдались. Таким образом, можно

заклучить, что лазерные импульсы в местах их воздействия на кристалл создают условия, необходимые для формирования прикластерных собственных точечных дефектов.

Литература

1. Agullo-Lopez F. Point Defects in Materials / F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend. – San Diego: Academic Press Inc. – 1988. – 445 p.

2. Kurobori A. Development of accurate two-dimensional dose imaging detectors using atomic-scale colour centres in Ag-activated phosphate glass and LiF thin films / T. Kurobori, A. Matoba // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 53, No. 2. – Supplement. – P. 02BD14.

3. Neutron imaging of micron-size structures by color center formation in LiF crystals / M. Matsubayashi [et al.] // J. Nucl. Instr. Meth. A. – 2010. – Vol. 622, No. 3. – P. 637–641.

4. Basiev T. T. Handbook of Laser Technology and Applications / T. T. Basiev, P. G. Zverev, S. B. Mirov. – Boca Raton: CRC Press. – 2003. – P. 499 – 522.

5. Lecoq P. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Gekhtin, M. Korzhik. – San-Diego : Springer. –2017. – 424 p.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА ОКСИДА ГРАФЕНА С ФЕРРИТОМ КОБАЛЬТА-ЦИНКА

Ю. С. Гайдук¹, А. А. Луговский¹, Д. С. Тарасов²

¹Научно-методическое учреждение
Белорусского государственного университета
«Центр проблем человека», г. Минск

²Научно-исследовательский институт прикладных физических
проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

Перспективным направлением развития технологии очистки промышленных сточных вод от красящих загрязнителей является разработка катализаторов на основе композитов полупроводниковых оксидов и углеродных наноструктур [1]. Такие композиты обладают рядом уникальных характеристик – расширенным диапазоном поглощения света, возможностью пространственного разделения зарядов, хорошей адсорбционной способностью. При этом применение в качестве полупроводникового компонента ферримагнитных материалов позволяет легко отделять катализатор путем магнитной сепарации.

Для получения композитов могут использоваться различные химические и физические методы, однако выбранная методика должна обеспечивать возможность контроля размера связанных полупроводниковых (магнитных) частиц, что критически важно для целей адаптации физических и химических свойств композитных материалов. В данной работе исследована фотокаталитическая активность феррита кобальта-цинка, предложенного ранее в качестве функционального магнитного наполнителя для магниточувствитель-

ных материалов [2], а также композита оксида графена (ОГ) с кобальт-цинковым ферритом.

Методика эксперимента. Для синтеза порошка $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ использовались $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч»), ZnCl_2 («ч»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («чда»), NaOH («чда»). Навески нитрата железа массой 4,981 г, нитрата кобальта массой 1,683 г и хлорида цинка массой 0,426 г растворяли в 500 мл дистиллированной воды, затем вливали при интенсивном перемешивании 300 мл водного раствора NaOH (2,9 г). Перед введением щелочи смесь перемешивали на магнитной мешалке с подогревом 30 мин. Выпавший осадок отмывали декантацией с применением магнитной сепарации осадка.

Композит с ОГ, полученный окислением графена KMnO_4 по методу Хаммерса, готовили аналогичным образом, добавляя перед введением щелочи в реакционную смесь навеску ОГ. Полученный осадок сушили на воздухе при 130–140 °С. Для приготовления композита ОГ/ $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ использовали 0,498 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,1683 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,04 г ZnCl_2 , 0,029 г NaOH , 0,1 г оксида графена. Использовался графен (расширенный графит) производства НППЦ по материаловедению НАНБ.

Исследование структуры полученных образцов выполняли методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3.0; $\text{CoK}\alpha$ -излучение, 1,78897 Å) и электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения «Mira 3» производства «Tescan», Чехия).

Исследование магнитных характеристик порошков проводили на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, где были записаны петли гистерезиса при температурах 2 и 300 К и индукции магнитного поля $B_{\text{max}} = 8$ Тл.

Раствор красителя метиленового синего (МС) был приготовлен с концентрацией 2 г/л в дистиллированной воде, затем 1 мл данного раствора разбавлялся дистиллированной

водой до 500 мл, в раствор объемом 250 мл добавлялось по 0,09 г порошка катализатора различного состава. Полученная суспензия выдерживалась в темноте в течение 60 мин для приведения системы в равновесное состояние и завершения адсорбции части молекул красителя на поверхности композитов (темновая стадия).

Экспозиция светом осуществлялась в течении 60 мин с отбором пробы в 10 мл через 15, 30 и 60 мин. В качестве источника излучения использовался бактерицидный облучатель ОБН-15Б с максимумом спектра излучения при 253,7 нм (резонансная линия ртутного разряда низкого давления), мощность облучателя 35 Вт. Концентрацию МС контролировали по спектрам оптического поглощения с помощью спектрофотометра Solar PV 1251С.

Обсуждение результатов. Ранее было установлено, что при получении ферритов из раствора солей происходит частичное окисление ионов Co^{2+} до Co^{3+} , что является причиной образования двух шпинельных фаз – феррита и кобальтита. Обжиг на воздухе в интервале 300–900 °С приводит к снижению содержания фазы кобальтита, а также к частичной рекристаллизации частиц и упорядочению кристаллической структуры ферритов. Это, в свою очередь, является причиной роста удельной намагниченности материалов [2]. Полученный в настоящей работе феррит кобальта-цинка представлял собой слабо закристаллизованный порошок со шпинельной структурой, имеющий расчетный размер кристаллитов 16 нм, и значение удельной намагниченности при 300 К $45 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Расчетный размер кристаллитов в порошке композита также составил 16 нм.

Представленные на рис. 1 СЭМ-изображения композиции $\text{ГО}/\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показывают, что частицы феррита, адсорбированные на пластинах графена, имеют неправильную форму и размер около 100 нм, частично агломерированы (размер агломератов 300–500 нм), частично изолированы.

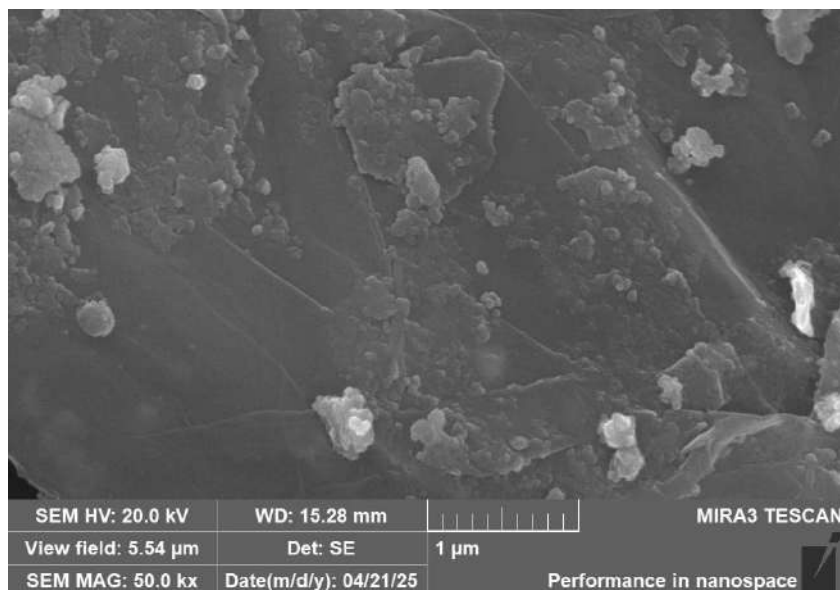


Рис. 1. СЭМ-изображение порошка ГО/Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄

На рис. 2 представлены оптические спектры, иллюстрирующие кинетику разложения красителя МС в нейтральном водном растворе.

Анализ приведенных спектров показывает, что под действием УФ-облучения раствор МС подвергается фотохимической деструкции (после 60 мин облучения степень разложения красителя составила ~ 9%, рис. 2, *а*). На всех спектрах оптическая плотность раствора последовательно снижается в ряду: исходный раствор – темновая фаза–УФ 30 минут–УФ 60 минут. Присутствие ОГ (рис. 2, *б*) увеличило степень разложения до ~ 13% (в основном за время темновой фазы), а присутствие порошка Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄ (рис. 2, *в*) в выбранных условиях эксперимента очень незначительно повлияло на скорость разложения красителя. При этом в присутствии порошка композита ГО/Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄

(рис. 2, *з*) степень разложения красителя увеличилась до ~ 30% через 60 мин облучения (без учета темновой фазы). Это достаточно высокое значение согласуется с известными данными об эффективности разрабатываемых полупроводниковых фотокатализаторов.

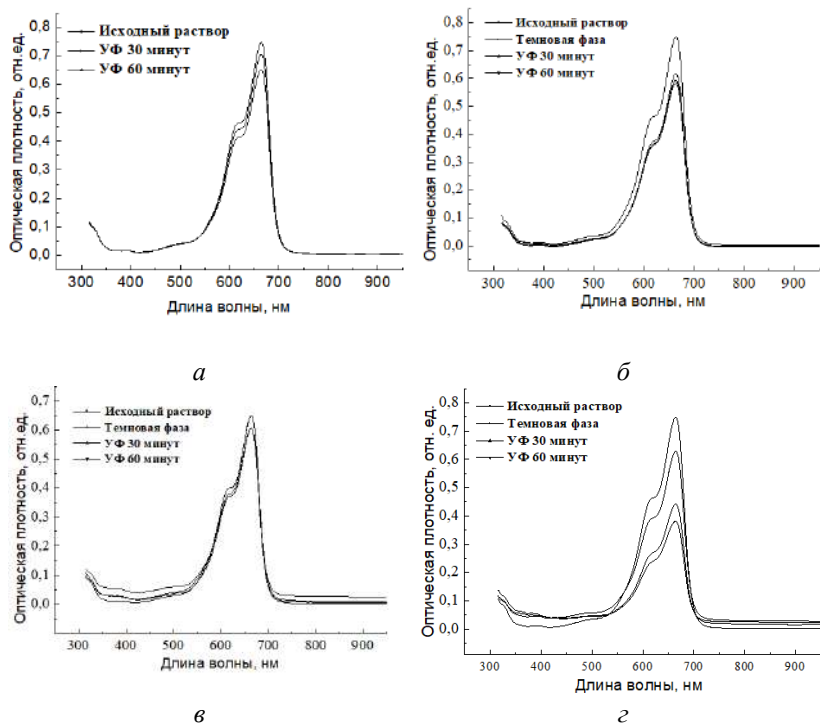


Рис. 2. Изменение оптической плотности метиленового синего в процессе фотохимического разложения: без добавления катализатора (*а*); оксид графена в качестве катализатора (*б*); $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в качестве катализатора (*в*); композит $\text{ГО}/\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в качестве катализатора (*з*)

Выводы. Композит оксида графена с $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладает высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя метиленового синего и может

представлять интерес в качестве магнитносепазируемого катализатора для УФ-очистки сточных вод от красящих загрязнителей. Фотокаталитическая активность композита превышает фотокаталитическую активность оксида графена и кобальт-цинкового феррита, демонстрируя синергетический эффект.

Литература

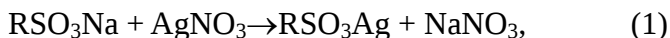
1. Jacinto M. J., Ferreira L. F., Silva V. C. Magnetic materials for photocatalytic applications—a review // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2020. – doi:10.1007/s10971-020-05333-9.
2. Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt-zinc nanoferrite for magnetorheological liquids / Yu. S. Haiduk, E. V. Korobko, K. A. Shevtsova [et al.] // *Condensed Matter and Interphases*. – 2020. – Vol. 22, No. 2. – P. 28–38. – doi:10.17308/kcmf.2020.22/0000.

НАНОКОМПОЗИТ КУ-2-8/Ag ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ВОДОПОДГОТОВКИ

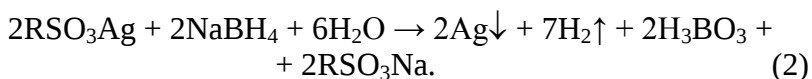
И. Т. Гарипов, Р. Р. Хайдаров, О. У. Гапурова

Институт ядерной физики АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Развит метод внедрения наночастиц серебра в сильно-кислотный катионит КУ-2-8, обеспечивающий образование слоя наносеребра на поверхности гранул катионита (рис. 1, 2). На первой стадии катионы серебра вводили в матрицу катионита по ионообменному механизму:



после чего проводили восстановление ионов серебра раствором боргидрида натрия:



Поверхность образцов катионита с высоким содержанием серебра в процессе восстановления покрывается слоем металлического серебра. Частицы серебра на поверхности катионита имеют сферическую форму и их размер варьируется в диапазоне от 50 до 1000 нм. Полная обменная емкость катионита КУ-2-8 по ионам серебра составляет 2,05 ммоль/г. Использование наночастиц серебра в структуре катионита [1] позволяет предотвратить рост бактерий и биопленок на его поверхности и тем самым значительно увеличить срок его службы при сохранении высокого значения обменной емкости, характерной для сильнокислотных ионообменных смол. Наши исследования [2] микробиологической активности созданного нанокон-

позитного катионита продемонстрировали его выраженное антибактериальное действие на тест-культуры *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*.



Рис. 1.Схема синтеза наночастиц серебра на поверхности полимерной ионообменной матрицы

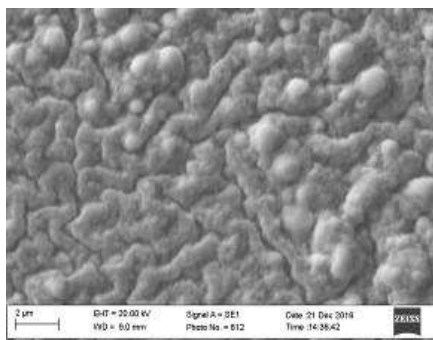


Рис. 2. Фото поверхности катионита с нановключениями серебра, полученное на сканирующем электронном микроскопе

Модифицируемый наночастицами серебра катионит может широко применяться в составе систем химводоподготовки, предназначенных для повышения экономичности, ликвидации накипи и отложений на теплопередающих поверхностях в котельном оборудовании.

Нами также был выявлен эффект восстановления

нанокомпозитным катионитом растворенного в воде кислорода. Рассматривая данный процесс, можно выделить следующие стадии, протекающие в зерне нанокомпозита: внутренняя диффузия кислорода по порам нанокомпозита, адсорбция кислорода на центрах наносеребра, окислительно-восстановительная реакция кислорода с наночастицами серебра. Окислительно-восстановительная реакция заканчивается образованием ионов серебра или оксидо- и гидроксообразованием. Таким образом, разработанный нанокомпозитный катионит может выполнять функцию удаления растворенного кислорода из воды, что требует проведения дальнейших исследований.

Литература

1. Khaydarov R. A., Khaydarov R. R. Silver Nanoparticles As a Biocide for Water Treatment Applications // *Advances in Environmental Research* / Ed.: Justin A. Daniels. – Nova Publishers. – New York. – 2014. – Vol. 36. – P. 235–246.
2. Khaydarov R. R., Gapurova O., Khaydarov R. A. The Application of Fibrous Ion-Exchange Sorbents for Water Treatment and the Purification of Gaseous Mixtures, *Advances // Materials Science Research*. – 2017. – Vol. 30. – P. 229–239.

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СПЛАВА Zn–2 мас.% Bi

**М. В. Гольцев¹, Д. А. Зерница²,
А. С. Кляузо¹, В. Г. Шепелевич²**

¹Белорусский государственный медицинский университет,
г. Минск

²Белорусский государственный университет, г. Минск

Сплавы на основе цинка активно применяются в различных отраслях промышленности. Основными легирующими элементами являются алюминий, медь, в меньшей мере – магний, олово. Благодаря легированию указанными элементами удастся создать сплавы на основе цинка с хорошими механическими и технологическими характеристиками для изготовления различных изделий [1]. Влияние висмута на структуру и свойства цинка мало изучено, что связано с существованием на их диаграмме состояния области не смешивания двух жидких фаз [2]. Существование области расслоения жидких фаз приводит к нежелательному формированию микроструктуры, оказывающее влияние на физические свойства сплавов. Однако в последнее десятилетие установлено, что некоторые сплавы, в которых при определенных интервалах температур и концентраций происходит расслоение расплава на две жидкости [3], отличающиеся химическим составом, могут обладать важными свойствами. Например, сплавы системы Al–Bi, в которой могут существовать области не смешивания двух жидких фаз, используются для получения водорода при взаимодействии с водой [4–6]. В последние годы появились сообщения о целесообразности использования сплавов системы цинк–висмут для изготовления водных цинк-ионных электрических батарей

[7]. В связи с этим проведены исследования структуры и свойств домоноотектического сплава Zn–2 мас.% Bi.

Сплав Zn–2 мас.% Bi получен сплавлением исходных компонентов и последующей кристаллизацией в графитовой изложнице. Из средней части слитка вырезались образцы для исследования структуры и микротвердости. Исследование элементного и фазового состава проведено с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, имеющем специальную приставку «HKL CHANNEL 5». Рентгеноспектральный микроанализ фольг сплава проведен с использованием детектора фирмы «Rontec». Металлографические исследования проводились методом случайных секущих. Изучение текстуры осуществлено методом обратных полюсных фигур. Микротвердость образцов измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г.

На дифрактограмме сплава Zn–2 мас.% Bi наблюдаются дифракционные отражения цинка (0002, 1010, 1011, 1012 и др.) и висмута (1012, 1014, 1120, 1015 и др.). Определены положения слабо выраженных дифракционных отражений при углах 2θ : 31,7°, 33,9° и 47,5°, которые соответствуют дифракционным отражениям от плоскостей (1010), (2020) и (0112) окиси цинка ZnO.

В таблице приведены значения полюсных плотностей дифракционных отражений, которые свидетельствуют о формировании слабо выраженной текстуры {1013} + {2021} в литом сплаве.

Изображение структуры слитка, находящейся на различном расстоянии от его поверхности показана на рис. 1. Участок (рис. 1, а) расположен ближе к поверхности слитка, чем участок (рис. 1, б). На участке (рис. 1, а) наблюдаются шарообразные белые выделения диаметром $\approx 0,1$ мкм.

Полусные плотности дифракционных
отражений цинка сплава Zn–2 мас.% Bi

Дифракционные отражения	Полусные плотности
0002	0,9
1010	0,9
1011	1,1
1012	0,8
1120	0,7
1013	1,5
1122	0,8
2021	1,3

Рентгеноспектральный анализ показал, что ими являются выделения висмута. В темных областях концентрация висмута практически равна нулю, а в областях, содержащих светлые выделения концентрация висмута достигает более 2%. На границах образуются более крупные белые выделения, диаметром $\approx 0,4$ мкм.

На участке (рис. 1, б) наблюдаются чередующиеся темные и светлые полосы, расположенные в пределах каждого зерна. Расстояние между светлыми полосами составляет 25–40 мкм, их толщина 5–20 мкм. Более детальная структура светлой полосы при больших увеличениях представлена на рис. 2. Белые полосы содержат большое количество дисперсных частиц висмута, диаметр сечений которых изменяется от 0,4 до 1 мкм. Выделения висмута формируют ячейки между соседними светлыми полосами, средний размер которых составляет ≈ 15 мкм.

Образование наблюдаемой структуры обусловлено

концентрационным переохлаждением расплава перед фронтом кристаллизации [8]. При перемещении фронта

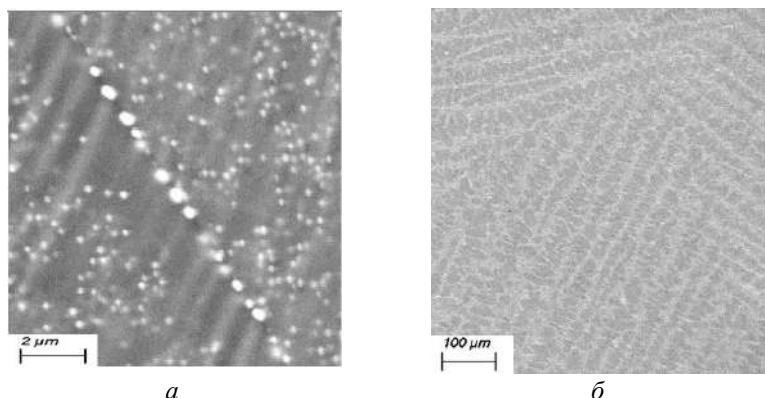


Рис. 1. Изображение микроструктуры сечения слитка, расположенного на различных расстояниях от его поверхности

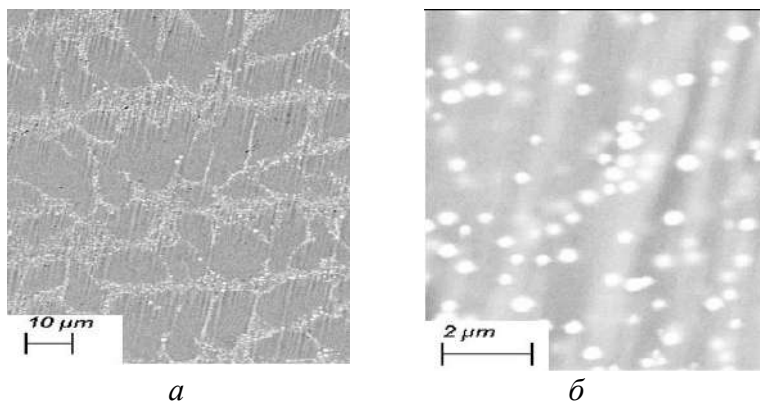


Рис. 2. Изображение структуры светлых полос при различных увеличениях

кристаллизации от поверхности слитка вглубь из-за ограниченной растворимости висмута в цинке происходит перераспределение компонентов вблизи межфазной границы. Область расплава, прилегающая к межфазной границе,

обогащается висмутом, что приводит к появлению выделений висмута в виде частиц, двухмерных ячеек с разным числом сторон шестиугольных ячеек.

Таким образом, в сплаве Zn–2 мас.% Bi образуется слабовыраженная текстура цинка {1013} + {2021}. В поперечном сечении слитка наблюдаются неоднородные распределения компонентов и структуры. Диаметр наблюдаемых выделений висмута в сплаве не превышают 1 мкм.

Это приводит к уменьшению концентрации висмута в объемах, находящимися между частицами висмута. При перемещении фронта кристаллизации от поверхности слитка вглубь, из-за ограниченной растворимости висмута, в цинке происходит перераспределение компонентов вблизи межфазной границы. Область расплава, прилегающая к межфазной границе, обогащается висмутом и возникает концентрационное переохлаждение, что приводит к появлению выделений висмута в виде частиц, двухмерных ячеек, а затем квадратных и шестиугольных ячеек.

Литература

1. Кечин В. А., Люблинский Е. Я. Цинковые сплавы . – М.: Металлургия. – 1986. – 247 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1 // Под общей ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1996. – 992 с.
3. Авраамов Ю. С., Шляпин А. Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура, свойства). – М.: Интерконтакт науки. – 2002. – 371 с.
4. Кинетика и механизм коррозионного растрескивания алюминия / Л.Ф Козин [и др.] // Украинский химический журнал. – 2009. – Т.75. – № 11. – С. 3–11.
5. Structure of rapidly solidified Al–(0, 25–2,0) wt.% Bi

alloys / V. G. Shepelevich [et al.] // Inorganic Materials. Applied Research. – 2023. – Vol. – 14(3). – P. 720–723.

6. Шепелевич В. Г. Получение водорода при взаимодействии быстрозатвердевших фольг сплава из алюминиевого лома и висмута с водой // Физика и химия обработки материалов. – 2024. – Т. 15. – № 3. – С. 49–55.

7. Zin-Bismuth Binary Alloy Enabling High-Performance Aqueous Zinc Ion Batteries / Yirgiao Du [et al.] // Small. – 2024, April. – 20(17).

8. Физическое металловедение. Т. 2. // Под ред. Р. У. Кана и П. Ханзена. – М.: Металлургия. – 1987. – 656 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

**Д. В. Григорьева¹, В. М. Антонюк¹, А. А. Крапицкая¹,
Д. Е. Ивашкевич¹, В. А. Янчарский¹, Е. В. Сак¹,
А. В. Симакин², И. В. Горудко¹**

¹Белорусский государственный университет,
г. Минск, dargr@tut.by

²Институт общей физики им. А. М. Прохорова
Российской академии наук, г. Москва, asimakin@gmail.com

Введение. Гидроксиапатит кальция (далее будем обозначать как СаНАР) с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ стал золотым стандартом в области биомедицины благодаря своему составу, максимально приближенному к минеральной составляющей кости. СаНАР представляет собой биосовместимый, остеокондуктивный и биоактивный природный минерал, способный срастаться с костной тканью в организме. Хотя использование неорганических наночастиц (НЧ) СаНАР вызывает споры относительно их безопасности, их биоразлагаемость и биосовместимость превосходят данные характеристики других НЧ. Поскольку СаНАР является достаточно стабильным при физиологических условиях, он считается подходящим носителем для контролируемого высвобождения лекарственных соединений. Сами НЧ СаНАР, а также НЧ СаНАР в сочетании с полимерами использовались в качестве средств доставки белков, пептидов, ДНК [1], однако корреляция между физико-химическими свойствами НЧ СаНАР и их биологическими приложениями остается областью огромного исследовательского интереса. При этом

биорелевантные параметры, такие как форма, размер, содержание функциональных групп, морфология, будут определять биосовместимость НЧ. В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось исследование биосовместимости сферических НЧ СаНАР, полученных методом лазерной абляции, на моделях эритроцитов и нейтрофилов крови человека.

Материалы и методы. Сферические НЧ СаНАР со средним диаметром ~15 нм были синтезированы методом лазерной абляции.

Эритроциты и нейтрофилы выделяли из венозной крови добровольцев, стабилизированной 109 мМ цитратом натрия. Эритроциты отделяли от других форменных элементов и плазмы крови центрифугированием цельной крови в фосфатно-солевом буфере (ФСБ: 123 мМ NaCl, 8,3 мМ Na₂HPO₄, 2,7 мМ KCl и 1,2 мМ KН₂PO₄, рН 7,4). Нейтрофилы выделяли путем центрифугирования крови, содержащей лизированные эритроциты, в градиенте плотности гистобака (1,077 г/мл).

Цитотоксическую активность НЧ СаНАР в отношении эритроцитов оценивали по оптической плотности надосадочной жидкости эритроцитов, проинкубированных с НЧ СаНАР (1 ч, 37 °С), на длине волны 540 нм (максимум поглощения оксигемоглобина); нейтрофилов – методом проточной цитометрии с использованием связывающегося с ДНК флуоресцентного зонда пропидиум йодид (PI, 1 мкг/мл, длина волны возбуждения флуоресценции – 488 нм, фильтр для регистрации – 620 ± 20 нм), который непроницаем для мембраны интактных клеток, но проходит через мембрану поврежденных клеток.

Гипотонический и кислотный гемолиз инициировали внесением эритроцитов в среду, содержащую 0,1–0,4% NaCl и фосфат-цитратный буфер (рН 2,9), соответственно. НОСІ-индуцированный гемолиз инициировали внесением

в суспензию эритроцитов в ФСБ, содержащем 1 мМ CaCl_2 и 0,5 мМ MgCl_2 , HOCl (200 мкМ). Кинетику гемолиза регистрировали по изменению светопропускания суспензии эритроцитов на длине волны 620 нм. Для количественной оценки процесса индуцированного гемолиза определяли скорость гемолиза – тангенс максимального угла наклона линейного участка кинетической кривой гемолиза.

Внеклеточную генерацию активных форм кислорода (АФК) нейтрофилами оценивали флуоресцентным методом с использованием скополетина (длина волны возбуждения/регистрации флуоресценции 350/460 нм), внутриклеточную – методом проточной цитометрии с использованием зонда 2',7'-дихлородигидрофлуоресцеин диацетата (H_2DCFDA , 2,5 мкМ, длина волны возбуждения флуоресценции – 488 нм, фильтр для регистрации – 530 ± 30 нм). Для количественной оценки внеклеточной продукции АФК определяли скорость окисления скополетина – тангенс максимального угла наклона линейного участка кинетической кривой убыли интенсивности флуоресценции скополетина, внутриклеточной – медиану интенсивности флуоресценции H_2DCFDA в популяции H_2DCFDA -положительных нейтрофилов.

Статистическая обработка данных выполнена с использованием программы Origin. Данные представлены как среднее $\pm$ стандартная ошибка среднего значения. Достоверность различий средних рассчитывали с применением t -критерия Стьюдента, принимая различия достоверными при уровне значимости $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение. Вначале нами было проверено, не проявляют ли НЧ СаНАР цитотоксические эффекты в отношении эритроцитов, которые не только являются самими многочисленными форменными элементами крови, но также и удобной модельной системой (ввиду простоты своего строения) для изучения механизмов взаимодействия

различных НЧ с клетками. Как видно из данных, представленных на рис. 1, часовая инкубация эритроцитов с НЧ СаНАР в диапазоне концентраций $(1-10) \times 10^8$ НЧ/мл не приводила к выходу гемоглобина во внеклеточное пространство, что согласуется с [2].

При исследовании влияния НЧ СаНАР на целостность плазматической мембраны нейтрофилов, являющихся основными эффекторными клетками организма, первыми реагирующими на вторжение инородных объектов, было установлено, что НЧ СаНАР во всем исследуемом диапазоне концентраций не снижают жизнеспособность нейтрофилов (рис. 1), что согласуется с результатами работы [3], в которой было показано, что сферические НЧ СаНАР диаметром ~ 33 нм не оказывали влияния на жизнеспособность нейтрофилов в отличие от волокнистых НЧ СаНАР.

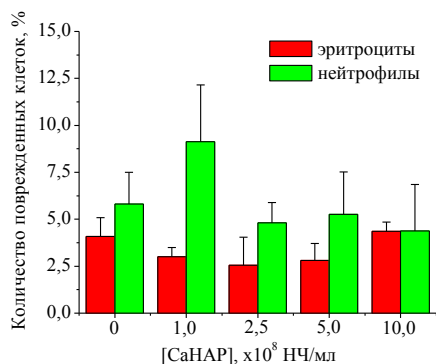


Рис. 1. Влияние НЧ СаНАР в различных концентрациях на жизнеспособность эритроцитов и нейтрофилов крови человека

Далее было исследовано влияние НЧ СаНАР на индуцированный лизис эритроцитов: гипотонический, кислотный и НОСІ-индуцированный гемолиз. Было выявлено, что НЧ СаНАР во всем исследуемом диапазоне концентраций не влияли на гипотонический и кислотный гемолиз (данные не представлены). В концентрации 5×10^8 НЧ/мл НЧ СаНАР ингибировали, а в концентрации $(7,5-10) \times 10^8$ НЧ/мл,

наоборот, усиливали НОСІ-индуцированный лизис эритроцитов (рис. 2, *а*).

Далее нами было исследовано влияние НЧ СаНАР на один из основных функциональных откликов нейтрофилов – сборку и активацию НАДФН оксидазы с последующей продукцией АФК. Как видно из данных, представленных на рис. 2, *б*, НЧ СаНАР вызывали концентрационно-зависимую вне- (тест со скополетином) и внутриклеточную (тест с H₂DCFDA) генерацию АФК нейтрофилами, что согласуется с результатами работы [4], авторы которой показали что НЧ СаНАР размерами 100 нм–10 мм активируют другие функциональные ответы нейтрофилы (увеличивают экспрессию

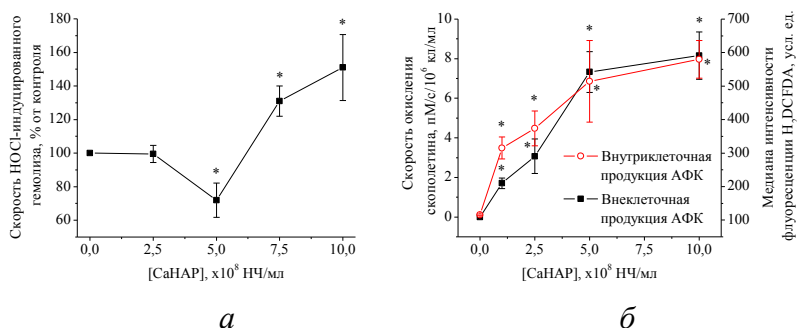


Рис. 2. Влияние НЧ СаНАР в различных концентрациях на НОСІ-индуцированный гемолиз (*а*) и вне- и внутриклеточную продукцию АФК в нейтрофилах (*б*). * $p < 0,05$ по сравнению с контролем

интерлейкина-8 и экзоцитоз матриксной металлопротеиназы-9), что инициирует и/или усиливает острую воспалительную реакцию организма. Внутриклеточная генерация АФК нейтрофилами свидетельствует о том, что сферические НЧ СаНАР, по всей видимости, эндоцитируются нейтрофилами.

Заключение. Сферические НЧ СаНАР, полученные методом лазерной абляции и имеющие размер 15 нм,

не обладают цитотоксической активностью в отношении эритроцитов и нейтрофилов крови. НЧ СаНАР в небольших концентрациях оказывают защитное действие, а в больших концентрациях, наоборот, усиливают НОСІ-индуцированный лизис эритроцитов. НЧ СаНАР активируют функциональные отклики нейтрофилов, что необходимо учитывать при конструировании на их основе систем доставки лекарственных препаратов.

Работа поддержана грантом Министерства образования Республики Беларусь (Договор № 002/2025-БГУ от 07.04.2025 г.).

Литература

1. Lara-Ochoa S. Hydroxyapatite nanoparticles in drug delivery: physicochemistry and applications / S. Lara-Ochoa, W. Ortega-Lara, C. E. Guerrero-Beltrán // *Pharmaceutics*. – 2021. – Vol. 13, No. 10. – P. 1642.
2. Nanosize and surface charge effects of hydroxyapatite nanoparticles on red blood cell suspensions / Y. Han [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – Vol. 4, No. 9. – P. 4616–4622.
3. In vivo and in vitro evaluation of hydroxyapatite nanoparticle morphology on the acute inflammatory response / S. Pujari-Palmer [et al.] // *Biomaterials*. – 2016. – Vol. 90. – P. 1–11.
4. The effect of zinc on hydroxyapatite-mediated activation of human polymorphonuclear neutrophils and bone implant-associated acute inflammation / F. Velard [et al.] // *Biomaterials*. – 2010. – Vol. 31, No. 8. – P. 2001–2009.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОАЛМАЗОВ
ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА С ЭРИТРОЦИТАМИ
И НЕЙТРОФИЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ БЕЛКОВ
СЫВОРОТКИ КРОВИ**

**Д. В. Григорьева¹, Д. Е. Ивашкевич¹, А. А. Луговский²,
М. П. Самцов², Г. А. Гусаков², И. В. Горудко¹**

¹Белорусский государственный университет,
г. Минск, dargr@tut.by

²Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных
физических проблем имени А. Н. Севченко»
Белорусского государственного университета, г. Минск,
gga68@rambler.ru

Введение. Ультрадисперсные наноалмазы детонационного синтеза (УДА) имеют большие перспективы для биологических исследований и медицинских приложений: биовизуализация, доставка лекарств, биосенсоры, тепловая терапия и др. [1]. Для реализации потенциальных применений УДА такие их свойства как размер частиц, возможность модификации поверхности, флуоресценция и биосовместимость имеют решающее значение. В первую очередь важно учитывать взаимодействие УДА с иммунными клетками, которые контролируют инородное вторжение в организм и устраняют его. Нейтрофилы являются самыми многочисленными иммунными клетками, которые реагируют на чужеродный объект, реализуя свой цитотоксический потенциал благодаря активации НАДФН-оксидазы с последующей продукцией активных форм кислорода (АФК). Эритроциты же являются наиболее многочисленной популяцией форменных элементов крови, основной функцией которых является

транспорт кислорода и формирование реологических свойств крови (текучести). В литературе имеются противоречивые данные касательно цитотоксичности и биосовместимости УДА [2–4], исходя из которых можно сделать вывод о том, что решающее значение в этом вопросе играет фирма-производитель УДА и тип модификации их поверхности. Целью работы явилась оценка способности нативных и функционализированных УДА (производства ЗАО «Синта») влиять на жизнеспособность эритроцитов и нейтрофилов крови человека.

Материалы и методы. В работе использовались исходные УДА марки УДА-ГО производства ЗАО «Синта» (Минск, Беларусь) (УДА1). Согласно данным инфракрасной спектроскопии УДА1 характеризовались преобладающим содержанием карбоксильных групп. После их обработки на воздухе при температурах 350 °С (УДА2) и 400 °С (УДА3) в течение 5 ч увеличивалось, соответственно, количество лактонов и ангидридов карбоновых кислот.

В работе использовалась венозная донорская кровь, стабилизированная 3,2%-ным цитратом натрия (9:1, v:v), полученная в ГУ «РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий» (Минск, Беларусь). Эритроциты отделяли от плазмы и других форменных элементов путем центрифугирования крови в фосфатно-солевом буфере (ФСБ: 137 мМ NaCl, 8,7 мМ Na₂HPO₄, 2,7 мМ KCl, 1,5 мМ KН₂PO₄, pH 7,35). Лейкоциты отделяли от эритроцитов с помощью 6%-го декстрана Т70, нейтрофилы отделяли от остальных лейкоцитов центрифугированием в градиенте плотности гистопака (1,077 г/мл). Отмытые эритроциты и нейтрофилы ресуспендировали в ФСБ с глюкозой (11 мМ) и хранили при +4 °С в течение 6–8 ч.

Гемолитическую активность УДА определяли по способности вызывать гемолиз, который оценивали по спектрам поглощения гемоглобина (оптическая плотность на

$\lambda = 540$ нм, спектрофотометр РВ 2201, СОЛАР, Минск, Беларусь) в надосадочной жидкости эритроцитов после их инкубирования с УДА. Жизнеспособность нейтрофилов определяли методом проточной цитометрии (проточный цитометр CytoFocus 820, Healicom, Китай) с использованием проникающего через поврежденные плазматические мембраны и связывающегося с ДНК зонда пропидиум йодид (PI, 1 мкг/мл, $\lambda_{\text{возб.}} = 488$ нм, $\lambda_{\text{рег.}} = 620 \pm 20$ нм). Продукцию АФК нейтрофилами оценивали флуоресцентным методом ($\lambda_{\text{возб./рег}} = 350/460$ нм, спектрофлуориметр СМ 2203, СОЛАР) с использованием системы «скополетина (1 мкМ)–пероксидаза хрена (20 мкМ)– NaN_3 (1 мМ)».

Статистическая обработка данных была выполнена с использованием программы Origin (OriginLab Corporation, США). Данные представлены как среднее $\pm$ стандартная ошибка среднего значения. Достоверность различий средних рассчитывали с применением *t*-критерия Стьюдента, принимая различия достоверными при уровне значимости $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение. Вначале было проверено, проявляют ли исследуемые УДА гемолитические эффекты в отношении эритроцитов крови человека. Как видно из данных, представленных на рис. 1, *а*, инкубация эритроцитов с тестируемыми УДА в диапазоне концентраций 1–10 % (v:v) в течение 1 ч при 37 °С не приводила к увеличению доли гемолизированных клеток. Некоторая тенденция к увеличению количества лизированных эритроцитов наблюдалась для необработанных УДА1, однако различия не были статистически достоверными по сравнению с контролем. На основании полученных данных можно сделать вывод об отсутствии цитотоксических эффектов УДА по отношению к эритроцитам крови человека.

Далее было исследовано – сохраняется ли целостность плазматической мембраны нейтрофилов после инкубации с УДА. Как видно из данных, представленных на рис. 1, *б*,

10-минутная инкубация нейтрофилов с УДА2 в концентрации 5÷10% (v : v) или УДА3 (10% v : v) приводила к повреждению плазматической мембраны 20÷35% клеток.

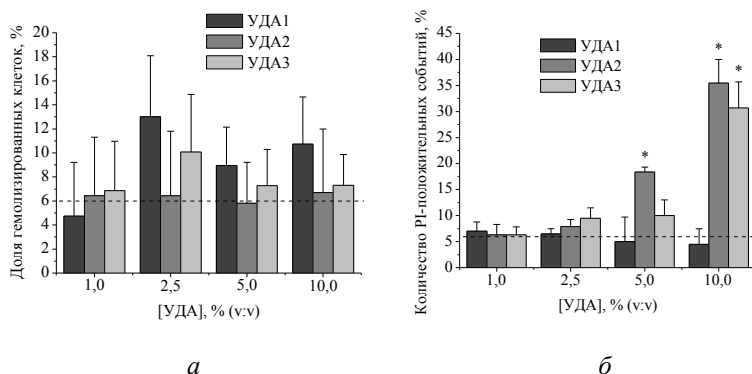


Рис. 1. Влияние УДА на лизис эритроцитов (а) и целостность плазматической мембраны нейтрофилов (б). а – зависимость доли гемолизированных эритроцитов (за 100% принят эффект воды) от концентрации УДА (инкубация 1 ч при 37 °С), которую определяли по величине оптической плотности надосадочной жидкости на длине волны 540 нм; б – зависимость количества PI-положительных нейтрофилов от концентрации УДА (инкубация 10 мин при 37 °С). Штрихованной линией обозначена доля гемолизированных клеток (а) или количество PI-положительных нейтрофилов (б) в контроле. * $p < 0,05$ по сравнению с контролем

УДА1 во всем исследуемом диапазоне концентраций не проявляли цитотоксического эффекта по отношению к нейтрофилам. По всей видимости функционализация УДА, приводящая к увеличению на их поверхности числа кислородсодержащих групп, способствует более сильному их взаимодействию с компонентами плазматической мембраны нейтрофилов и ее повреждению. Интересно отметить, что в случае инкубации УДА2 и УДА3 с сывороткой крови человека (10% v:v) УДА2 и УДА3 не оказывали повреждающего действия на нейтрофилы. Вероятно, при диспергировании

УДА в физиологических жидкостях, они взаимодействуют с белками, которые будут адсорбироваться на их поверхности, создавая так называемую «белковую корону», что делает УДА более инертными по отношению к нейтрофилам.

Далее нами было исследовано – способны ли УДА активировать сборку и активацию НАДФН-оксидазы нейтрофилов в концентрациях, не оказывающих повреждающего действия на клетки. Как видно из данных, представленных на рис. 2, УДА2 и УДА3 инициировали концентрационно-зависимый респираторный взрыв нейтрофилов с последующей генерацией H_2O_2 .

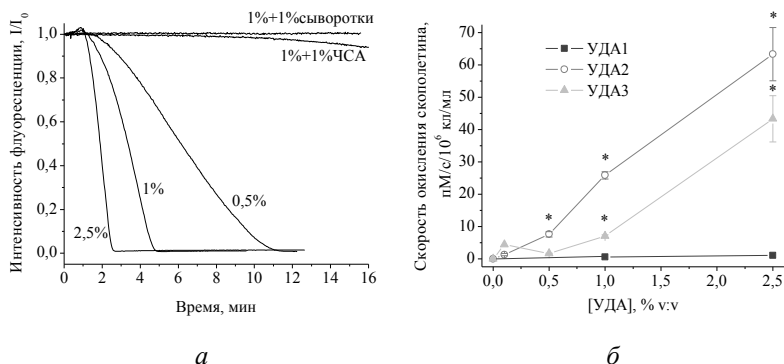


Рис. 2. Типичные кинетические кривые окисления скополетина (1 мкМ) в суспензии нейтрофилов: *а* – активированных УДА2 в различных концентрациях в отсутствие и в присутствии сыворотки крови или ЧСА (концентрации УДА, сыворотки крови и ЧСА указаны цифрами рядом с кривыми в % v:v); *б* – зависимость скорости окисления скополетина от концентрации различных УДА. * $p < 0,05$ по сравнению с контролем

Следует отметить, что предварительная обработка УДА сывороткой крови или основным белком плазмы крови – человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) препятствовала УДА-индуцированному респираторному взрыву

нейтрофилов: как ЧСА, так и сыворотка крови более чем на 95% отменяли активирующий эффект УДА.

Заключение. УДА производства ЗАО «Синта» с различным составом поверхностных функциональных групп не обладают собственной цитотоксической активностью по отношению к эритроцитам крови человека. Термообработанные на воздухе УДА с повышенным содержанием кислородсодержащих групп нарушают целостность плазматической мембраны нейтрофилов и активируют сборку и активацию НАДФН-оксидазы с последующей продукцией АФК, однако предварительная их обработка белками сыворотки крови нивелирует данный эффект.

Литература

1. Nanodiamonds: synthesis, properties, and applications in nanomedicine / J.-X. Qin [et al.] // Mater. Des. – 2021. – Vol. 210. – P. 110091.
2. Haemocompatibility of non-functionalized and plasma-chemical functionalized detonation nanodiamond particles / K. Mitura [et al.] // Arch. Metall. Mater. – 2015. – Vol. 60. – P. 2183–2189.
3. Damaging effect of detonation diamonds on human white and red blood cells in vitro / A.P. Puzyr [et al.] // Dokl. Biochem. Biophys. – 2002. – Vol. 385. – P. 201–204.
4. Effect of detonation nanodiamonds on phagocyte activity / A.V. Karpukhin [et al.] // Cell Biol. Int. – 2011. – Vol. 35, No. 7. – P. 727–733.

ЗАЩИТНЫЕ ЭКРАНИРУЮЩИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ 2D-НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ТИТАНА

А. В. Гусинский¹, Н. А. Певнева¹, М. М. Касперович¹,
И. А. Кашко¹, Е. А. Оводок², С. К. Позняк²,
Т. В. Гаевская²

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, peuneva@bsuir.by

²Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем», г. Минск

Введение. Двумерные материалы – *MXene* (нитриды и карбиды металлов) относятся к особому классу материалов, характеризующихся слоистой структурой, в которой наблюдается последовательность слоев атомов металлов и слоев атомов кислорода или азота [1]. 2D-материалы обладают особыми технологически применимыми свойствами, которые отличаются от характеристик 3D-аналогов. Особенности 2D-частиц *MXene* являются: высокая гидрофильность поверхности (в отличие от углеродных частиц, таких как графен и углеродные нанотрубки); возможность получения из них коллоидных растворов без стабилизаторов, что позволяет наносить покрытия на основе *MXene* на подложки различной природы и морфологии методом распыления; пленкообразующие свойства (возможность получать гибкие однородные тонкопленочные материалы толщиной от десятков нанометров до десятков микрометров); высокая электропроводность материала, близкая к металлической (до 10000 См/см); специфические оптические свойства (плазмонное поглощение) [2].

Тонкопленочные композиты на основе 2D-слоистых

материалов могут применяться в качестве покрытий различных поверхностей с целью уменьшения отражения от этих поверхностей электромагнитных волн. Технология снижения заметности (стелс-технология) необходима для маскировки различной техники от обнаружения радиолокационными средствами противника. Экранирующие материалы на основе 2D-частиц карбидов переходных металлов, в отличие от традиционных материалов, могут решить проблему экранирования на сверхвысоких частотах посредством поглощения рассеянного излучения.

Композиционные материалы на основе двумерных частиц перспективно использовать для подавления на 15–20 дБ поверхностных излучений в диапазоне от 2 до 180 ГГц. Пленочные покрытия на основе *MXene* толщиной 45 мкм показали эффективность экранирования от электромагнитных помех 92 дБ (10 ГГц) (для пленок толщиной 2,5 мкм наблюдается эффективность около 50 дБ), что является одним из самых высоких показателей среди синтезированных материалов сопоставимой толщины, произведенных на сегодняшний день [3].

Цель работы – создание радиопоглощающих экранов на основе 2D-частиц *MXene* (Ti_3C_2) и исследование их эффективности экранирования радиоизлучения.

Материалы и методы. Частицы *MXene* (Ti_3C_2) получали обработкой фазы Ti_3AlC_2 в солянокислом растворе фторида лития ($\text{LiF} + \text{HCl}$) [4, 5]. 0,5 г порошка Ti_3AlC_2 помещали в 10 см³ раствора LiF (3 М) + HCl (9 М) и перемешивали суспензию при 30 °С в течение 24 ч. Осадок отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой методом центрифугирования. ПЭМ измерения показали, что латеральный размер образующихся частиц достигает 3 мкм [4]. Из синтезированных частиц *MXene* (Ti_3C_2) получали устойчивый водный коллоидный раствор с концентрацией частиц 5 г/л. Коллоидный раствор

MXene (Ti_3C_2) использовали для получения двух типов образцов.

Первый тип образцов – войлок углеволокнистый «Карбопон-В-22» толщиной 2 мм, с поверхностным сопротивлением 420 Ом, пропитывался водным коллоидным раствором *MXene* (Ti_3C_2) (рис. 1).

Второй тип образцов – коллоидный раствор *MXene* (Ti_3C_2) наносили на полистирольные шарики размером 3–5 мм методом распыления. Сопротивление покрытия *MXene* составляло 400–600 Ом. Шарики, покрытые *MXene*, располагали в виде одного слоя и заливали эпоксидной смолой. После затвердевания эпоксидной смолы с обратной стороны экрана наносили дополнительный высокоотражающий электромагнитное излучение (ЭМИ) слой *MXene* толщиной 0,5 мм. При нанесении коллоидного раствора методом распыления удастся сформировать пленки, равномерно покрывающие поверхность подложки (рис. 2).

Высокая проводимость покрытия *MXene*, состоящего из плотно уложенных плоских частиц Ti_3C_2 , способствовала высоким потерям СВЧ-излучения на шарике, а их совокупность обеспечивала разнонаправленное рассеяние излучения.

Результаты и обсуждения. Измерения электродинамических характеристик выполняли волноводным методом на экспериментальных образцах 1 и 2 типов, размерами 50×40 мм. Размеры экспериментальных образцов выбирались, исходя из размеров волноводного фланца волноводно-коаксиального перехода в частотном диапазоне 8–12 ГГц. При измерении потерь на отражение тонкопленочных покрытий на основе двумерных слоистых материалов *MXene* в ближней зоне электромагнитного поля использовали векторный анализатор электрических цепей Anritsu MS4644B. Измеренная с помощью векторного анализатора матрица S-параметров позволяет однозначно

определить параметры распространения ЭМИ в среде. При этом для многих практических применений, например, в случае разработки радиопоглощающих покрытий и



Рис. 1. Экспериментальный образец войлока угле-волокнистого «Карбопон-В-22», пропитанного коллоидным раствором $MXene$ (Ti_3C_2)



Рис. 2. Экспериментальный образец электромагнитного экрана на основе полистирольных шариков, покрытых $MXene$

электромагнитных экранов, достаточно измерять только модуль коэффициента отражения (либо коэффициент стоячей волны по напряжению). Схема измерения потерь на отражение в ближней зоне электромагнитного поля с помощью векторного анализатора электрических цепей представлена на рис. 3.

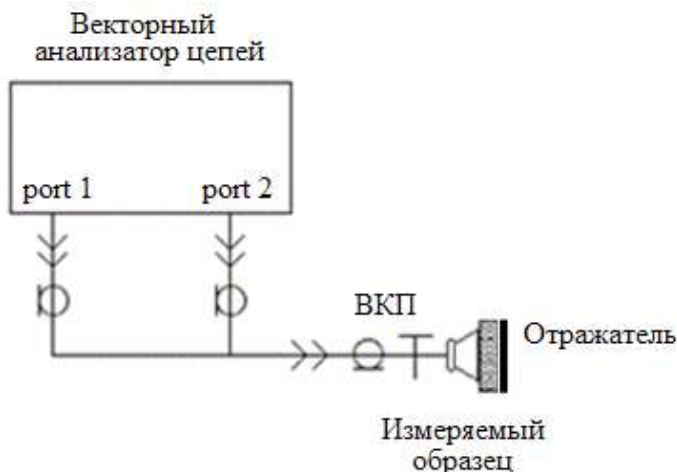


Рис. 3. Схема проведения измерений коэффициента отражения электромагнитного излучения экспериментальных образцов на металлическом экране по стандарту GJB2038A-2011

На рис. 4, а, б представлены характеристики отражения образцов войлока углеволокнутого «Карбопон-В-22», пропитанного коллоидным раствором *MXene* и электромагнитного экрана на основе полистирольных шариков, покрытых слоем *MXene* в диапазоне 8–12 ГГц, при размещении их на металлическом экране. Диапазон 8–12 ГГц был определен на первоначальном этапе исследований, как наиболее используемый в практических приложениях радиотехники.

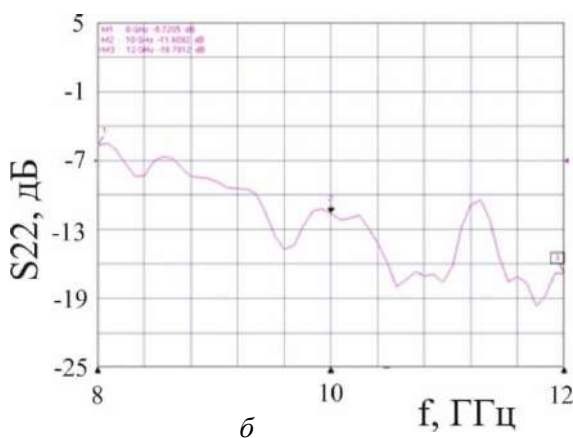
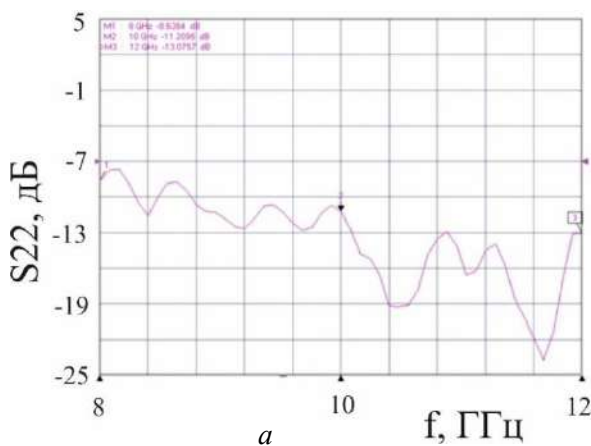


Рис. 4. Спектры отражения в диапазоне 8–12 ГГц: *а* – образца войлока углеволоконистого «Карбопон-В-22» с пропиткой *MXene*; *б* – образца электромагнитного экрана на основе полистирольных шариков, покрытых слоем *MXene*

Закключение. Разработаны и исследованы экспериментальные образцы экранирующих радиопоглощающих тонкопленочных покрытий на основе двумерных слоистых материалов *MXene* (Ti_3C_2). Тонкопленочные покрытия *MXene*

были использованы в качестве рабочего элемента в двух типах композитных экранов: 1) с углеволокнистым войлоком «Карбопон-В-22»; 2) с полистирольными шариками. Разработанные экраны показали эффективность экранирования от электромагнитного излучения 20 дБ (на частоте 10 ГГц), что является высоким показателем среди материалов сопоставимой толщины, произведенных на сегодняшний день.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» и НИР 3.05 «Разработка математической модели и методики измерения параметров радиопоглощающих наноструктурированных материалов в СВЧ диапазоне» ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», 2021–2025.

Литература

1. Avouris P. 2D Materials / P. Avouris [et al]. – Cambridge University Press. – 2017;
2. Gogotsi Y. The future of MXenes // Chemistry of Materials. – 2023. – Vol. 35.21. – P. 8767–8770.
3. Shahzadetal F. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) // Science. – 2016. – Vol. 353/6304. – P. 1137–1140.
4. Synthesis of Ti_3AlC_2 max phase under vacuum, its structural characterisation and using for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene preparation / E. A. Ovodok [et al.] // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 771. – P. 139759.
5. Тонкопленочные покрытия на основе $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) для поглощения радиоизлучения / Е. А. Оводок [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич [и др.]. – 2023. – Вып. 19. – С. 37–44.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ HF-3C
ЭЛЕКТРОННЫХ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ:
КАРБОПЛАТИН–АМИНОЛЕВУЛИНОВАЯ
КИСЛОТА–ФУЛЛЕРЕНОЛ**

**Е. А. Дикусар¹, А. Л. Пушкарчук¹, Е. А. Акишина¹,
Т. В. Безъязычная¹, А. Г. Солдатов^{1,2}, С. А. Кутень³,
Д. В. Ермак⁴, Т. С. Пивоварчик⁵, Д. Б. Мигас⁵,
А. П. Низовцев⁴, С. Я. Килин⁴, В. И. Поткин¹**

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск,
alex51@bk.ru

²ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси
по материаловедению», г. Минск

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, г. Минск

⁴Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

⁵Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

Методом квантово-химического моделирования с уровнем теории HF-3c/MINIS/ def2-SV(P)/ECP(Pt), учитывающим межмолекулярное взаимодействие с использованием программного пакета ORCA 5.03, изучено электронное строение и энергия связывания аддуктов карбоплатина, аминоклевулиновой кислоты и фуллеренола и их трехкомпонентных систем, как связанных водородными связями, так и биоконъюгатов, связанных сложноэфирными ковалентными связями.

Введение. Ранее мы сообщали о результатах квантово-химического моделирования трехкомпонентной системы карбоплатин–фуллеренол–хинин. Дальнейшим развитием

этих работ является изучение электронного строения аддуктов карбоплатина, аминоклевоулиновой кислоты и фуллеренола и их трехкомпонентных систем, как связанных водородными связями, так и биоконъюгатов, построенных с помощью сложноэфирных ковалентных связей. Изучение молекул в системах доставки лекарств имеет ключевое значение, поскольку их физико-химические свойства напрямую влияют на эффективность транспортировки и высвобождения действующих веществ. Понимание взаимодействия, стабильности и механизмов действия различных молекул позволяет подбирать оптимальные носители с учётом особенностей заболеваний и терапевтических задач. Это способствует созданию индивидуализированных схем лечения и повышает общую эффективность терапии. Постоянный поиск новых молекул необходим для развития технологий таргетной доставки и фармацевтических инноваций.

Модели и методы. Для оценки природы межмолекулярных взаимодействий в комплексе **2** был проведён топологический анализ электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [1]. Особое внимание уделено трем критическим точкам связи (BCP): 222, 374 и 395.

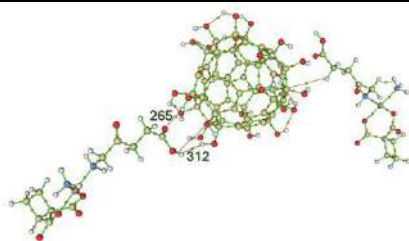
BCP **222** характеризует типичное водородное взаимодействие между гидроксильными группами.

Электронная плотность в точке ($\rho = 0.0115$ а. е.) и положительный лапласиан ($\nabla^2\rho = +0.0658$ а. е.) подтверждают замкнутую оболочку и нековалентную природу связи. Положительная энергия Гамильтона ($H(r) = +0.0020$ а. е.) указывает на преобладание электростатической компоненты. Такое поведение соответствует описаниям классических водородных связей средней силы [2, 3].

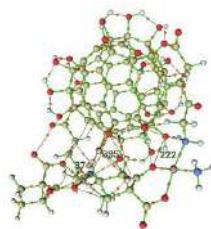
Точка **374** отражает направленную донорно-акцепторную связь между неподелённой электронной парой атома кислорода и акцепторной областью атома Pt(II). Элек-

тронная плотность ($\rho = 0.0170$ а. е.), лапласиан ($\nabla^2\rho = +0.0785$ а. е.) и значение $|V|/G \approx 0.92$ позволяют отнести эту связь к классу слабых координационных контактов [1, 4]. Расстояние $\text{Pt}\cdots\text{O} = 2.91$ Å превышает длину координационной $\text{Pt}-\text{O}$ связи, что подтверждает её неполностью донорно-ковалентный характер, но не исключает направленного обмена на плотностью.

Конъю- гат	Но- мер ВСР	Атомы	λ_2	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ V_b /2G_b$	H
14	265	O — H	< 0	0.0218	0.0975	0.4772	0.0012
	312	H — H	< 0	0.0007	0.0038	0.3167	0.0003
19	222	O — O	< 0	0.0115	0.0658	0.4308	0.0020
	395	O — H	< 0	0.0027	0.0191	0.3270	0.0012
	374	O — Pt	< 0	0.0170	0.0785	0.4594	0.0015



1



2

Напротив, точка **395** демонстрирует крайне низкие значения $\rho = 0.0027$ а. е. и положительный $H(r)$, что свидетельствует о слабом электростатическом взаимодействии, вероятно, типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ или ван-дер-ваальсова контакта. Подобные точки, согласно Koch & Popelier [2], играют вспомогательную роль в формировании конформационной стабильности комплекса.

В структуре **1** было выделено две ВСР: точка **265** и **312**. Первая демонстрирует характеристики направленного нековалентного взаимодействия умеренной силы между группами аминолевулиновой кислоты и поверхностью фуллеренола. Электронная плотность в точке **265** составляет $\rho = 0.0218$ а. у., лапласиан $\nabla^2\rho = +0.0975$ а. у., а энергия Гамильтона положительна ($H(r) = +0.00106$ а. у.), что указывает на взаимодействие замкнутого типа (closed-shell), преимущественно электростатической природы [1, 2].

Вторая точка (ВСР **312**) относится к крайне слабому межфрагментному взаимодействию. Значения $\rho = 0.00070$ а. у., $\nabla^2\rho = +0.0376$ а. у., $H(r) = +0.00025$ а. у. указывают на минимальный вклад данного взаимодействия в стабилизацию комплекса. Оно может быть интерпретировано как остаточный ван-дер-ваальсов контакт или флуктуационный эффект, не имеющий значимой структурной функции [2–4].

Сравнение структуры **2** со структурой **1** показывает, что ковалентное включение аминолевулиновой кислоты к фуллеренулу приводит к большему числу и более выраженным электронным характеристикам критических точек связи, отражающим стабильность и направленность внутренних взаимодействий [1, 5]. Тем не менее, система **1** обладает преимуществами в контексте обратимости связывания и гибкости молекулярной платформы, что имеет решающее значение при разработке систем контролируемой доставки.

Следовательно, можно заключить, что комплекс **1** формирует слабую, но специфичную точку фиксации, достаточную для удержания аминолевулиновой кислоты на поверхности фуллеренола без формирования прочной ковалентной связи. Такая структура делает систему особенно ценной для фотодинамической терапии, поскольку обеспечивает избирательное высвобождение активного вещества в ответ на фотостимуляцию [6].

Работа выполнена в рамках проекта ГПНИ «Конвергенция 2025». Вычисления проводились на вычислительном кластере НИИ ядерных проблем.

Литература

1. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – Oxford University Press. – 1990.
2. Koch U., Popelier P. L. A. Characterization of C–H–O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density // J. Phys. Chem. – 1995. – No. 99. – P. 9747–9754.
3. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Interplay of hydrogen bonds and lone pairs from the topology of the electron density distribution // Chem. Phys. Lett. – 1998. – No. 285. – P. 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0).
4. Rozas I., Alkorta I., Elguero J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – No. 122. – P. 11154–11161.
5. Pd and Pt metal atoms as electron donors in σ -hole bonded complexes / W. Zierkiewicz [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. – No. 25 – P. 26172–26183.
6. Photodynamic therapy of cancer: an update / P. Agostinis [et al.] // CA Cancer J. Clin. – 2011. – No. 61. – P. 250–281.

СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ СПОСОБОВ ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА

Е. А. Дрони́на, Н. Г. Ковальчук, С. Л. Прищепа

Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, lizadronina@yandex.by

Гетеропереходы на основе графена в контакте с полупроводником или дихалькогенидами переходных металлов показали большую перспективу для эффективного преобразования электромагнитного излучения в диапазоне от ультрафиолета до инфракрасного в электрический ток. При этом выбор графена обусловлен его уникальными оптоэлектронными свойствами, которые отличают его от других материалов. Во-первых, фотогенерированные носители в нем демонстрируют сверхбыстрый динамический процесс, а время их рекомбинации обычно составляет десятки пикосекунд, что весьма перспективно для производства сверхбыстрых фотодетекторов. Во-вторых, нулевая ширина запрещенной зоны графена позволяет ему обнаруживать оптический сигнал в сверхшироком спектральном диапазоне, охватывающем ультрафиолет, видимый свет, атмосферные окна инфракрасного излучения и даже терагерцовые частоты.

Характеристики фотодетекторов, сформированных на основе гетеропереходов графен/кремний, помимо качества поверхности кремния существенно определяются как свойствами самого графена, так и соответствующим способом создания контакта. В частности, дефекты поверхности (складки) в графене и наличие полимерных остатков, возникающих вследствие процесса переноса графена, как правило, снижают его проводимость и ограничивают подвижность

носителей заряда. Таким образом, значимой и актуальной является разработка методов переноса графена, который бы не только способствовал сохранению целостности переносимого материала, но и обеспечивал бы минимальную концентрацию носителей заряда, а также создавал бы меньшую концентрацию дефектов поверхности (складок).

В данной работе проведены сравнительные исследования влияния материала каркаса и различных обработок на электронные и механические свойства графена. В частности, представлены результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света структуры ХПО графена перенесенного на подложку SiO_2/Si с использованием каркаса из ПММА, парафина, полиакрилата и циклогексана прошедших сложную обработку.

Экспериментальная часть. Синтез малослойного (~3 слоя) и однослойного графена осуществлялся методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении, как описано в работах [1, 2] соответственно.

Перенос графена с поверхности медной фольги на поверхность подложки SiO_2/Si осуществлялся как с использованием каркаса (для однослойного графена), так и бескаркасным методом (для малослойного графена). Подробное описание бескаркасного метода переноса, а также переноса посредством полиметилметакрилата и парафина представлено в работах [3, 4] соответственно.

Для переноса однослойного графена с помощью каркаса из полиакрилата раствор последнего распылялся на рабочую сторону медной фольги на центрифуге (скорость вращения 3000 об/мин, время 30 с). Образцы также подвергались экспонированию в ультрафиолете (длина волны 254 нм) в течение 1 ч, последующей жидкофазной обработке в ацетоне (в течении 1 ч с последующим выдерживанием образца в ацетоне в течении 12 ч), парах ацетона и термической обработке в вакууме (10^{-3} Па) в течение 3 ч при температуре 400 °С.

Методика переноса с помощью каркаса из циклогексана включает в себя следующие этапы:

1) на рабочую сторону медной фольги при комнатной температуре наносился циклогексан;

2) покрытый циклогексаном образец помещался в водный раствор FeCl_3 , предварительно охлажденный до $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. В процессе травления меди проводилось дополнительное нанесение циклогексана;

3) после затвердевания каркаса, образцы промывались от продуктов травления в деионизированной воде при $2\text{ }^{\circ}\text{C}$; затем образец переносился на поверхность подложки SiO_2/Si , также предварительно охлажденной до $2\text{ }^{\circ}\text{C}$;

4) перенесенный на поверхность подложки SiO_2/Si образец помещался в вентилируемое пространство при комнатной температуре на 24 ч, где происходило испарение каркаса;

5) образцы дополнительно подвергались отжигу в вакууме (10^{-3} Па) в течение 3 ч при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты и их обсуждение. Исследование электрических свойств (концентрации носителей заряда) графена посредством корреляционного анализа зависимости положений полос G и 2D (рис. 1, а) показал, что концентрация носителей заряда в перенесенном посредством различных каркасов графене находится в пределах $(3\text{--}12)\cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$. Кроме того, анализ положения полос 2D и G (рис. 1, а) позволяет заключить, что графен, перенесенный с помощью каркаса из ПММА, имеет менее выраженное распределение экспериментальных точек вдоль линии распределения напряжения ε по сравнению с графеном, перенесенном с помощью каркасов из парафина и полиакрилата. Также, для образца, перенесенного с помощью каркаса из ПММА, достигается наилучшее соотношение интенсивностей полос 2D/G, а также лучшее соотношение интенсивностей полос G/D (таблица). В то же время, значения ширин на полувысоте полос G и 2D

($FWHM_{2D}$ и $FWHM_G$) значительно уступают значениям, полученным для графена перенесенного с помощью каркасов из парафина и полиакрилата. В свою очередь графен, перенесенный с помощью каркаса из парафина имеет более выраженное распределение экспериментальных точек вдоль линии распределения концентрации носителей заряда (рис. 1, *a*).

Таблица

Основные характеристики типичных КР спектров

Материал каркаса	$FWHM_G$, см ⁻¹	$FWHM_{2D}$, см ⁻¹	I_{2D}/I_G	I_G/I_D
Парафин	25	44	2.2	5
ПММА	35	47	3.8	7
Полиакрилат	26	40	2.9	5

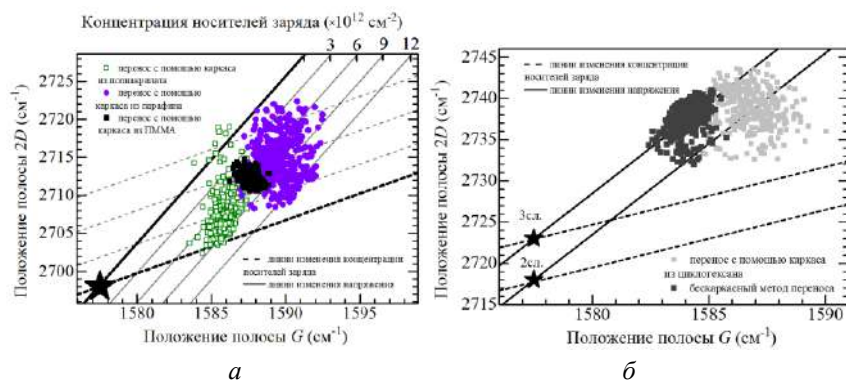


Рис. 1. Экспериментальные зависимости положения полосы 2D от положения полосы G для образцов однослойного (*a*) и малослойного (*б*) графена, перенесенного бескаркасным методом и с помощью различных каркасов. Линии постоянного напряжения и постоянной концентрации носителей заряда проведены согласно работ [5] и [6] соответственно

На рис. 1, б представлены сравнительные исследования концентрации носителей заряда n и относительного напряжения ε в малослойном графене, перенесенном как бескаркасным методом, так и с помощью каркаса из циклогексана.

Стоит отметить, что перенос графена с помощью каркаса из циклогексана приводит к минимальным изменениям в соотношении интенсивностей полос $2D/G$, в соотношении интенсивностей полос G/D и в значениях ширин на полувысоте полос G и $2D$. Однако необходимым условием качественного переноса графена является тщательный контроль температурных условий промывки, так как это может вызвать плавление циклогексана с последующим отделением графена.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего совершенствования методик переноса ХПО графена на целевую подложку, что, в свою очередь, позволит повысить эффективность разрабатываемых на их основе устройств.

Литература

1. Мониторинг степени легирования графена посредством анализа спектров комбинационного рассеяния света / Н. Г. Ковальчук [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 2017 – Т. 84, № 6. – С. 915–919.
2. Raman Spectroscopy Study of the Charge Carrier Concentration and Mechanical Stresses in Graphene Transferred Employing Different Frames / E. A. Dronina [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2023. – Vol. 90, No. 4. – P. 775–782.
3. Facile Graphene Transfer Using Commercially Available Liquid Bandage / Y. Zhang [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – Vol. 4, No. 7. – P. 7272–7279.
4. Molecular caging of graphene with cyclohexane: transfer and electrical transport / L. A. Belyaeva [et al.] // ACS Central

Science. – 2016. – Vol. 2, No. 12. – P. 904–909.

5. Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons / J. Zabel [et al.] // Nano letters. – 2012. – Vol. 12, No. 2. – P. 617–621.

6. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene / J. E. Lee [et al.] // Nature communications. – 2012. – Vol. 3, No. 1. – P. 1024.

ВНЕДРЕНИЕ НАНОСТРУКТУР В МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ НЕСЪЕМНЫХ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

А. Л. Ермолович, Ю. Б. Воробьева

ФГБВОУ ВО «Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова» МО РФ, г. Санкт-Петербург, Россия

Введение. В современном стоматологическом производстве особое значение приобретает создание материалов с улучшенными физико-механическими свойствами: повышенной прочностью, стабильностью, удобством в использовании и другими.

В условиях импортозамещения особую актуальность приобретает разработка отечественных материалов и улучшение свойств уже имеющихся.

Стеклоиономерные цементы широко применяются в терапевтической и ортопедической стоматологии. Их применяют для фиксации несъемных ортопедических конструкций благодаря своим биосовместимым свойствам и хорошей адгезии к тканям зуба. Однако их физические характеристики и рабочие свойства требуют дальнейшего улучшения для повышения надежности и эффективности стоматологического лечения.

Одним из перспективных подходов является использование наноматериалов для модификации традиционных цементах. В частности, диоксид титана (TiO_2) обладает уникальными физико-химическими свойствами, включая фотокаталитическую активность, биосовместимость и устойчивость к агрессивным средам.

Цель: оценка влияния коллоидного раствора TiO_2 на физико-механические свойства стеклоиономерных цемента для фиксации зубных протезов.

Стеклоиономерные цементы (СИЦ) были разработаны в 1970-х годах и с тех пор нашли широкое применение в стоматологии благодаря своим биосовместимым свойствам, способности к химической адгезии и низкой токсичности [1]. Однако их недостатками являются относительно низкая механическая прочность и чувствительность к влажной среде [2].

Для повышения характеристик СИЦ проводятся различные модификации: добавление фтора, использование наночастиц металлов или диоксидов металлов [3]. В частности, нанодиоксид титана широко исследуется как добавка для улучшения механических свойств композитных материалов [4]. Его наночастицы способствуют укреплению структуры за счет межмолекулярных взаимодействий и увеличения плотности матрицы.

Ранее было показано, что использование коллоидных растворов TiO_2 способствует повышению прочности материалов в различных областях медицины и промышленности [4]. В стоматологии подобные подходы позволяют увеличить стойкость к механическим нагрузкам и улучшить адгезию [5].

Несмотря на положительные результаты, применение коллоидного раствора TiO_2 в составе СИЦ остается недостаточно изученным. В связи с этим актуально исследовать влияние такого модификатора на свойства цемента для фиксации зубных протезов.

Материалы и методы. В исследовании использованы два стеклоиономерных цемента: Aqua Meron (VOCO) и Ортофикс С (ВладМиВа). В качестве модификатора применялся коллоидный раствор диоксида титана (TiO_2), полученный методом ультразвукового диспергирования

наночастиц в дистиллированной воде с концентрацией 10%.

Образцы цемента замешивали двумя способами: традиционно – на дистиллированной воде; экспериментально – на коллоидном растворе TiO_2 в соотношении 1:1 по объему. После замешивания образцы формировали по стандартным методикам согласно ГОСТам.

Параметры исследования включали:

1. Время работы (рабочее время) определялось по стандарту ISO 9917-91.

2. Время затвердевания также определялось по стандарту ISO 9917-91.

3. Прочность на сжатие измерялась через 24 часа после затвердевания с использованием машины SHIMAZU.

4. Деформация при нагрузке оценивалась при приложении нагрузки до разрушения при использовании программного обеспечения, установленного на компьютер, подключенный к машине SHIMAZU.

Статистическая обработка данных проводилась при помощи программы Statistica. Значения считались статистически значимыми при $p < 0.05$.

Результаты исследований представлены в таблице.

Как видно из данных, замешивание на коллоидном растворе TiO_2 увеличивает рабочее время у обоих материалов примерно на половину: у Aqua Meron на 48%, у Ортофикс С на 31%. Время окончательного затвердевания увеличилось у Ортофикс С почти вдвое: с 8 до 15 минут; у Aqua Meron оно выросло незначительно.

Наиболее заметное изменение наблюдается в прочности на сжатие: у Aqua Meron увеличение примерно на 22%, а у Ортофикс С – более чем в два раза (112%). Это свидетельствует о существенном укреплении структуры материала за счёт внедрения наночастиц TiO_2 .

Деформация при нагрузке также показала снижение деформируемости у модифицированных образцов, что

свидетельствует о повышении жесткости материала.

Таблица

Результаты исследований образцов

Параметр	Aqua Meron (вода)	Aqua Meron (TiO ₂)	Ортофикс С (вода)	Ортофикс С (TiO ₂)
Рабочее время, мин	2.5 ± 0.2	3.7 ± 0.3*	2.8 ± 0.2	3.7 ± 0.3*
Время затвердевания, мин	6.0 ± 0.4	6.5 ± 0.3*	8.0 ± 0.5	15.0 ± 0.7*
Прочность на сжатие, МПа	150 ± 10	184 ± 12*	120 ± 8	255 ± 15*

*Примечание: статистически значимое отличие по сравнению с контрольными образцами ($p < 0.05$).

Обсуждение результатов. Полученные результаты подтверждают гипотезу о положительном влиянии коллоидного раствора TiO₂ на свойства стеклоиономерных цементах для фиксации зубных протезов.

Увеличение рабочего времени облегчает работу стоматолога за счёт расширения временного окна для манипуляций без риска преждевременного затвердевания материала.

Увеличение времени затвердевания способствует более контролируемому процессу установки конструкции.

Наиболее значимый эффект наблюдается в повышении прочности на сжатие у Ортофикс С – более чем в два раза по сравнению с контрольными образцами. Это связано с формированием более плотной структуры за счёт наночастиц TiO₂, которые способствуют укреплению межмолекулярных связей внутри матрицы цемента.

Повышенная прочность обеспечивает большую

устойчивость к механическим нагрузкам при эксплуатации протеза, что особенно важно для несъемных конструкций под постоянными жевательными нагрузками.

Кроме того, снижение деформации говорит о повышенной жесткости материала, что способствует более точной фиксации протеза без риска его смещения или повреждения.

Однако необходимо учитывать возможные ограничения: влияние наночастиц на биосовместимость и долговечность материала требует дальнейших исследований.

Заключение. Использование коллоидного раствора диоксида титана при замешивании стеклоиономерных цементах значительно улучшает их физико-механические свойства: увеличивает рабочее время, удлиняет время затвердевания, повышает прочность на сжатие, снижает деформацию под нагрузкой.

Особенно выраженные преимущества наблюдаются у отечественного материала Ортофикс С, что важно для развития национальных стоматологических материалов в условиях импортозамещения.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на оценку долговечности таких модифицированных материалов в клинических условиях и их биосовместимости.

Разработанный способ получения улучшенных цементов запатентован под номером № 2788989 от января 2023 г. и может быть внедрён в практику стоматологического производства для повышения качества фиксации зубных протезов.

Литература

1. Smith J., Jones A. Advances in Glass Ionomer Cements // Journal of Dental Materials. – 2015. – Vol. 12, No. 3. – P. 45–52.
2. Лебедеенко И. Ю. Современные отечественные

материалы для безметалловых зубных протезов // Стоматология. – 2017. – Vol. 96, № 1. – С. 60–62.

3. Биденко Н. В. Стеклоиономерные материалы и их применение в стоматологии // Н. В. Биденко. – М.: Книга плюс. – 2003. – 120 с.

4. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chem Rev. 2007. – Vol. 107, No. 7. –P. 2892–2908.

5. Стеклоиономерный цемент для фиксации несъемных зубных протезов: патент РФ № 2788989 // Ю. Б. Воробьева, А. Л. Ермолович, А. М. Ковалевский; заявитель и правообладатель: Федеральное государственное бюджетное военное образовательное учреждение высшего образования «Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова» Минобороны РФ. – № 2021137205; заявл. 15.12.2021; опубл. 26.01.2023.

ВЛИЯНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК¹

И. В. Ершов, А. А. Лаврентьев, Д. Л. Романов

Донской государственный технический университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются на сегодняшний день перспективными объектами исследования благодаря высокому потенциалу их применения в фотовольтаике [1] и оптоэлектронике [2]. Среди наиболее привлекательных свойств УКТ – высокая стабильность, низкая стоимость производства, хорошая растворимость в различных растворителях и низкая токсичность. Графеновые квантовые точки (ГКТ) имеют значительный потенциал в оптоэлектронике благодаря своим уникальным оптическим и электронным свойствам, включая регулируемую ширину запрещенной зоны, хорошую фотoluminesценцию и превосходную подвижность носителей заряда [3]. Однако чистые квантовые точки по-прежнему имеют ряд проблем, включая ограниченный диапазон поглощения, низкий квантовый выход люминесценции и широкие полосы испускания. Ковалентная функционализация может устранить многие из этих ограничений и открыть новые возможности применения ГКТ в оптоэлектронике.

¹Квантовая точка – это наноразмерная структура (нанокристалл) полупроводника, способная ограничивать электроны в трех измерениях таким образом, что у них получаются дискретные уровни энергии. Квантовая точка ведет себя как искусственный атом, свойства которого можно контролировать.

Многочисленные теоретические исследования показали, что селективная функционализация ГКТ может существенно изменить их оптоэлектронные свойства [4].

Ранее было экспериментально показано, что эпоксидная модификация эпитаксиального графена может быть полностью обратимой, и эпоксидные группы не разрушают графен даже при значительном покрытии [5]. Это открывает хорошие перспективы для селективной функционализации путем управления температурой реакции, поскольку эпоксидные группы с различной стабильностью будут десорбироваться при разных температурах без необратимого разрушения углеродного скелета.

В настоящей работе мы прогнозируем поведение ГКТ при эпоксидной функционализации, используя теорию функционала плотности (ТФП) для описания влияния присоединения атомарного кислорода к различным участкам ГКТ и степени покрытия на геометрию системы и, как следствие, на электронные и оптические свойства ГКТ. В качестве модели графеновой точки мы использовали большую молекулу полициклического ароматического углеводорода с формулой $C_{48}H_{18}$, имеющую края типа «зигзаг» и «кресло» [6]. Были рассчитаны индексы реакционной способности к атаке кислородных радикалов, проведен глобальный поиск минимума энергии при адсорбции атомарного кислорода с использованием полуэмпирического гамильтониана сильной связи GFN-xTB [7]. Для энергетически наиболее выгодных позиций присоединения эпоксидной группы на краях и базальной поверхности ГКТ были рассчитаны энергетические барьеры между ними, для чего был произведён расчёт переходных состояний в рамках обобщённого градиентного приближения ТФП с дисперсионной коррекцией. Всего в структуре квантовой точки $C_{48}H_{18}$ можно выделить 13 неэквивалентных позиций эпоксидной группы включая шесть позиций на краях. Наиболее энергетически выгодные конфи-

гурации эпоксидной группы на краях ГКТ приведены на рис. 1. Энергии основного состояния наиболее выгодных конфигураций были рассчитаны в рамках гибридного приближения ТФП (B3LYP/def2-SVP) с атомно-парной дисперсионной коррекцией. Энергия связи кислорода в расчёте на один атом вычислялась по формуле:

$$E_b = (E_{GOQD} - E_{GQD} - NE_O) / N,$$

где E_{GOQD} – энергия основного состояния окисленной ГКТ, E_{GQD} – полная энергия чистой ГКТ, E_O – полная энергия кислородного радикала (спин-триплет), N – общее число атомов кислорода на ГКТ.

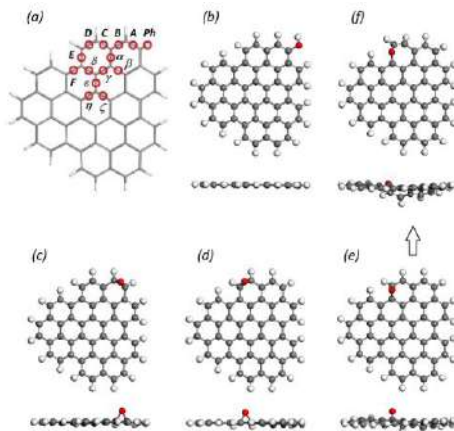


Рис. 1. Структура ГКТ $C_{48}H_{18}$ с возможными положениями эпоксидной группы (a) и энергетически наиболее выгодные позиции кислорода на краях ГКТ: (b) – поз. Ph, (c) – поз. A, (d) – поз. D, (e) – поз. E, (f) – поз. E'

Расчёты показали, что энергетически наиболее выгодным является замещение краевого атома водорода гидроксильной (фенольной) группой (таблица). Из эпоксидных конфигураций наиболее выгодным является расположение

кислорода на К-областях квантовой точки (позиция *A* и *D*). Также энергетически выгодным является разрыв краевых С-С связей (позиция *E*) с образованием эфирного мостика. Для позиций кислорода на базальной поверхности ГКТ энергия связи более чем на 1 эВ ниже, чем на краях, кроме того, эти позиции отделены небольшими энергетическими барьерами (0,6 – 0,7 эВ) друг от друга и от краевых позиций. В то же время стабильные эпоксидные группы на краях ГКТ отделены гораздо большими барьерами (1,3 – 1,5 эВ) от позиций внутри ГКТ и от фенольных конфигураций. Нестабильные краевые конфигурации (позиции *B*, *E*, *F*) при преодолении малых потенциальных барьеров (менее 0,1 эВ) трансформируются в эфирные группы.

Таблица 1

Энергия связи, разность энергий по отношению к наиболее выгодной эпоксидной конфигурации и энергетическая щель ГКТ с одной эпоксидной группой

Позиция кислорода	Энергия связи, эВ	Разность энергий, эВ	Энергетическая щель, эВ
<i>A</i>	-2.95	0.00	2.90
<i>D</i>	-2.86	+0.09	2.78
<i>E</i>	-1.95	+1.00	2.44
<i>E'</i> (эфир)	-2.77	+0.18	2.76
<i>B'</i> (эфир)	-2.78	+0.17	2.85
<i>Ph</i>	-4.54	-1.59	3.07

Анализ профилей потенциальной энергии позволил сделать заключение о том, что в процессе низкотемпературного отжига ГКТ будет происходить миграция кислорода с внутренних позиций на края за счёт преодоления сравнительно невысоких потенциальных барьеров без повреждения

углеродного остова, что открывает перспективы селективной функционализации.

На рис. 2 показаны спектры оптического поглощения, рассчитанные для наиболее выгодных эпоксидных конфигураций на краях ГКТ с использованием упрощенного варианта нестационарной ТФП [8] и гибридного функционала B3LYP.

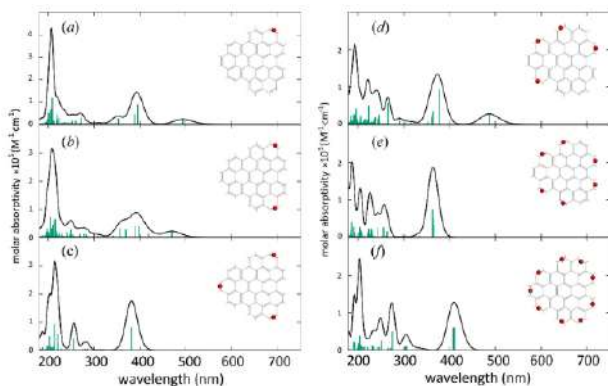


Рис. 2. Спектры оптического поглощения для разных степеней покрытия кислородом на краях ГКТ

Как можно видеть из рис. 2 поглощение ГКТ с эпоксидной функционализацией в видимом диапазоне происходит в интервале от 380 нм до 500 нм и больше зависит от позиций присоединения кислорода чем от его концентрации на краях. Также можно заметить, что повышение концентрации кислорода приводит к уменьшению интенсивности поглощения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00378).

Литература

1. Essner J. B. The emerging roles of carbon dots in solar photovoltaics: a critical review / J. B. Essner, G. A. Baker // En-

viron. Sci.: Nano. – 2017. – Vol. 4. – P. 1216–1263.

2. Zhang M.-K. Graphene quantum dot heterostructure photodetectors: From material to performance / M.-K. Zhang, W.-D. Liu, Y.-P. Gong [et al.] // *Adv. Optical Mater.* – 2022. – Vol. 10. – P. 2201889.

3. Yoon H. Toward highly efficient luminescence in graphene quantum dots for optoelectronic applications / H. Yoon, M. Park, J. Kim [et al.] // *Chem. Phys. Rev.* – 2021. – Vol. 2. – P. 031303.

4. Abdelsalam H. Tuning electronic properties in graphene quantum dots by chemical functionalization: Density functional theory calculations / H. Abdelsalam, H. Elhaes, M.A. Ibrahim // *Chem. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 695. – P. 138–148.

5. Hossain M. Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene / M. Hossain, J. Johns, K. Bevan [и др.] // *Nature Chem.* – 2012. – Vol. 4. – P. 305–309.

6. Kastler M. From Armchair to Zigzag Peripheries in Nanographenes / M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 9526–9534.

7. Grimme S. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1\text{--}86$) / S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov // *J. Chem. Theory Comput.* – 2017. – Vol. 13. – P. 1989–2009.

8. Grimme S. A simplified Tamm-Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules / S. Grimme // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138. – P. 244104.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

А. В. Зеленко

Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь
Zelenko_AV@grsu.by

Введение. Производству наночастиц, наноматериалов и их применению в настоящее время уделяется большое внимание благодаря уникальным физико-химическими свойствам, отличающих их от материалов в макрофазном состоянии. Для получения наночастиц и наноматериалов применяют различные методы. Свойства наночастиц достаточно сильно зависят от технологии их получения. Изменяя условия и процесс их получения можно управлять размерами наночастиц и их формой. Эффективным и активно развиваемым в последнее время методом получения наночастиц является их синтез из плазмы. Для этого, на первом этапе, макрофазный материал превращается в плазму, а, на втором этапе, из плазмы синтезируются наночастицы. Из плазменных методов наибольшее распространение получили импульсная лазерная абляция [1–3] и электрический взрыв макрофазных материалов в жидкостях или плотных газах [4]. Интерес к импульсной лазерной абляции обусловлен развитием лазерных технологий и лазерной спектроскопией [5–6], тогда как электрический взрыв применяется в энергетике, синтезе алмазов, нанотехнологиях, плазменных технологиях и других отраслях.

Целью настоящей работы является изучение влияния

параметров электрического взрыва меди и алюминия в дистиллированной воде на свойства полученных наночастиц.

Методика исследований. Экспериментальная установка для электрического взрыва проводников в жидкостях создана на концептуальной основе систем возбуждения электроразрядных лазеров и эксимерных ламп [7–8]. Выходные параметры экспериментальной установки рассчитывались на основе методик, описанных в [9–11].

Электрическому взрыву подвергались образцы меди марки М1 диаметром 0,4 мм и длиной 80 мм, а также алюминия марки АД0 диаметром 0,8 мм и длиной 80 мм. Эксперименты проводились в одинаковых объемах дистиллированной воды равных 500 см³. Размерные характеристики полученных наночастиц исследовались на атомно-силовом микроскопе NT-206 после их осаждения на предметные стекла.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2 приведены гистограммы размерных распределений наночастиц, синтезированных в плазме электрического взрыва меди и алюминия, в зависимости от энергии электрического взрыва макрофазных образцов.

Доля наночастиц размером до 60 нм превышает 60%. Морфологическое сходство наночастиц указывает на аналогичные механизмы их формирования. При этом наночастицы меди имеют несколько меньшие размеры. С увеличением энергии вложенной в электрический взрыв макрообразца доля более крупных наночастиц снижается.

На рис. 3 представлены зависимости «среднеарифметического» d_{ca} и «среднеобъемного» d_{co} размера наночастиц меди и алюминия от энергии электрического взрыва макрофазных образцов. Видно, что с ростом энергии электрического взрыва макрофазных образцов «среднеарифметический» и «среднеобъемный» размер синтезированных наночастиц уменьшается как для меди, так и для алюминия.

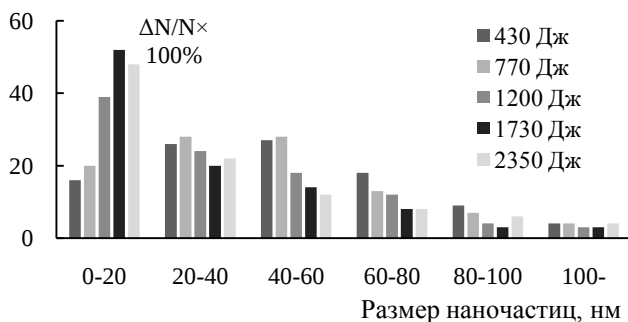


Рис. 1. Распределение наночастиц меди по размерам

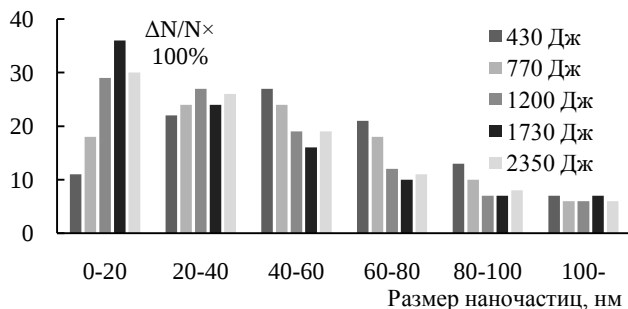


Рис. 2. Распределение наночастиц алюминия по размерам

При энергиях электрического взрыва в 1730 Дж наблюдается минимальный размер полученных наночастиц. При энергиях электрического взрыва 2350 Дж размер полученных наночастиц несколько увеличивается. Это более выражено для наночастиц меди. Из рис. 3 видно, что размер наночастиц алюминия несколько больший, чем наночастиц меди.

На рис. 4 представлены зависимости «среднеарифметического» d_{ca} и «среднеобъемного» d_{co} размера наночастиц меди и алюминия от числа взорванных образцов в одном и том же объеме дистиллированной воды. С увеличением числа взорванных образцов размер как наночастиц меди, так и

наночастиц алюминия возрастает. Это может быть обусловлено поглощением УФ излучения наночастицами, находящимися в воде, от последующих взрывов проводников, а также воздействием ударных волн. Более детально говорить о структуре и химическом составе полученных наночастиц можно будет после проведения дополнительных исследований.

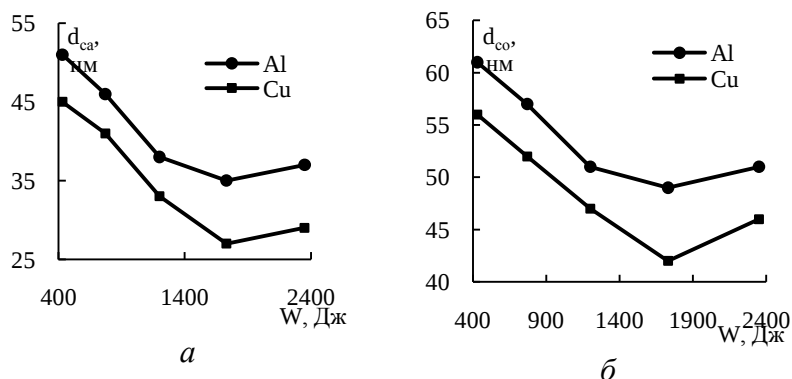


Рис. 3. Зависимости «среднеарифметического» (а) и «средне-объемного» (б) размеров наночастиц от энергии электрического взрыва образцов меди и алюминия

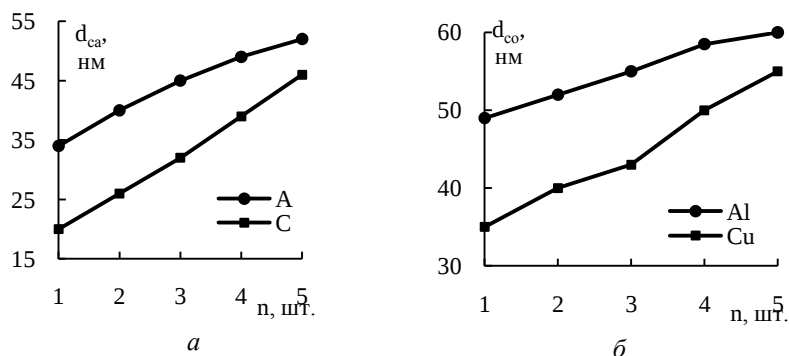


Рис. 4. Зависимости «среднеарифметического» (а) и «средне-объемного» (б) размера наночастиц от числа диспергированных образцов меди и алюминия в одном и том же объеме воды

Заключение. Исследовано влияние энергии электрического взрыва макрофазных образцов меди и алюминия в дистиллированной воде на размерные характеристики синтезированных наночастиц. Методами АСМ микроскопии исследованы размерные распределения осажденных на кварцевые подложки наночастиц меди и алюминия, полученных в плазме электрического взрыва их макрофазных образцов. Показано, что с ростом энергии электрического взрыва максимумы размерных распределений синтезированных наночастиц смещаются в сторону наночастиц меньших размеров, растет их концентрация и удельная площадь поверхности. С ростом числа взорванных в одном и том же объеме воды образцов наблюдается рост как «среднеарифметического», так и «среднеобъемного» размера наночастиц.

Литература

1. Лещик С. Д. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, И. Г. Сергиенко, М. Ю. Серенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14, № 2. – Р. 84–87.
2. Зноско К. Ф. Механизмы усиления интенсивности спектральных линий плазмы и роста выноса материала из эрозионного кратера при двухимпульсной лазерной абляции // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інформатыка. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 116–132.
3. Лещик С. Д. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, Ю. К. Калугин // Вестник Брестского ГТУ. Серия: Машиностроение. – 2014. – № 4. – С. 6–10.
4. Зноско К. Ф. Размерные характеристики наночастиц, синтезированных в плазме электровзрывного разряда // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка.

Инфарматика. – 2024. – Т. 14, № 1. – С. 81–92.

5. Ануфрик С. С. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, С. Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарм. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 57–63.

6. Курьян Н. Н. Временная динамика свечения лазерно-эмиссионного факела глины / Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, В. В. Григуть // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інф. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 101–110.

7. Зноско К. Ф. Коаксиальные ХеСl-эксилампы барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматика. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 74–85.

8. Зноско К. Ф. Системы высокочастотного возбуждения ХеСl-эксиламп барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 28–39.

9. Anufrik S. S. Kinetic model for ХеСl-lasers / S. S. Anufrik, A. P. Volodenkov, K. F. Znosko // 8th International conference on laser and fiber-optical networks modeling, LFNМ 2006 : Proceedings of the conference, Kharkiv, Ukraine, 29 June–1 July 2006. – Kharkiv, 2006. – Art. 4018200. – P. 80–83.

10. Anufrik S. Modeling of emission characteristics of ХеСl excilamps in pulse-periodic mode of work / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // High Temperature Material Processes. – 2014. – Vol. 18, No. 3. – P. 181–196.

11. Anufrik S. Simulation of active medium of ХеСl lasers / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // International Conf. on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Advanced Lasers and Systems / Eds.: V. A. Orlovich, V. Panchenko, I. A. Scherbakov. – Minsk, 2007. – Vol. 6731. – Art. 673106.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА
 $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$**

Д. А. Зерница¹, В. Г. Шепелевич²

¹УО Мозырский государственный педагогический
университет им. И. П. Шамякина, г. Мозырь, Беларусь

²Белорусский государственный университет, г. Минск

В работе рассматриваются вопросы влияния малых добавок легирующих элементов (алюминия и кремния) на бинарную систему на основе Sn–Zn, полученную методом высокоскоростного затвердевания из расплава, на структуру в условиях изотермического отжига. Приводится анализ структуры в поперечном сечении быстрозатвердевшего сплава с описанием процессов формирования дисперсной структуры.

Введение. В настоящее время сохраняется значительный практический интерес к материалам, полученным при высокоскоростном затвердевании, из-за их необычной структуры и уникальных свойств. Многокомпонентные сплавы на основе бинарной системы олово–цинк имеют широкое применение в промышленности, и даже небольшие добавки легирующих компонентов могут значительно улучшить их технологические и эксплуатационные характеристики [1]. Целью данной работы является изучение влияния сверхвысоких скоростей охлаждения на структуру быстрозатвердевших фольг многокомпонентных сплавов системы Sn–Zn–Si–Al как в исходном состоянии, так и после термического воздействия.

Основная часть. Изготовление сплава $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$ (мас.%) проводилось согласно методике, описанной в ранней работе [2]. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [1], была не менее 10^6 К/с. Химический состав и структура изучалась с помощью растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре «Rigaku Ultima IV».

Анализируя дифрактограммы, было выявлено, что быстрозатвердевший сплав состоит из твёрдых растворов олова и цинка, наряду с наличием слабоинтенсивных рефлексов, соответствующих фазам кремния и алюминия.

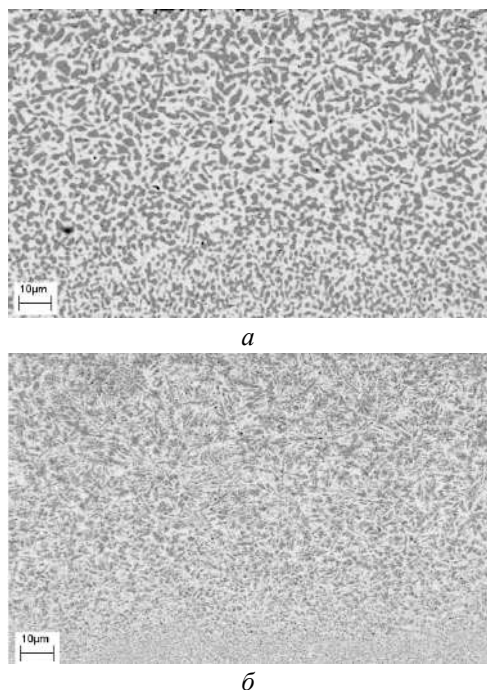


Рис. 1. Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$ (мас.%): *a* – в исходном состоянии; *б* – после отжига 170 мин/150 °С

Формирование структуры, показанной на рис. 1, *а*, связано с сильным переохлаждением жидкости. Переохлаждённый расплав представляет собой пересыщенный раствор, в котором при температурах, близких к эвтектическим, начинается кластерообразование, структура которых напоминает структуру кристаллических фаз. При температурах выше эвтектических кластеры неустойчивы и растворяются под воздействием теплового атомного движения. Устойчивость кластеров наблюдается в области доэвтектических температур. В таких условиях кластеры растут, образуя кристаллиты. Процесс кластерообразования случайный, что объясняет однородность кристаллических фаз быстрозатвердевшего сплава $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$ (мас. %).

Быстрозатвердевший сплав $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$ (мас. %) находится в термодинамически неустойчивом состоянии [2]. В процессе изотермического отжига структура быстрозатвердевшего сплава (рис. 1, *б*) изменяется, становится дисперсной. По результатам рентгеноспектрального микроанализа установлено, что атомы цинка растворяются в матричном растворе оловянной фазы.

Заключение. Таким образом, быстрозатвердевший сплав $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$ (мас. %) имеет дисперсную структуру, состоящую после изготовления и выдержки при комнатной температуре из твёрдых растворов олова и цинка, и дисперсных частиц легирующих элементов. Измельчение выделений фаз обуславливается высокой степенью переохлаждения жидкости. Выявлено, что при изотермическом отжиге при 150 °С средний размер выделений цинка снижается в 3 раза, а объёмная доля Zn цинка уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках гранта № Ф24МП-054.

Литература

1. Герман Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Г. Герман. – М. : Металлургия, 1986. – 375 с.
2. Zernitsa D. A. Study of the Structure and Properties of Rapidly Solidified Tin–Zinc Eutectic Alloys Doped with Antimony / D. A. Zernitsa, V. G. Shepelevich // Inorganic Materials : Applied Research. – 2023. – Vol. 14, No. 1. – P. 86–95.

РАЗМЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОЧАСТИЦ БИМЕТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО РАЗРЯДА

К. Ф. Зноско, В. В. Тарковский

Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь
znosko@rambler.ru

Введение. В последние годы наночастицы нашли широкое применение в науке, технике, производстве. Одним из перспективных и достаточно изученных методов получения наночастиц является их синтез в плазме, возникающей при импульсной лазерной абляции материалов в жидкой среде [1, 2]. Этому способствовало использование импульсных лазеров для обработки материалов и лазерно-эмиссионного спектрального анализа [3–5]. Перспективным, но менее изученным, является синтез наночастиц в плазме электровзрывного разряда в жидкости [6]. Электровзрывной разряд возникает при пропускании импульса электрического тока через тонкий проводник, расположенный между двумя электродами в жидкости. Под действием тока он превращается в плазму и в жидкости зажигается электровзрывной разряд. После прекращения тока происходит охлаждение плазмы, ее рекомбинация и формирование наночастиц, которые аккумулируются в окружающей жидкости.

Целью работы является исследование размерных особенностей наночастиц биметалла Cu-Ag, синтезированных в плазме электровзрывного разряда в дистиллированной воде.

Экспериментальная установка и методика исследований. Синтез наночастиц осуществлялся на эксперимен-

тальной установке, в основу которой положены наработки, накопленные при создании систем возбуждения электроразрядных эксимерных лазеров и эксиламп [7–8]. Параметры электрических импульсов и плазмы моделировались на основе методов, используемых при разработке газовых лазеров и ламп [9–11]. Для диспергирования использовался биметалл Cu-Ag (медный проводник диаметром 0,4 мм в коаксиальной серебряной оболочке толщиной 50 мкм) длиной 80 мм. Диспергирование биметалла проводилось в дистиллированной воде объемом 500 см³ в реакторе открытого типа.

Для исследования структуры, морфологии и размерных распределений синтезированных наночастиц применялся атомно-силовой микроскоп NT-206. Несколько капель полученной наносuspension наносилось на кварцевое предметное стекло. После испарения воды наночастицы оседали на него. Образцы для исследования на АСМ микроскопе – это предметные стекла с осажденными на них наночастицами. Полученные АСМ-изображения обрабатывались с помощью специализированного программного обеспечения, позволяющего строить как фронтальные, так и боковые изображения топографии поверхности.

Полученные результаты и их обсуждение. При диспергировании биметалла Cu-Ag в электровзрывном разряде были получены наносuspension серо-медного цвета с пониженным светопропусканием по сравнению с чистой дистиллированной водой. Светопропускание снижалось с увеличением вводимой в разряд энергии и числом взорванных образцов в одном и том же объеме воды. Для устранения крупных частиц и агломератов полученные наносuspension отстаивались в течение нескольких часов перед подготовкой образцов для АСМ исследований.

На рис. 1 представлены гистограммы распределения размерных характеристик наночастиц биметалла Cu-Ag,

в зависимости от энергии, вводимой в электровзрывной разряд. Максимумы этих распределений находились в диапазоне 20–60 нм, в котором находилось более половины всех наночастиц. Наночастиц размером до 20 нм – меньше 20%, а наночастиц размером свыше 100 нм – меньше 10%. С увеличением вводимой энергии максимум размерного распределения смещается в сторону наночастиц больших размеров.

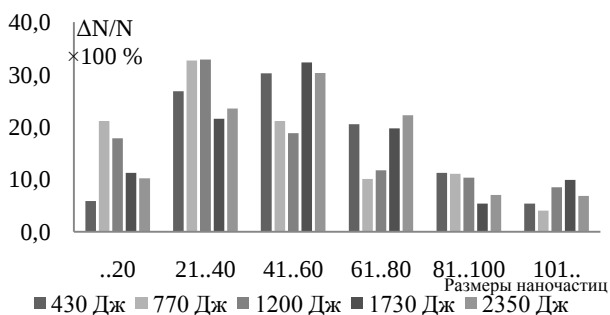


Рис. 1. Гистограммы распределения размерных характеристик наночастиц биметалла Cu-Ag

На рис. 2 и 3 показаны зависимости «среднеарифметического» d_{ca} и «среднеобъемного» d_{co} размера синтезированных наночастиц Cu-Ag в зависимости от введенной в разряд энергии. Видно, что с ростом введенной в разряд энергии наблюдается сначала уменьшение, а затем некоторое возрастание размеров наночастиц. При электровзрывном диспергировании проводников участвуют два основных процесса. Первым является испарение материала и разлет микро- и нанокпель за счет термического нагрева. Вторым – зажигание электрического разряда в продуктах испарения и разлета с образованием разрядной плазмы. Преобладание процесса определяется отношением введенной в материал энергии к энергии сублимации материала. При энергиях в 430 Дж преобладает первый процесс, что приводит к образованию

более крупных наночастиц. При энергиях больших 770 Дж значительную роль уже играет второй процесс, характеризующийся более интенсивным диспергированием и образованием мелких наночастиц.

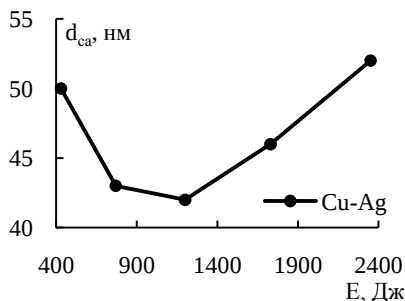


Рис. 2. Зависимость «среднеарифметического» размера наночастиц Cu-Ag от введенной энергии

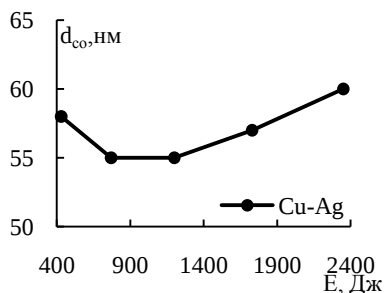


Рис. 3. Зависимость «среднеобъемного» размера наночастиц Cu-Ag от введенной энергии

Возникновение самостоятельного разряда в продуктах термического диспергирования приводит к дополнительному диспергированию микрокапель, их испарению и ионизации. Это должно приводить к образованию мелких наночастиц и росту их концентрации, что подтверждается снижением светопропускания полученных наносuspensions с увеличением вводимой в проводник энергии.

Однако АСМ исследования показывают, что с ростом вводимой в электровзрывной разряд энергии размеры наночастиц возрастают. Возможными причинами этого является: укрупнение наночастиц в процессе выпаривания воды при пробоподготовке; увеличение температуры плазмы с ростом вкладываемой в электровзрывной разряд энергии и интенсификацией взаимодействия с продуктами распада воды; образование оксидных наночастиц и наночастиц в оксидной оболочке. Вовлечение кислорода в структуру наночастиц

приводит фактически к росту полной массы наночастиц, что при исследованиях маскируется ростом их размеров.

Заключение. Методами АСМ микроскопии исследованы размерные характеристики наночастиц, осажденных на предметные стёкла из наносuspensions, полученных методом электровзрывного разряда биметалла Cu-Ag. Показано, что профили размерных распределений наночастиц с ростом энергии вводимой в разряд смещаются в сторону наночастиц больших размеров. При этом как «среднеобъемный» так и «среднеарифметический» размеры наночастиц Cu-Ag сначала уменьшаются, а потом показывают некоторый рост.

Литература

1. Лещик С. Д. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, И. Г. Сергиенко, М. Ю. Серенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14, № 2. – Р. 84–87.

2. Лещик С. Д. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, Ю. К. Калугин // Вестник Брестского ГТУ. Серия: Машиностроение. – 2014. – № 4. – С. 6–10.

3. Зноско К. Ф. Механизмы усиления интенсивности спектральных линий плазмы и роста выноса материала из эрозионного кратера при двухимпульсной лазерной абляции // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 116–132.

4. Курьян Н. Н. Временная динамика свечения лазерно-эмиссионного факела глины / Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, В. В. Григуть // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 101–110.

5. Ануфрик С. С. Исследование микроэлементного

химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, С. Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 57–63.

6. Зноско К. Ф. Размерные характеристики наночастиц, синтезированных в плазме электровзрывного разряда // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2024. – Т.14, № 1. – С. 81–92.

7. Зноско К. Ф. Системы высокочастотного возбуждения ХеСl-эксиламп барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 28–39.

8. Зноско К. Ф. Коаксиальные ХеСl-эксилампы барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2019. – Т.9, № 3. – С. 74 –85.

9. Anufrik S. Simulation of active medium of ХеСl lasers / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // International Conf. on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Advanced Lasers and Systems / Eds.: V. A. Orlovich, V. Panchenko, I. A. Scherbakov. – Minsk, 2007. – Vol. 6731. – Art. 673106.

10. Anufrik S. S. Kinetic model for ХеСl-lasers / S. S. Anufrik, A. P. Volodenkov, K. F. Znosko // 8th International conference on laser and fiber-optical networks modeling, LFNМ 2006 : Proceedings of the conference. Kharkiv, Ukraine, 29 June–1 July 2006. – Kharkiv, 2006. – Art. 4018200. – P. 80– 83.

11. Anufrik S. Modeling of emission characteristics of ХеСl excilamps in pulse-periodic mode of work / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // High Temperature Material Processes. – 2014. – Vol. 18, No. 3. – P. 181–196.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ НА НАНОСТРУКТУРЫ В ЖИДКОСТИ

А. А. Казьмин, В. В. Тарковский

Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь,
Kazmin_AA@grsu.by

Введение. В настоящее время наночастицы металлов, сплавов, полупроводников и композитов широко используются в производстве новых материалов, энергетике, электронике, биологии, медицине, фармакологии. Они применяются в микросхемах, чипах, сенсорах, светоизлучателях, аккумуляторах, сверхпроводниках, солнечных батареях и др. Хотя на сегодняшний день существует достаточно большое количество методов получения наночастиц, но управлять их размерным распределением позволяют далеко не все. Относительно неплохо можно управлять размерным распределением, получаемых наночастиц, при их синтезе в лазерно-абляционной плазме [1, 2]. Эта технология получила развитие как сопутствующая при разработке методов лазерной обработки изделий и LIBS спектрального анализа [3–5]. Однако производительность этого метода является низкой и промышленное его применение, по всей видимости, не перспективно.

Значительно более производительным методом получения наночастиц является электрический взрыв проводников в жидкости или в газовой среде высокого давления [6]. Под действием импульсного тока большой величины проводник нагревается, плавится, испаряется, а пар ионизи-

руется. На месте проводника образуется плазменный канал, температура которого значительно выше температуры испарения металла. Образование наночастиц происходит на стадии рекомбинации плазмы по мере ее остывания и схлопывания плазменного канала. Изменяя параметры электрического взрыва можно управлять составом, размерным распределением и свойствами наночастиц.

Целью данной работы является исследование особенностей структуры, морфологии и размеров, синтезированных в электровзрывной плазме наночастиц никеля.

Экспериментальная установка. Синтез наночастиц осуществлялся на подобной установке, описанной в [6]. Для создания сильноточных импульсов использовались подходы, применяемые при создании систем возбуждения электроразрядных эксимерных лазеров и ламп [7, 8]. Предварительное моделирование электрофизических параметров установки, осуществлялось по методике, описанной в [9–11].

Электровзрывному диспергированию подвергались отрезки никелевой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 80 мм и полоски никелевой фольги толщиной 0,08 мм, шириной 3 мм и длиной 80 мм. Это связано с тем, что никель широко используется для коррозионностойких покрытий, легирования сталей, входит в состав многих сплавов и композитов. В этой связи получение и исследование наночастиц никеля является достаточно актуальным.

Электрический взрыв образцов никеля проводился в одинаковых объемах дистиллированной воды равных 700 см^3 . Напряжение могло изменяться от 6 до 18 кВ. Исследование структуры, морфологии и построение размерных распределений синтезированных наночастиц осуществлялось с использованием атомно-силового микроскопа NT-206.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены боковые 3D АСМ-изображения наночастиц никеля, осажденных на кварцевые стекла из полученных электровзрывным

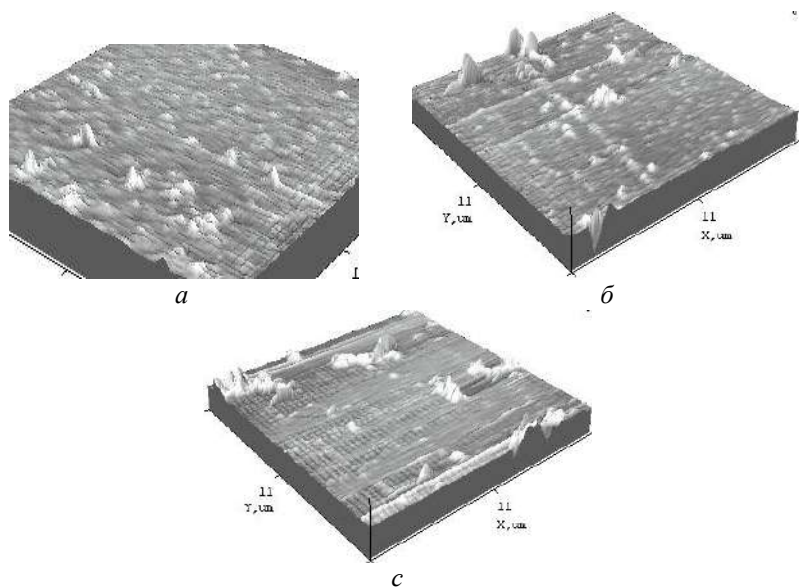


Рис. 1. Боковые 3D АСМ-изображения наночастиц Ni. *а* – проволока, 1200 Дж, *б* – полоска, 1200 Дж, *с* – полоска, 1700 Дж

методом наносuspензий. Они позволяют сформировать представление о структуре, размерности и морфологии синтезированных в плазме электрического взрыва наночастиц Ni.

Анализ АСМ-изображений показывает, что при электрическом взрыве никелевой проволоки в дистиллированной воде основное число наночастиц образуется размером до 100 нм. При этом синтезируются наночастицы как правильной, так и неправильной формы. В поле сканирования АСМ микроскопа они расположены хаотично. Осажденные на предметные стёкла наночастицы имеют четкий контур границ и достаточно большую высоту профиля. Они напоминают пирамиды или конусы. При взрыве никелевой полоски основное число наночастиц образуется размером до 500 нм, при этом порядка половины наночастиц никеля

имеют размерность до 100 нм. Характерной особенностью морфологии полученных наночастиц является то, что с ростом вкладываемой в электрический взрыв энергии растет число более крупных наночастиц и конгломератов. Это хорошо прослеживается при рассмотрении АСМ-изображений, представленных на рис. 1.

На рис. 2 приведены гистограммы, показывающие зависимость процентного распределения размеров наночастиц, полученных в результате электрического взрыва никелевой проволоки (а) и полоски никелевой фольги (б) в зависимости от энерговклада в электрический взрыв. Сравнение гистограмм полученных при взрыве никелевой проволоки и полоски показывает, что при диспергировании полоски получают значительно более крупные наночастицы.

Хотя поперечное сечение взрываемых проводников практически одинаковое, форма плазменного канала значи-

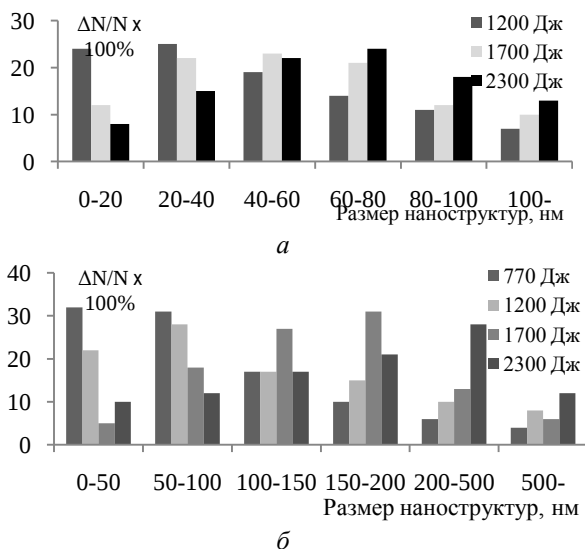


Рис. 2. Гистограммы распределения наночастиц никеля по размерам в зависимости от энерговклада в электрический взрыв

тельно отличается. При диспергировании полосы значительную роль играет капельное разбрызгивание. В этом случае электрический пробой парокapельной смеси происходит не по всему ее объему, а только по некоторой части.

Заключение. Осуществлен синтез наночастиц никеля в плазме электрического взрыва никелевой проволоки и полосок никелевой фольги в дистиллированной воде. С помощью АСМ-микроскопии исследована структура и морфология осажденных из полученных наносuspензий на предметные стёкла наночастиц и их конгломератов. Особенностью электровзрывного диспергирования никеля в виде полосок фольги является синтез достаточно крупных наночастиц по сравнению с электрическим взрывом проволоки.

Литература

1. Лещик С. Д. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, Ю. К. Калугин // Вестник Брестского ГТУ. Серия: Машиностроение. – 2014. – № 4. – С. 6–10.

2. Лещик С. Д. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, И. Г. Сергиенко, М. Ю. Серенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Vol. 14, № 2. – Р. 84–87.

3. Ануфрик С. С. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, С. Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серія 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 57–63.

4. Зноско К. Ф. Механизмы усиления интенсивности спектральных линий плазмы и роста выноса материала из эрозионного кратера при двухимпульсной лазерной абляции

// Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 116–132.

5. Курьян Н. Н. Временная динамика свечения лазерно-эмиссионного факела глины / Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, В. В. Григуть // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 101–110.

6. Зноско К. Ф. Размерные характеристики наночастиц, синтезированных в плазме электровзрывного разряда // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2024. – Т. 14, № 1. – С. 81–92.

7. Зноско К. Ф. Коаксиальные ХеСІ-эксилампы барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 74–85.

8. Зноско К. Ф. Системы высокочастотного возбуждения ХеСІ-эксиламп барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 28–39.

9. Anufrik S. S. Kinetic model for ХеСІ-lasers / S. S. Anufrik, A. P. Volodenkov, K. F. Znosko // 8th International conference on laser and fiber-optical networks modeling, LFNМ 2006 : Proceedings of the conference, Kharkiv, Ukraine, 29 June – 1 July 2006. – Kharkiv, 2006. – Art. 4018200. – P. 80–83.

10. Anufrik S. S. Simulation of active medium of ХеСІ lasers / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // International Conf. on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Advanced Lasers and Systems / Eds.: V. A. Orlovich, V. Panchenko, I. A. Scherbakov. – Minsk, 2007. – Vol. 6731. – Art. 673106.

11. Anufrik S. S. Modeling of emission characteristics of ХеСІ excilamps in pulse-periodic mode of work / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // High Temperature Material Processes. – 2014. – Vol. 18, No. 3. – P. 181–196.

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМОСМАЗЫВАЮЩЕГОСЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДНОЙ МАТРИЦЫ

В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец, Р. Л. Горбацевич

Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, г. Минск

Затраты на техническое обслуживание и ремонт промышленного оборудования, вышедшего из строя в результате изнашивания трущихся поверхностей, составляют 15% от себестоимости производимой продукции [1].

Разработка и применение композиционных материалов на основе металлической матрицы для изготовления деталей узлов трения является на сегодняшний день приоритетным, успешно развивающимся направлением в материаловедении.

Материалы на основе меди получили широкое распространение в связи с их высокими антифрикционными свойствами, обусловленными образованием на поверхности меди износостойких пленок окислов, которые имеют слабую прочность сцепления с металлом [2]. При этом необходимо отметить, что медная матрица за счет возникновения пластических деформаций позволяет снизить локальные напряжения, равномерно распределить нагрузки, уменьшить нагрев трибоконтакта.

Самосмазывающиеся композиты на основе меди часто используются в качестве подшипников, например, на транспорте, в электронике и авиации благодаря их высокой теплопроводности, устойчивости к коррозии и хорошим смазочным свойствам [3].

Высокие триботехнические характеристики компози-

ционных материалов на основе меди при работе в режиме самосмазывания могут быть получены при введении наполнителей в виде твердых смазок.

В последние годы углеродным наноразмерным материалам уделяется значительное внимание благодаря уникальному сочетанию физико-механических и триботехнических характеристик, включая высокую теплопроводность и низкий коэффициент трения. Особое место среди углеродных наноразмерных материалов занимают наноструктуры углерода: углеродные нанотрубки (УНТ) и луковичные наноструктуры углерода (ЛНУ). Считается, что уникальная структура УНТ и ЛНУ обеспечивает возможность их качения или скольжения и образования трибопленки в условиях сухого трения [4]. При этом введение значительных объемов УНТ и ЛНУ нежелательно, так как затрудняется получение однородной дисперсии и возможно образование дефектов в результате формирования агломератов наноструктур углерода [5]. Проведенные широкомасштабные исследования показали, что армирование углеродными нанотрубками порошковой металлической матрицы улучшает триботехнические свойства формируемых композитов [6–8].

Наибольшее распространение среди полимерных наполнителей самосмазывающихся композиционных материалов получил политетрафторэтилен (ПТФЭ) [9].

Повышение нагрузочно-скоростных характеристик композиционного материала требует введения дополнительных компонентов, повышающих прочностные свойства композита. В качестве таких компонентов целесообразно применять порошок оксида никеля, введение которого повышает твердость и предел прочности при сжатии формируемых порошковых композитов, графит, обладающий коэффициентом трения в нормальных условиях 0,1–0,3, и олово, характеризующееся коэффициентом трения 0,15–0,4.

Необходимо отметить, что при получении порошковых композиционных материалов для узлов сухого трения использование исходных порошковых компонентов, плакированных металлом матрицы, позволяет вводить в состав материала значительно больше антифрикционных наполнителей при сохранении требуемых значений механических характеристик спеченной матрицы [10].

Таким образом, цель работы заключалась в исследовании свойств порошкового композиционного материала с металлической матрицей, содержащего в своем составе медь, наноструктуры углерода, ПТФЭ, графит, оксид никеля, олово.

В работе в качестве металлической матрицы использовался порошок меди ПМС-1 ГОСТ 4960–2017. В качестве упрочняющего наполнителя использовался порошок оксида никеля диаметром частиц 100–160 мкм и смесь наноструктур углерода, содержащая 20% УНТ и 80% ЛНУ. Содержание наноструктурного наполнителя в самосмазывающемся композиционном материале составляло 0,07 мас.%, оксида никеля – 4–6 мас.%. В качестве антифрикционных наполнителей использовались гранулы омедненного графита диаметром 160–200 мкм в количестве 16–17 мас.% при содержании меди в гранулах омедненного графита 70–75 мас.%, гранулы омедненного полимера диаметром 50–200 мкм в количестве 7–9 мас.% при содержании меди в гранулах омедненного полимера 50–60 мас.%, гранулы омедненного олова диаметром 20–40 мкм в количестве 3–5 мас.% при содержании меди в гранулах омедненного олова 10–20 мас.%. При этом использовались порошки графита марки П ГОСТ 8295-73, ПТФЭ ГОСТ 10007-80, олова ГОСТ 14113-78, оксида никеля ГОСТ 17607-72. Плакирование исходных компонентов осуществлялось по ТУ 21-0282050-09–88.

Образцы формировались путем прессования при давле-

нии 400 МПа. Спекание производилось путем пропускания электрического тока плотностью 400 А/мм^2 в течение 1,5 с.

Триботехнические испытания проводили в режиме самосмазывания на машине СМЦ-2 трением скольжения по схеме «вал–частичный вкладыш» при нагрузке 1–3 МПа, скорости скольжения 1–3 м/с и температуре окружающей среды 295 К. Материалом контртела служила сталь 45 твердостью 44 HRC, шероховатостью поверхности 0,32–0,4 мкм. Твердость образцов определяли по ГОСТ 9012–59, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 25.503–97.

В таблице представлены триботехнические и физико-механические характеристики исследуемого порошкового композиционного материала при оптимальном содержании исходных компонентов. При этом установлено существенное влияние компонентного состава на нагрузочные характеристики порошкового самосмазывающегося композиционного материала.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил предположить механизм работы основных компонентов порошковых самосмазывающихся композиционных материалов на основе меди. В процессе трения графит и ПТФЭ образуют тонкую смазочную пленку, снижающую коэффициент трения. Наноструктуры углерода упрочняют металлическую матрицу порошкового композиционного материала и обеспечивают снижение износа в результате возможного схватывания трущихся поверхностей в зоне контактного взаимодействия. Олово способствует самозаполнению микродефектов, образующихся на поверхности трения, уменьшая тем самым вероятность возникновения усталостного разрушения. Оксид никеля обеспечивает повышение твердости и предела прочности при сжатии формируемого материала. Медная матрица обеспечивает эффективное отведение из зоны трения тепла, предотвращая тем самым локальные перегревы и тепловое разрушение.

Таблица

**Триботехнические и физико-механические
характеристики композиционного материала**

Характеристика	Значение
Коэффициент трения	0,1 – 0,15
Интенсивность изнашивания, мкм/км	0,06 – 0,08
Предел прочности при сжатии, МПа	183 – 186
Твердость, НВ, МПа	190 – 205
Давление в контакте, МПа	2
Скорость скольжения, м/с	1,5

Проведены исследования триботехнических и механических характеристик порошкового самосмазывающегося композиционного материала на основе медной матрицы, содержащего в своем составе порошки меди, 7–9 мас.% омедненного ПТФЭ, 0,07 мас.% наноструктурного наполнителя, 16–17 мас.% омедненного графита, 3–5 мас.% омедненного олова, 4–6 мас.% оксида.

Установлено, что композиционный материал указанного состава обеспечивает устойчивую работу узлов трения при значениях давления в контакте до 2 МПа и при скорости скольжения до 1,5 м/с.

Литература

1. Nardo M. D. A mapping analysis of maintenance in industry 4.0 / M. D. Nardo, M. Madonna, P. Addonizio, M. Gallab // Journal of Applied Research and Technology. – 2021. – Vol. 19, No. 6. – P. 653–675.

2. Friction and wear behavior of copper metal matrix composites at temperatures up to 800 °C / Y. Xiao [et al.] // J. of materials research and technology. – 2022. – Vol.19. – P. 2050–2062.

3. Microstructure and frictional properties of copper-tin composites containing graphite and MoS₂ by rapid hot-press sintering / Y. Su [et al.] // Tribology International. – 2023. – Vol. 183. – P. 108392.

4. Enhancement mechanisms of mechanical, electrical and thermal properties of carbon nanotube-copper composites: A review / Y. Jia [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 32. – P. 1395–1415.

5. Azrin A. S. The effect of sintering duration on metal matrix composite reinforced with CNT fabricated by powder metallurgy: a review / A. S. Azrin, S. Shamsuddin // Scientific Research Journal. – 2024. – Vol. 21, No. 2. – P. 1–21.

6. Carneiro I. Strengthening mechanisms in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites: a review / I. Carneiro, S. Simoes // Metals. – 2021. – Vol. 11. – P. 1613–1640.

7. Ujah, C. O. Tribological properties of CNTs-reinforced nanocomposite materials / C. O. Ujah, D. V. V. Kallon, V. S. Aigbodion // Lubricants. – 2023. – Vol. 11, No. 3. – P. 95–119.

8. Pasha A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites by powder metallurgy: a review / A. Pasha [et al.] // Material Science Research India. – 2020. – Vol. 17, No. 3. – P. 201–206.

9. Фторполимерные материалы / Отв. ред. академик В.М. Бузник. – Томск: НТЛ, 2017. – 600 с.

10. Effect of carbon content on friction and wear properties of copper matrix composites at high speed current-carrying / Z. Yang [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12 (2881). – P.1–13.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ SiN_x НА ПОГЛОЩЕНИЕ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРАМИ $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$

С. В. Козодоев, П. И. Гайдук

ОАО «Интеграл», г. Минск, Беларусь

Введение. Одним из значимых параметров инфракрасных сенсоров является эффективность поглощения излучения в ИК-области оптического спектра [1]. В частности, поглощение может быть усилено за счёт включения в конструкцию термочувствительного элемента микро/нано металлических профилированных слоёв, граничащих с диэлектрическими слоями [2]. В подобных структурах могут возникать плазмонные колебания, усиливающие поглощение в инфракрасном диапазоне [3]. При этом, возбуждение плазмонных колебаний зависит от физических характеристик диэлектрических слоев, которые, в свою очередь, можно варьировать, изменяя параметры их осаждения. В настоящей работе исследовалось влияние температуры плазмохимического осаждения слоев SiN_x в структурах $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$ на интенсивность поглощения инфракрасного излучения.

Материалы и методы. На рис. 1 приведена схема исследованных в настоящей работе структур $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$, с различной топологией NiCr . Между слоями SiN_x расположен слой NiCr , выполненный в виде структур типа рамок или перекрестий. Области внутри структур были заполнены Si_3N_4 . Для наглядности оба варианта топологий отображены вместе. Для имитации зазора в термочувствительном пикселе методом центрифугирования наносился слой полиимида

толщиной 2.5 мкм. На нанесённый сверху зеркала полиимид, плазмохимическим методом осаждался слой SiNx толщиной $h = 50$ нм. Нихромовые элементы размерами: длиной $l = 5.8$ мкм, шириной стенки $d = 1$ мкм и толщиной $h = 50$ нм формировались методами электронно-лучевого напыления и взрывной фотолитографии, после чего на них осаждался слой SiNx толщиной 100 нм. Спектры поглощения были получены методом Фурье спектроскопии.

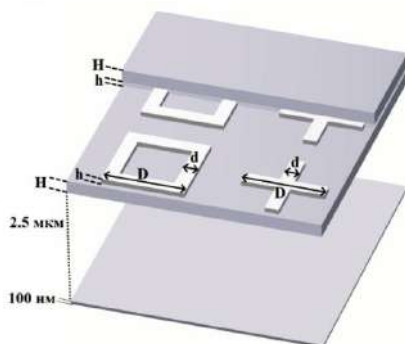


Рис. 1. Схема исследуемых структур с использованными топологиями NiCr

Результаты и обсуждения. На рис. 2, а, б приведены спектры поглощения структур SiNx/NiCr/SiNx в зависимости от температуры осаждения SiNx для двух топологий слоя NiCr.

Из представленных спектров видно, что для двух топологий NiCr присутствует небольшая зависимость интенсивности поглощения излучения от температуры осаждения SiNx. Так в диапазоне 8–10 мкм с ростом температуры осаждения с 250 до 300 °С поглощения растёт в среднем на 3%. В то же время для диапазона 11–26 мкм наблюдается обратный эффект и с ростом температуры осаждения SiNx общее поглощения структур снижается в среднем на 4–5%.

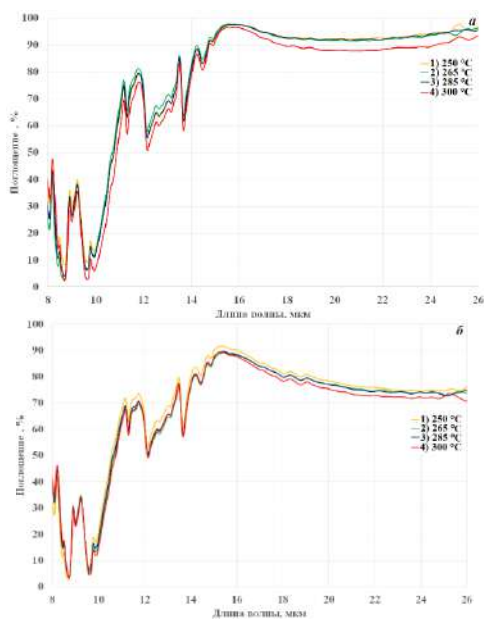


Рис. 2. Спектры поглощения структур $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$ (а – перекрестия, б – рамки) в зависимости от температуры осаждения SiN_x

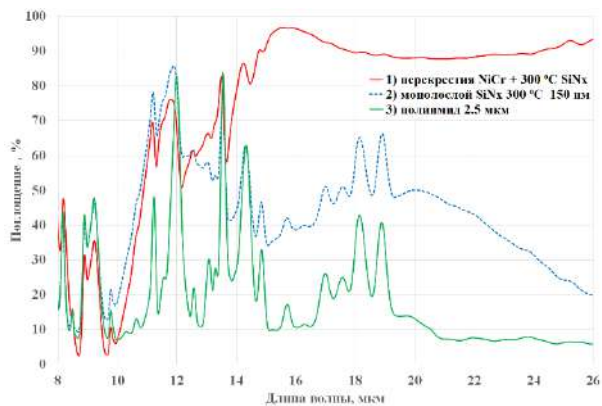


Рис. 3. Спектры поглощения структуры $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$ в сравнении с монослоем SiN_x и полиимидом

В дополнение к вышесказанному приведены спектры поглощения структур с монослоем SiN_x 300 °С толщиной 150 нм и полиимида толщиной 2.5 мкм (рис. 3). Видно, что отдельные узкие пики поглощения возникают в слое полиимида. После осаждения монослоя SiN_x уровень поглощения в диапазоне 9.5–26 мкм увеличивается на 15–30%. Формирование нихромовых структур приводит к существенному росту поглощения излучения (не менее 85% в диапазоне 15–26 мкм). Следует отметить, что в диапазоне 9–12 мкм поглощение излучения в монослое SiN_x выше, чем в структуре с нихромом что может являться подтверждением тому, что в данном диапазоне вклад собственного поглощения в SiN_x наибольший.

В диапазоне 13–26 мкм, напротив, поглощение преимущественно плазмонное и увеличение температуры осаждения SiN_x приводит к формированию большего числа Si–N связей, на которых и происходит значительная часть поглощения излучения в диапазоне 9–12 мкм, что снижает общее поглощение структур в диапазоне 13–26 мкм, как показано на рис. 2. При этом следует учитывать тот факт, что тенденция на снижение поглощения с ростом температуры осаждения SiN_x в диапазоне 10–12 мкм для структур $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$ сохраняться при существенном вкладе собственного поглощения в SiN_x в данном диапазоне, что можно интерпретировать как переходный диапазон, в котором происходит смена доминирующего механизма поглощения ИК-излучения.

Заключение. Таким образом, в работе показано, что температура осаждения SiN_x при формировании плазмонных структур $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$ при варьировании температуры от 250 до 300 °С может влиять на интенсивность поглощения излучения на 3–5% при том, что в зависимости от диапазона падающего излучения интенсивность поглощения может как расти с увеличением температуры

(8–9 мкм), так и уменьшаться (10–26 мкм). Выявлен высокий уровень поглощения ($\geq 70\%$ для рамочных и $\geq 80\%$ для крестовидных структур) SiNx/NiCr/SiN в диапазоне 14–26 мкм.

Исследования выполнены в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

Литература

1. Lyu Xiaochuan Recent Progress on Infrared Detectors: Materials and Applications. Highlights in Science, Engineering and Technology. – 2022. – No. 27. – P. 191–200.

2. Kebapci, Basak & Dervisoglu, Ozgecan & Battal, Enes & Okayay, Ali & Akin, Tayfun Broadband absorption enhancement in an uncooled microbolometer infrared detector. Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2014.

3. Erturk O., Battal E., Kucuk S. E., Okayay A. K., Akin T. A plasmonically enhanced pixel structure for uncooled microbolometer detectors Proc. of SPIE 8704, 87041E. – 2013.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al–Si

**А. Н. Кокатев, Д. К. Горелов, Н. М. Яковлева,
Е. А. Чупахина, К. В. Степанова**

Петрозаводский государственный университет,
г. Петрозаводск, Россия, kokatev@petsu.ru

Литейные алюминиевые сплавы системы Al–Si (силумины) имеют низкую стоимость и хорошую текучесть, что позволяет серийно изготавливать из них изделия и детали любой формы, размера и сложности для авиационной, космической, судостроительной, автомобилестроительной промышленности. Однако низкие трибологические характеристики и коррозионная стойкость значительно ограничивают область их практического применения [1].

Одним из наиболее эффективных методов, позволяющих повысить коррозионную стойкость, износостойкость и улучшить декоративные свойства изделий из алюминия и его сплавов является метод электрохимического анодирования. Анодирование – это простой и надежный метод формирования на поверхности алюминия анодно-оксидных покрытий толщиной до 100 мкм с хорошими защитно-декоративными свойствами [2, 3].

Целью данной работы являлось изучение особенностей роста и структуры анодно-оксидных покрытий на литейном алюминиевом сплаве АК9ч.

Объектами исследования являлись образцы алюминиевого литейного сплава АК9ч (химический состав по ГОСТ 1583-93, содержание кремния 8–11 мас.%, магния

0.3–0.5 мас.%, алюминия не менее 86.9 мас.%) и деформируемого сплава АМг5 (химический состав по ГОСТ 4784-97, содержание кремния до 0.5 мас.%, магния 4.8–5.8 мас.%, алюминия не менее 91.9 мас.%).

Анодирование образцов проводилось в 5%-ном и 15%-ном растворе H_2SO_4 при постоянной плотности тока $j_a = (20\text{--}50)$ мА/см^2 , температуре электролита (2–24) °С, в течение 40–80 мин. В процессе роста оксидного покрытия регистрировались зависимости $U_a(t)$ с помощью двухкоординатного регистратора ЭРБИЙ-7115, сопряженного с компьютером.

Морфология поверхности образцов до и после анодирования исследовалась методом цифровой оптической стереомикроскопии на микроскопе Motiс 168-BL, полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Солвер Некст» (ООО НТ МДТ) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе HITACHI SU1510.

При изучении микроструктуры неанодированных образцов алюминиевых сплавов было установлено, что поверхность сплава АМг5 является достаточно однородной, без крупных включений и хорошо соответствует микроструктуре, которая характерна для данных сплавов (рис. 1, а). Поверхность сплава АК9ч имеет более неоднородную структуру (рис. 1, б), характерную для литейных алюминиевых сплавов Al–Si [4]. На поверхности микрошлифа АК9ч отчетливо видна основная твердая фаза Al и неоднородности микронных размеров, микропоры, эвтектическая структура Al–Si, включения частиц кремния [2, 4].

Ход зависимостей напряжения от времени $U_a(t)$ (рис. 2), полученных в процессе анодирования образцов АМг5 (15% H_2SO_4 , 20 мА/см^2 , 20–22 °С), типичен для роста самоорганизованных пористых анодно-оксидных пленок (АОП) на поверхности алюминия и алюминиевых сплавов с небольшим

содержанием легирующих компонентов [3].

Вид кинетических зависимостей роста АОП, полученных при анодировании образцов сплава АК9ч отличается от зависимостей $U_a(t)$ для АМг5 (рис. 2). Различия в кинетике роста могут быть обусловлены влиянием повышенного содержания легирующих элементов (Si и Fe). Установлено, что

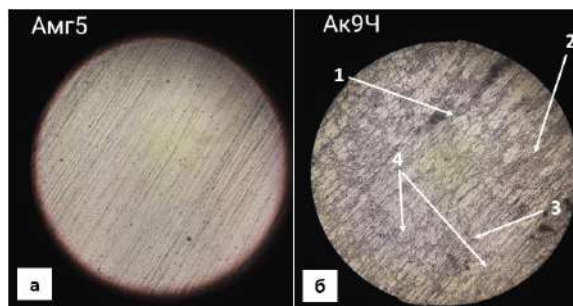


Рис. 1. Фотографии поверхности микрошлифа алюминиевого сплава АМг5 (а) и АК9ч (б), полученные с помощью оптического микроскопа (120х): дефекты (микропоры) – 1, основная твердая фаза Al (светлые области) – 2, эвтектическая структура Al–Si, представленная второй твердой фазой – 3 (темные области неправильной формы) и включения частиц кремния – 4

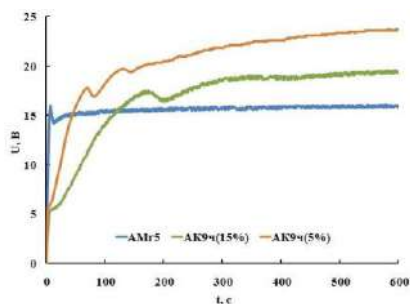


Рис. 2. Начальные участки зависимостей $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов АМг5 в 5% H_2SO_4 , а также образцов АК9ч в 5% и 15% H_2SO_4

уменьшение концентрации сернокислотного электролита от 15% до 5% приводит к увеличению конечного значения напряжения анодирования с 20 В до 25 В и дает основание предполагать большую толщину барьерного слоя в пористых АОП, полученных анодированием сплава АК9ч в 5% H_2SO_4 . Снижение температуры электролита до 0–2 °С и увеличение плотности тока также приводят к росту конечного значения напряжения анодирования от 25 до 40 В и уменьшению времени выхода на стадию стационарного роста оксида.

Для установления влияния параметров анодирования на морфологию поверхности АОП был проведен анализ АСМ (рис. 3) и СЭМ (рис. 4) изображений.

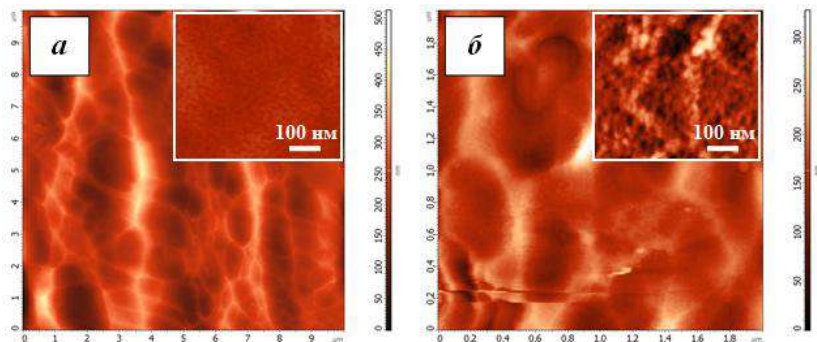


Рис. 3. АСМ изображения участков поверхности образцов алюминиевых сплавов АМг5 (*а*) и АК9ч (*б*) после анодирования в 15% H_2SO_4 при $j_a = 20 \text{ мА/см}^2$, $T = (20\text{--}22)^\circ\text{С}$ и $t = 40 \text{ мин}$

АСМ-изучение различных участков поверхности образцов показало, что гальваностатическое анодирование алюминиевых сплавов АМг5 и АК9ч в водных растворах серной кислоты приводит к формированию АОП с открытыми неупорядоченными порами со средним диаметром порядка $(15 \pm 5) \text{ нм}$ (рис. 3).

Изучение поверхности образцов АК9ч методом СЭМ позволило установить, что изменение параметров анодиро-

вания, таких как плотность тока, концентрация и температура электролита, а также время анодирования не приводит к заметным изменениям в микроструктуре поверхности АОП (рис. 4).

На поверхности всех анодированных образцов наблюдается ряд дефектов, таких как микротрещины, ширина которых варьируется от 1.1 до 2.6 мкм, и включения частиц Si диаметром $D_{Si} = (13 \pm 4)$ мкм (рис. 4, б, в). Однако, анодирование образцов АК9ч в 5% H_2SO_4 при $j_a = 50$ mA/cm^2 , $t = 40$ мин и $T = (0-2)$ °C приводит к формированию АОП толщиной ~ 30 мкм (рис. 4, г) и уменьшению размеров частиц

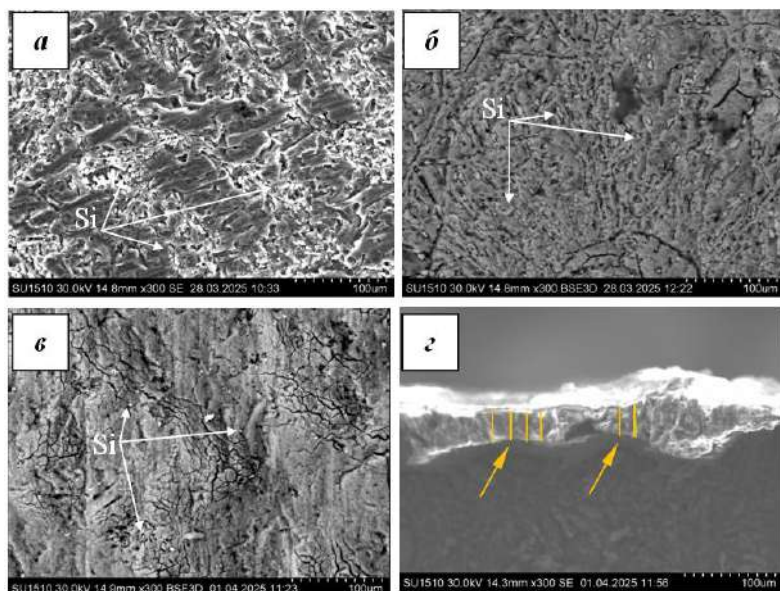


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности (а–г) сплава АК9ч до (а) и после анодирования (б, в) в 5% H_2SO_4 при $j_a = 20$ mA/cm^2 , $T = (20-22)$ °C, 40 мин (б) и при $j_a = 50$ mA/cm^2 , $T = (0-2)$ °C, 40 мин (в). СЭМ-изображение слома (г) АОП на сплаве АК9ч, сформированной в 5% H_2SO_4 при $j_a = 50$ mA/cm^2 , $T = (0-2)$ °C, 40 мин

кремния на поверхности оксида до $D_{Si} = (3,5 \pm 0,5)$ мкм (рис. 4, в). С увеличением толщины анодно-оксидного покрытия происходит частичное обволакивание микрочастиц Si оксидным слоем, из-за чего их эффективный диаметр уменьшается.

Таким образом, предложенные условия гальваностатического анодирования литейного алюминиевого сплава АК9ч позволяют сформировать на его поверхности нанопористую АОП с хорошей адгезией к металлу. Однако для получения оксидов большей толщины и уменьшения количества дефектов необходимо использование менее концентрированных электролитов, а также режимов анодирования с высокой плотностью тока и низкой температурой электролита.

Литература

1. Konieczny J., Labisz K., Dolata A.J. Structure and functional properties of surface layer produced on cast aluminium light alloys by appliance of anodisation // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 229. – P. 51–56.
2. Sulphuric acid anodising of EN AC-46500 cast aluminium alloy // B. Gastón-García, E. García-Lecina, M. Díaz-Fuentes [et al] // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2011. – Vol. 89, No. 6. – P. 312–319.
3. Исследование защитно-декоративных нанокompозитных анодных покрытий черного цвета на алюминиевом сплаве АМг5 / Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, К. И. Оськин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89, № 7. – С. 34–44.
4. Мальцева Т. В. Цветные металлы и сплавы: учебное пособие / Т. В. Мальцева, Н. Н. Озерец, А. В. Левина, Е. А. Ишина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2019. – 176 с.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОСТРУКТУРАМИ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, СМЕШАННОГО ОКСИДА МЕДИ-ПОЛИПИРРОЛ В ОТНОШЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

**А. О. Конаков^{1,2,3}, Н. В. Коростик³, А. С. Ярных³,
Н. Н. Дремова², А. М. Мальтанова², Е. А. Дронина⁵,
Н. Г. Ковальчук⁵, Е. В. Золотухина^{2,4}, С. Л. Прищепа⁵**

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
БГУ, г. Минск, Беларусь, artjom7777@gmail.com

²ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Россия

³БГУ, физический факультет г. Минск, Беларусь

⁴Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), г. Долгопрудный, Россия

⁵Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

Введение. Углеродные материалы (стеклоуглерод, углеродные нанотрубки, графен и др.), модифицированные наночастицами металлов, оксидов металлов, органо-неограническими гибридными материалами, перспективны при создании материалов электродов сенсоров, батарей различного типа, фотовольтаике [1, 2].

Разработка устройств для экспрессного детектирования формальдегида с помощью амперометрических электрохимических сенсоров является актуальной задачей [3]. В качестве материалов электродов для неэнзиматического электроокисления формальдегида используют различные

углеродные материалы, модифицированные наночастицами (НЧ) металлов (Au [4], Pt, Pd [5], Ag [6], Ni [7]), неограниченными соединениями на их основе (NiWO_4 [8], CuO [3]), органо-неорганическими гибридными материалами (ОНГ) (Pd-PPy [9], CuO-PPy [3]).

Целью данной работы явилось изучение сенсорных свойств поверхностно-модифицированного стеклоуглеродного материала (СУЭ) наночастицами (НЧ) кобальта и никеля, наноструктурами (НС), оксида меди-полипиррол и CVD-графена (Gr) в отношении электроокисления формальдегида.

Методика эксперимента. В работе использовали СУЭ марки SIGRADUR G, CVD-графен полученный в БГУИР, (г. Минск), нанесенный на медной подложке.

Электроосаждение НЧ никеля проводили в потенциостатическом режиме при катодном потенциале 1,15 В в течение 0,1 с из раствора: 0,5 М NiCl_2 , 0,5 М H_3BO_3 . Наночастицы кобальта получали в потенциостатическом режиме при катодном потенциале 1,15 В в течение 1 с из раствора: 0,1 М CoSO_4 , 1 М Na_2SO_4 , 0,5 М H_3BO_3 . Электродом сравнения в данных экспериментах служил Ag/AgCl (3,5 М).

НС оксид меди-полипиррол получали путем электрохимической анодной поляризации ранее синтезированных (ОНГ) йодид меди-полипиррол, капельно нанесенных на поверхность СУЭ в потенциостатическом режиме при потенциале 0,5 В относительно Hg/HgO (0,1 М NaOH) в течение двух часов. Вспомогательным электродом во всех случаях служила платиновая фольга. Электроокисление формальдегида осуществляли по трехэлектродной схеме при анодном потенциале 0,6 В, относительно Hg/HgO (0,1 М NaOH).

Результаты. Морфологические и структурные характеристики полученных систем приведены: для НЧ Ni в [10], для НЧ Co в [11, 12], для НС оксид меди-полипиррол в [3]. Характеризация CVD-графена в [12].

На рис. 1 представлены результаты экспериментов.

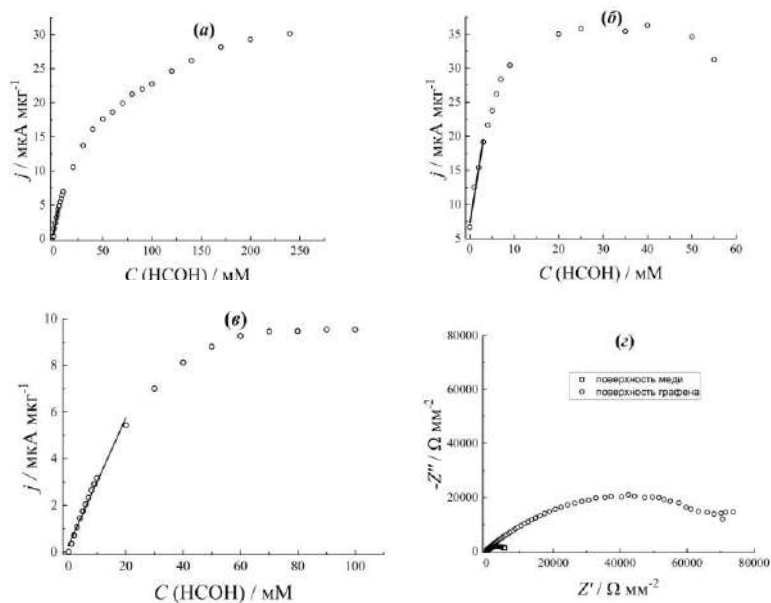


Рис. 1. Зависимости стационарного тока электроокисления формальдегида для систем: *a* – СУЭ/НЧ Со; *б* – СУЭ/НЧ Ni; *в* – СУЭ/оксид меди-полипиррол. Диаграммы Найквиста для медного электрода и медного электрода с нанесенным слоем графена в 0,1 М NaOH – *г*

Величина чувствительности и нижний предел обнаружения для СУЭ/НЧ Со составляют 0,744 мкА $\text{мкг}^{-1} \text{мМ}^{-1}$ и 8 мкМ соответственно (рис. 1, *a*), для СУЭ/НЧ Ni составляют 4,04 мкА $\text{мкг}^{-1} \text{мМ}^{-1}$ и 73,2 мкМ (рис. 1, *б*) соответственно, для СУЭ/НС оксид меди полипиррол составляют 0,166 мкА $\text{мкг}^{-1} \text{мМ}^{-1}$ и 8 мкМ (рис. 1, *в*) соответственно. Данные импедансной спектроскопии (рис. 1, *г*) свидетельствуют о том, что в образце графена, нанесенного на медь, активной поверхностью является графен. При электроокислении формальдегида такие образцы обладают электрокаталитической активностью в отличие от медных электродов

из той партии, на которых был выращен CVD-графен.

Заключение. В результате работы, все полученные материалы обладают электрокаталитической активностью в отношении формальдегида. Данные импедансной спектроскопии и исследование электрокаталитической активности образцов Gr/Cu показывают их пригодность использования в данных экспериментах без переноса Gr на диэлектрические подложки.

Работа выполнена в рамках программы ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», НИР № государственной регистрации 20211729, НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», государственного задания 124013000692-4.

Литература

1. Elahi N. Advances in the Synthesis of Carbon Nanomaterials Towards Their Application in Biomedical Engineering and Medicine / N. Elahi, C. D. Zeinalipour-Yazdi // C-Journal of Carbon Research. – 2025. – Vol. 11, No. 2. – P. 1–47.
2. Channabasavana Hundi Puttaningaiah K. P. Innovative Carbonaceous Materials and Metal/Metal Oxide Nanoparticles for Electrochemical Biosensor Applications / K. P. Channabasavana Hundi Puttaningaiah // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14, No. 23.
3. Toward Detection of Formaldehyde on Copper Oxides Formed from Copper Iodide–Polypyrrole Composite / A. O. Konakov, N. V. Talagaeva, K. V. Gor'kov, E. V. Zolotukhina // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – Vol. 60, No. 12. – P. 1096–1104.
4. Baez-Gaxiola M. R. Gold cluster based electrocatalytic sensors for the detection of formaldehyde / M. R. Baez-Gaxiola, C. Fernández-Sánchez, E. Mendoza // Analytical Methods. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P. 538–542.

5. Voltammetric sensing of formaldehyde by using a nanocomposite prepared by reductive deposition of palladium and platinum on polypyrrole-coated nitrogen-doped reduced graphene oxide / M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, P. M. Woi [et al.] // *Microchimica Acta*. – 2019. – Vol. 186, No. 6.

6. Facile and ultrasensitive electrochemical impedance sensing for formaldehyde based on silver ions doped in controllable and homogeneous silica microspheres / H. Li, Y. Li, M. Li [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2019. – Vol. 284. – 2018, November – P. 657–662.

7. Trafela, Š. Modified Nickel Nanowires for Electro-Catalytic Oxidation of Formaldehyde in Alkaline Solutions / Š. Trafela, K. Ž. Rožman. – 2019. – P. 43.

8. An efficient platform for the electrooxidation of formaldehyde based on amorphous NiWO₄ nanoparticles modified electrode for fuel cells / S. Daemi, M. Moalem-Banhang, S. Ghasemi, A. A. Ashkarran // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 848. – March. – P. 113270.

9. Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions / K. V. Gor'kov, N. V. Talagaeva, S. A. Kleinikova [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2020. – Vol. 345. – P. 1–10.

10. Структурные и электрические характеристики гибридных систем Si/SiO₂/Graphene+Cu/Ni / Н. А. Казимиров, А. О. Конаков, А. К. Федотов [и др.] // *Материалы и структуры современной электроники: матер. XI Междунар. науч. конф., Минск, – Минск, 2024. – P. 454–458.*

11. Effect of Co–CoO nanoparticles on the concentration of charge carriers in a hybrid structure based on single-layer CVD graphene / A. A. Kharchanko, A. K. Fedotov, S. A. Vorobyova [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. – 2024. – Vol. 27, No. 3. – P. 254–261.

12. Электрохимическое осаждение наночастиц Co на

поверхность ХПО графена / Е. А. Дронина, Н. Г. Ковальчук, А. О. Конаков [и др.]. – Мокеровские чтения: 14 Междунар. научно-практическая конф. по физике и технологии наногетеро-структурной СВЧ-электроники. – М.: Национальный исследовательский ядерный ун-т «МИФИ». – 2023. – Р. 104–105.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАНЕСЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ TiAlN, TiAlCuN, TiAlCuCN, TiAlSiN, TiAlSiCN ДЛЯ ЗАДАЧ КОСМИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

С. В. Константинов¹, Ф. Ф. Комаров¹,
И. В. Чижов², В. А. Зайков²

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных
физических проблем имени А. Н. Севченко» БГУ,
г. Минск, Беларусь, svkonstantinov@bsu.by

²Белорусский государственный университет, г. Минск

Сформированы образцы нитридных TiAlN, TiAlSiN, TiAlCuN и карбонитридных TiAlCuCN, TiAlSiCN покрытий, на различных типах подложек. Посредством рентгеноструктурного анализа определены структурно-фазовые состояния наноупорядоченных тонкоплёночных структур. Установлено, что увеличение доли металлической компоненты Ti + Al приводит к повышению интенсивности пиков дифракции (Ti, Al)(C, N) 111 и (Ti, Al) N 111, а повышение доли азота и углерода N + C приводит к снижению их интенсивности. Обнаружено, что при избытке доли металлической компоненты $(Ti + Al)/(N + C) = 1,791$ в зоне рефлекса 222 наблюдается начало спинодальной фазовой сегрегации твёрдого раствора на TiN и AlN, однако легирование покрытия углеродом C препятствует разделению фаз, даже при переизбытке металлической компоненты $(Ti + Al)/(N + C) = 1,935$ в плоскости 222. Данные покрытия будут перспективны для задач космического машиностроения.

Введение. Достоверно известно, что TiAlN обладает высокой радиационной стойкостью [1] и хорошей твёрдостью, а добавление меди Cu и кремния Si в нитрид позволяет в значительной степени улучшить трибомеханические [2–4], электрофизические и оптические характеристики [5, 6], что

во многом обусловлено особенностями формирования их структуры и становлению фазовой композиции. Установление закономерностей между условиями реактивного магнетронного распыления и структурно-фазовым состоянием формируемых покрытий позволит оптимизировать параметры покрытий под задачи, предъявляемые к характеристикам используемых материалов для космического приборостроения.

Материалы и методы исследования. Исследования проводились на образцах покрытий TiAlN, TiAlCuN, TiAlCuCN, TiAlSiN, TiAlSiCN, сформированных методом реактивного магнетронного распыления по ранее отработанной методике [1–6].

Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий осуществлялся с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI PowDiX 600/300 с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Длина волны излучения $\text{CoK}\alpha$ составляла $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$.

Результаты и их обсуждение. Для медьсодержащих и кремнийсодержащих покрытий наблюдается общая тенденция (рис. 1), когда увеличение доли металлической компоненты Ti + Al приводит к повышению интенсивности пиков дифракции (Ti, Al)(C, N) (111) и (Ti, Al) N (111), а с ростом доли азота и углерода N + C происходит снижение их интенсивности. Кроме этого, в случае значительного избытка металлической компоненты $(\text{Ti} + \text{Al})/(\text{N} + \text{C}) = 1,791$ в случае образца 4N2 в зоне рефлекса (222) наблюдается начало спинальной фазовой сегрегации твёрдого раствора на TiN и AlN. Однако легирование покрытия углеродом C препятствует разделению фаз, так образец 4CN2 с высокой долей металла $(\text{Ti} + \text{Al})/(\text{N} + \text{C}) = 1,935$ в плоскости (222) демонстрирует раздвоения пика дифракции.

Влияние режимов нанесения на примере образцов керамических покрытий 4N1 и 4N2 (рис. 1) показывает, что

повышение доли титана Ti с 30,55 ат.% до 43,27 ат.% [2, 3] привело к сдвигу пика дифракции в область больших углов с 42,84 до 43,07 для (111), для (220) – с 73,18 до 73,28 и для (222) – с 93,99 до 94,34. Аналогичный результат наблюдается при анализе карбонитридных покрытий 4CN1 и 4CN2, где отмечается сдвиг угла с 42,48 до 42,93 при повышении концентрации титана с 35,76 ат.% до 44,42 ат.%.

Насыщение углеродом C нанопорядоченных керамических покрытий сместило пики дифракции в область меньших углов (рис. 1), что наблюдается при сравнении образцов 4N1 и 4CN1 (сдвиг (Ti, Al)N (111) и (Ti, Al)(C, N) (111) с 42,84 до 42,48 при содержании углерода 3,68 и 18,14 ат.% соответственно [2, 3]), аналогичная ситуация наблюдается при анализе нанокомпозитов 4N2 и 4CN2, при концентрации углерода 3,6 и 8,77 ат.% (сдвиг (Ti, Al)N (111) и (Ti, Al)(C, N) (111) с 43,07 до 42,93, для (Ti, Al)N (222) и для (Ti, Al)(C, N) (222) наблюдается смещение пика дифракции с 94,34 до 93,68).

Покрyтия, полученные с использованием мишени 4 по сравнению с образцами, нанесёнными при помощи мишени 3 [2, 3] (рис. 1), демонстрируют чётко выраженные дифракционные пики, что свидетельствует о более высокой степени кристаллографического упорядочения и наличии преимущественной ориентации кристаллитов. Причиной этого является значительно большая концентрация алюминия Al в составе используемой мишени 3, из-за чего в процессе формирования покрытия происходит разупорядочивание кристаллической структуры осаждаемой керамики.

Это наблюдение подтверждается и для нитридов TiAlSiN (образец покрытия 2N1.30 в сравнении с нитридом 1N1.30), где керамика, полученная посредством мишени с меньшей долей алюминия в составе, характеризуется большей упорядоченностью нанокристаллитов.

Однако посредством внесения в состав покрытия

углерода С с одновременным насыщением металлической компонентой (режим нанесения 2) становится возможным формирование структуры с высокой степенью упорядоченности нанокристаллитов (образец 3CN2).

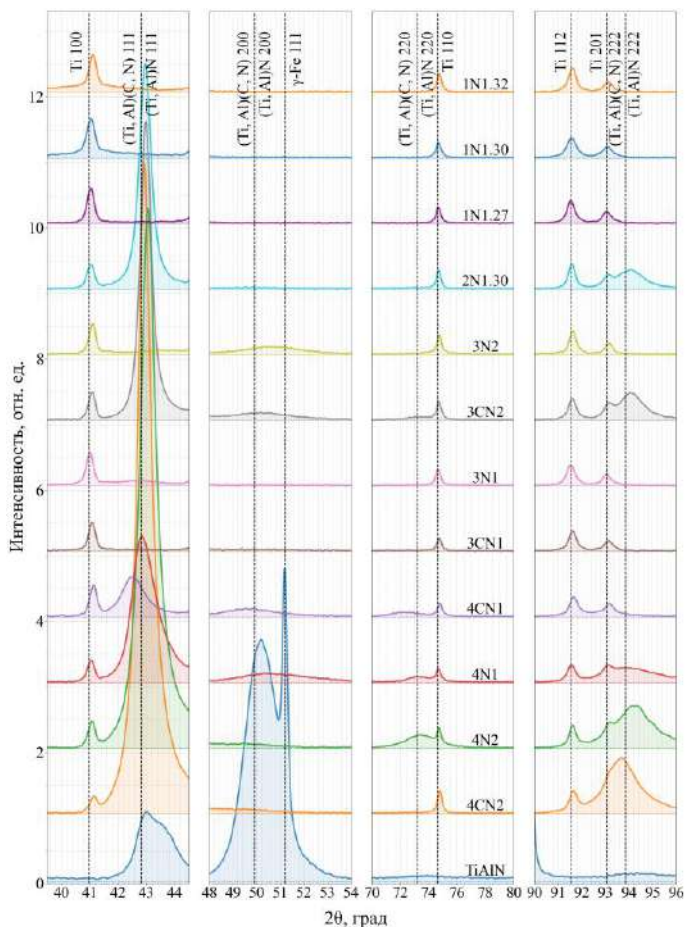


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiAlSiN, TiAlCuN, TiAlN, TiAlSiCN, TiAlCuCN, сформированных на подложках из титана марки BT1-0 и стали 12X18H10T

Заключение. Сформированы образцы нитридных и карбонитридных покрытий TiAlN, TiAlSiN, TiAlSiCN, TiAlCuN, TiAlCuCN на подложках из титана марки BT1-0 и стали 12X18H10T. Методом рентгеноструктурного анализа установлены особенности формирования покрытий, в частности особенности становления их структурно-фазового состояния. Сформированные покрытия будут перспективны для задач космического приборостроения.

Литература

1. Воздействие высокотемпературного ионного облучения на наноструктурированные покрытия TiAlN / С. В. Константинов, Ф. Ф. Комаров, И. В. Чижов, [и др.] // Журнал Белорусского гос. ун-та. Физика. – 2022. – Т. 3. – С. 39–47.
2. Структурно-фазовые состояния и микромеханические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN / С. В. Константинов, Ф. Ф. Комаров, И. В. Чижов, В. А. Зайков // Доклады Национальной академии наук Беларуси – 2023, – Т. 67, № 2 – С. 101–110.
3. Komarov F. F. Nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings for spacecraft: effects of reactive magnetron deposition regimes and compositions // F. F. Komarov, S. V. Konstantinov, I. V. Chizhov [et al.] // RSC Adv. – 2023. – No. 13. – P. 18898–18907.
4. Структура и микромеханические свойства покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN, сформированных методом реактивного магнетронного распыления / Ф. Ф. Комаров, С. В. Константинов, И. В. Чижов, В. А. Зайков // Изв. Национальной академии наук Беларуси. Серия физ.-мат. наук. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 241–252.
5. Оптические и электрофизические свойства нитридных TiAlSiN и карбонитридных TiAlSiCN покрытий: влияние

режимов реактивного магнетронного нанесения / С. В. Константинов, Ф. Ф. Комаров, И. В. Чижов, В. А. Зайков // Изв. Национальной академии наук Беларуси. Серия физ.-мат. наук. – 2024. – Т. 59, № 3. – С. 241–252.

6. Влияние режимов нанесения на структуру, оптические и электрофизические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN , TiAlCuCN / С. В. Константинов, Ф. Ф. Комаров, И. В. Чижов [и др.] // Журнал Белорусского гос. ун-та. Физика. – 2024. – Т. 60. – С. 162–176.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ГОМОТОПИЧЕСКИЙ МЕТОД: РЕШЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ТИПА БРАТУ В ПРИЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

В. А. Кот

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, valery.kot@hmti.ac.by

Электроспиннинг (Electrospinning process – ESP) признан одним из наиболее удобных и экономичных методов изготовления полимерных нановолокон [1]. Это метод производства сверхтонких волокон диаметром от 10 мкм до 10 нм путем пропускания расплавленного полимера или раствора полимера через фильеру под действием электрического поля. Под действием электростатического поля полусферическая поверхность раствора полимера на кончике капилляра удлиняется с принятием конической формы. Когда напряжение превышает пороговое значение, электростатические силы преодолевают поверхностное натяжение, и заряженная мелкая струя выбрасывается на кончике конуса Тейлора. Струя движется к пластине, действующей как противоположный электрод, при этом растворитель испаряется. В конечном счете, волокна достигают коллектора и укладываются на него. Управляющими параметрами являются гидростатическое давление в капилляре и внешнее электрическое поле. Элементы электроспиннинга включают в себя источник полимера, источник высокого напряжения и коллектор [2].

Целью настоящей работы является построение приближенного решения начальной задачи Брату, которая описывает процесс электроспиннинга, альтернативным гомотопическим методом. В отличие от метода гомотопического

анализа НАМ (Ш. Ляо), который основан на построении уравнения гомотопии с включением в его правую часть управляющего параметра $\hbar$, строится гомотопия, которая отвечает методу гомотопических возмущений НРМ (Дж. Хе), но при этом в начальное приближение вводится новый управляющий гомотопический параметр ϖ .

Математическая модель. В работе [2] математическая модель ESP приведена к уравнению Брату, исходя из уравнений баланса термозлектрогидродинамики. Модель описывает скорость жидкости на внешнем крае шприца. Основными уравнениями являются уравнения баланса массы, линейного импульса и электрического заряда:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla F_m + \nabla F_e, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (3)$$

где $\mathbf{u}$ – осевая скорость, $\mathbf{j}$ – плотность электрического тока, ρ – плотность материала, F_m и F_e – вязкие и электрические силы соответственно. В случае установившейся струи электрически генерируемая сила является доминирующей, поэтому в соответствии с (1)–(3) одномерное уравнение количества движения принимает вид

$$u \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{2\sigma E}{\rho r}, \quad (4)$$

где u – модуль осевой скорости, r — радиус струи вдоль осевой координаты x (рис. 1), σ – плотность поверхностного заряда, E – напряженность электрического поля в осевом направлении. Авторам [2] удалось, в конечном счете, свести

данную задачу с уравнением (4) к начальной задаче типа Брату с безразмерной скоростью $v(x)$:

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + \lambda e^v = 0, \quad \lambda = -18 \frac{E^2 (I - r^2 k E)^2}{\rho^2 r^4}, \quad (5)$$

$$v(0) = v'(0) = 0. \quad (6)$$

При $\lambda = -2$ задача (5), (6) имеет точное решение (Exact solution – ES) [3]

$$v^*(x) = -2 \ln[\cos(x)]. \quad (7)$$

В последние годы в литературе имеется множество аналитических и численных методов приближенного решения задачи Брату. В частности, для решения задачи Брату (5), (6) были представлены метод разложения Адомиана (Adomian decomposition method – ADM) [3]. Метод возмущений (Perturbation method – PM) применительно к решению начальной задачи типа Брату рассмотрен в работе [4]. Метод гомотопических возмущений (Homotopy perturbation method – HPM) применен в работе [5]. Выделим также вариационно-итерационный метод (Variational Iteration Method – VIM), на основе которого была также решена данная задача [6]. Приближенное решение задачи согласно ADM, HPM, PM и VIM имеет вид степенного ряда

$$v(x) \cong \sum_{n=0}^m a_n x^{2n}. \quad (8)$$

Приведем известное приближенное решение задачи (5), (6) при $\lambda = -2$, полученное на основе ADM [3]:

$$v(x) = x^2 + \frac{1}{6}x^4 + \frac{2}{45}x^6 + \frac{17}{1260}x^8 + \frac{62}{14175}x^{10} + \dots \quad (9)$$

Решение задачи методом гомотопических возмущений (НРМ). Обратимся к методу НРМ. Данный метод был впервые предложен Дж. Хе и им модифицирован в различных вариантах [7].

Метод НРМ основан на построении для уравнения

$$\tilde{N}[v(x)] = 0 \quad (10)$$

гомотопии следующего вида:

$$H[v(t, p), v_0(t), p] = (1-p)L[v(x, p) - v_0(x)] - p\tilde{N}[v(x, p)], \quad (11)$$

где $p \in [0, 1]$ – параметр вложения, метр, L – вспомогательный линейный оператор, $v_0(x)$ – начальное приближение для функции $v(x)$, удовлетворяющее граничным условиям. Приравняв гомотопию к нулю, получаем уравнение деформации нулевого порядка

$$(1-p)L[v(x, p) - v_0(x)] = p\tilde{N}[v(x, p)]. \quad (12)$$

Определим линейное приближение m -го порядка для компоненты $v_m(x)$ в виде

$$v_m(x) = \frac{1}{m!} \left. \frac{\partial^m v(x, p)}{\partial p^m} \right|_{p=0}. \quad (13)$$

Функция $v_m(x)$ – производная деформации компоненты m -го порядка. Разложим $v(x, p)$ в ряд Маклорена по p :

$$v(x, p) = v(x, 0) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \left. \frac{\partial^m v(x, p)}{\partial p^m} \right|_{p=0} p^m. \quad (14)$$

Таким образом, с учетом (13) и $v(x, 0) = v_0(x)$ степенной ряд (14) принимает вид

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} v_m(x) p^m. \quad (15)$$

Если вспомогательный линейный оператор и начальное приближение были выбраны так, что при $p=1$ ряд сходится, тогда получаем решение в приближении порядка M

$$v(x) = v_0(x) + \sum_{m=1}^M v_m(x). \quad (16)$$

Умножим уравнение (5) на $v'(x)$ и проинтегрируем по области $\Omega \in [0, x]$. С учетом (6) получаем

$$\tilde{N} = \frac{d^2 v}{dx^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 - 2 = 0, \quad v(0) - v'(0) = b. \quad (17)$$

Выделим в дифференциальном уравнении (17), соответственно, линейную и нелинейную части:

$$L(v) = \frac{d^2 v}{dx^2} - 2, \quad N(v) = -\frac{1}{2} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2. \quad (18)$$

Найдем решение задачи (17) в третьем приближении

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^3 v_m(x) p^m, \quad (p \rightarrow 1). \quad (19)$$

Для начального (нулевого) приближения $v_0(x)$ из (5), (6) имеем $v_0(x) = x^2$. В отношении уравнения (17) составим гомотопию

$$H = (1-p) \left(\frac{d^2 v(x, p)}{dx^2} - \frac{d^2 v_0(x)}{dx^2} \right) - p \tilde{N}[v(x, p)]. \quad (20)$$

Для уравнения гомотопии первого и второго порядка деформации из (20) получаем, соответственно,

$$\frac{\partial^{(k)} H(v(x, p))}{\partial p^k} = 0, \quad \frac{dv_k'(0)}{dx} = v_k(0) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (21)$$

Отсюда, после подстановки в (21) и (22) уравнения гомотопии (20) с включением полинома (19), имеем, соответственно, дифференциальные уравнения

$$v_1'' - 2x^2 = 0, \quad v_1(0) = v_1'(0) = 0, \quad (22)$$

$$v_2'' - \frac{4}{3}x^4 = 0, \quad v_2(0) = v_2'(0) = 0. \quad (23)$$

$$v_3''(x) - \frac{34}{45}x^6 = 0, \quad v_3(0) = v_3'(0) = 0 \quad (24)$$

Решение уравнений (22)–(24) дает компоненты $v_1(x)$, $v_2(x)$ и

$v_2(x)$, что приводит, с учетом (19), к решению

$$v(x) = x^2 + \frac{1}{6}x^4 + \frac{2}{45}x^6 + \frac{17}{1260}x^8. \quad (25)$$

Полученное решение совпадает с решениями рассматриваемой задачи методами РМ и АДМ.

Решение задачи методом оптимального гомотопического анализа (ОНАМ). Метод оптимального гомотопического анализа (Optimal homotopy analysis method – ОНАМ) был впервые предложен Ш. Ляо [8] и им же далее модифицирован посредством включения вспомогательного параметра $\hbar$. Этот ненулевой вспомогательный параметр $\hbar$ позволяет осуществлять эффективный контроль над сходимостью ряда.

Метод гомотопического анализа основан на построении для нелинейного дифференциального уравнения

$$\tilde{N}[v(x)] = 0 \quad (26)$$

гомотопии следующего вида:

$$H[v(t, p), v_0(t), \hbar, p] = (1 - p)L[v(x, p) - v_0(x)] - p\hbar F(x)\tilde{N}[v(x, p)], \quad (27)$$

где $p \in [0, 1]$ – параметр вложения, $\hbar$ – ненулевой вспомогательный параметр, $F(x)$ – вспомогательная функция, L – вспомогательный линейный оператор, $v_0(x)$ – начальное приближение для функции $v(x)$, удовлетворяющее начальным (граничным) условиям, $v(x, p)$ – функция, которая также должна удовлетворять начальным (граничным) условиям.

Приравняв гомотопию нулю, получаем уравнение деформации нулевого порядка

$$(1-p)L[v(x, p) - v_0(x)] = p\hbar F(x)\tilde{N}[v(x, p)]. \quad (28)$$

Целью рассматриваемого метода является формирование из нелинейного уравнения (10) ряда линейных сходящихся приближений. Для этого определим линейное приближение m -го порядка для компоненты $v_m(x)$ в виде

$$v_m(x) = \frac{1}{m!} \left. \frac{\partial^m v(x, p)}{\partial p^m} \right|_{p=0}. \quad (29)$$

Функция $v_m(x)$ – производная деформации компоненты m -го порядка. Теперь разложим функцию $v(x, p)$ в ряд Маклорена по параметру p :

$$v(x, p) = v(x, 0) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \left. \frac{\partial^m v(x, p)}{\partial p^m} \right|_{p=0} p^m. \quad (30)$$

Таким образом, с учетом (13) и $v(x, 0) = v_0(x)$ степенной ряд (14) принимает вид

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} v_m(x) p^m. \quad (31)$$

Если вспомогательный линейный оператор, начальное приближение, $\hbar$ и вспомогательная функция $H(x)$ выбраны так, чтобы при $p=1$ ряд сходил, тогда получаем решение

$$v(x) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} v_m(x). \quad (32)$$

В 2007 г. К. Ябушита, М. Ямашита и К. Цубои [9] предложили метод оптимизации параметра управления сходимостью $\hbar \rightarrow c_0$ для уравнения деформации нулевого порядка (для исходного нелинейного дифференциального уравнения $\tilde{N}[v(x, p)] = 0$). Данный подход основан на квадратичной ошибке

$$J_M(c_0) = \int_{\Omega} \left[\tilde{N} \left(\sum_{i=0}^M v_i(x, c_0) \right) \right]^2 dx, \quad J_M(c_0) \rightarrow \min. \quad (33)$$

Решение будем искать в третьем приближении

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{M=3} v_m(x) p^m, \quad (p \rightarrow 1). \quad (34)$$

Для начального приближения $v_0(x)$ из (12) имеем $v_0(x) = x^2$. В отношении дифференциального уравнения (18) составим гомотопию

$$H = (1-p) \left(\frac{d^2 v(x, p)}{dx^2} - \frac{d^2 v_0(x)}{dx^2} \right) - p c_0 \tilde{N}[v(x, p)] \quad (35)$$

Для уравнения гомотопии первого, второго и третьего порядка деформации из (21) получаем, соответственно:

$$\frac{\partial H(v(x, p))}{\partial p} = 0, \quad \frac{dv_1(0)}{dx} = v_1(0) = 0, \quad (36)$$

$$\frac{\partial^2 H(v(x, p))}{\partial p^2} = 0, \quad \frac{dv_2(0)}{dx} = v_2(0) = 0, \quad (37)$$

$$\frac{\partial^3 H(v(x, p))}{\partial p^3} = 0, \quad \frac{dv_3(0)}{dx} = v_3(0) = 0. \quad (38)$$

Подстановка (21) в (22)–(24) дает, соответственно, три линейных дифференциальных уравнения:

$$v_1'' + 2c_0 x^2 = 0, \quad v_1(0) = v_1'(0) = 0, \quad (39)$$

$$v_2'' + 2c_0(1+c_0)x^2 - \frac{4}{3}c_0^2 x^4 = 0, \quad v_2(0) = v_2'(0) = 0. \quad (40)$$

$$v_3'' + 2c_0(1+c_0)^2 x^2 - \frac{8h^2}{3}(1+c_0)x^4 + \frac{34}{45}c_0^3 x^6 = 0, \quad (41)$$

$$v_3(0) = v_3'(0) = 0.$$

Решение уравнений (43)–(45) дает компоненты $v_1(x)$, $v_2(x)$ и $v_3(x)$, что приводит, согласно (34), к решению

$$v(x) \cong x^2 - \frac{c_0}{2} \left(1 + c_0 + \frac{c_0^2}{3} \right) x^4 + \frac{2c_0^2}{15} \left(1 + \frac{2}{3}c_0 \right) x^6 - \frac{17c_0^3}{1260} x^8. \quad (42)$$

При $c_0 = -1$ получаем известное решение, полученное с помощью НРМ [5], а также совпадающее с решением на

$$u(x) = x^2 + \frac{1}{6}x^4 + \frac{2}{45}x^6 + \frac{17}{1260}x^8. \quad (43)$$

Для определения коэффициента c_0 используем классический метод минимизации квадратичной невязки согласно (17). Запишем невязку уравнения (18):

$$R(x) = \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 - 2. \quad (44)$$

В соответствии с (17) получаем условие

$$J(c_0) = \int_0^1 R(x)^2 dx \rightarrow \min \rightarrow \frac{dJ(c_0)}{dc_0} = 0. \quad (45)$$

Подстановка (26) в (28) и (29) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} & \frac{88}{35} + \frac{2\,488c_0}{315} + \frac{136\,064c_0^2}{10\,395} + \frac{3\,344\,032c_0^3}{225\,225} + \\ & + \dots + \frac{3\,734\,065\,496\,860\,928}{2\,068\,117\,393\,144\,359\,375} c_0^{11} = 0. \end{aligned} \quad (46)$$

Из (46) находим коэффициент $c_0 \approx -1.48213$, что дает итоговое решение задачи в третьем приближении

$$v(x) \approx x^2 + 0.185345x^4 + 0.003490x^6 + 0.043928x^8 \quad (47)$$

Для оценки качества аппроксимационных решений применим следующие параметры: это абсолютное отклонение приближенного решения $v(x)$ от точного $v^*(x)$

$$E = E(x) = |v(x) - v^*(x)|, \quad (48)$$

а также среднеинтегральное абсолютное отклонение приближенного решения $v(x)$ от точного $v^*(x)$

$$IE = \int_0^1 |v(x) - v^*(x)| dx. \quad (49)$$

Графики для абсолютных отклонений E согласно (48) решений НРМ (25) и ОНАМ (47) приведены на рис. 1. Метод ОНАМ позволяет существенно уменьшить значение максимальной ошибки (отклонения) $E_{\max}$ по сравнению с НРМ. И все же в целом решение ОНАМ трудно назвать лучшим, чем решение на основе НРМ. Проведенный расчет среднеинтегрального абсолютного отклонения IE по формуле (49) показывает, что приближенное решение методом НРМ характеризуется существенно меньшим значением параметра $IE = 0.000561$ по сравнению с решением на основе ОНАМ, для которого получаем $IE = 0.000705$.

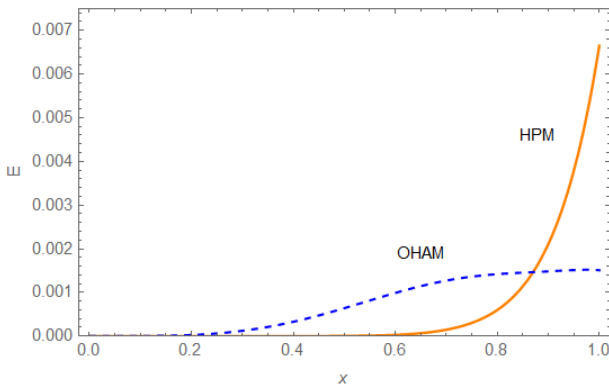


Рис. 1. Графики абсолютного отклонения E решений с помощью методов НРМ и ОНАМ

Альтернативный гомотопический метод (АНМ).

В отличие от метода гомотопического анализа НАМ (Ш. Ляо), который основан на построении уравнения гомотопии с включением в его правую часть управляющего параметра $\hbar$, в предлагаемом новом альтернативном гомотопическом методе (Alternative Homotopy Method – АНМ) строится гомотопия, которая отвечает методу НРМ, причем в начальное приближение вводится управляющий гомотопический параметр ϖ . Выглядит это следующим образом. Для нелинейного дифференциального уравнения

$$\tilde{N}[v(x)] = 0 \quad (50)$$

строим гомотопию

$$H[v(t, p), v_0(t), p] = (1 - p)L[v(x, p) - v_0(x, \varpi)] - p\tilde{N}[v(x, p)], \quad (51)$$

где $p \in [0, 1]$ – параметр вложения, метр, L – вспомогательный линейный оператор, $v_0(x, \varpi)$ – начальное приближение для функции $v(x)$, удовлетворяющее граничным условиям, ϖ – ненулевой вспомогательный параметр, позволяющий осуществлять контроль (управление) над сходимостью ряда.

Приравняв гомотопию нулю, получаем уравнение деформации нулевого порядка

$$(1 - p)L[v(x, p) - v_0(x, \varpi)] + p\tilde{N}[v(x, p)] = 0. \quad (52)$$

Как и в методах НРМ и НАМ (ОНАМ), целью предлагаемого метода является формирование из нелинейного уравнения (10) ряда линейных сходящихся приближений

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} v_m(x) p^m. \quad (53)$$

Запишем решение в приближении порядка M

$$v(x) = v_0(x) + \sum_{m=1}^M v_m(x). \quad (54)$$

Найдем решение в третьем приближении ($M = 3$). Для начального приближения $v_0(x)$ вместо использованного в НРМ и НАМ выражения $v_0(x) = x^2$ запишем

$$v_0(x) = \varpi x^2. \quad (55)$$

Тогда для уравнения (18) имеем гомотопию

$$H = (1-p) \left(\frac{d^2 v(x, p)}{dx^2} - \frac{d^2 v_0(x, \varpi)}{dx^2} \right) + p \tilde{N}[v(x, p)]. \quad (56)$$

Для уравнения гомотопии первого, второго и третьего порядка деформации из (21) получаем

$$\frac{\partial^{(m)} H(v(x, p))}{\partial p^m} = 0, \quad \frac{dv_m(0)}{dx} = v_m(0) = 0, \quad m = 1, 2, 3. \quad (57)$$

Подстановка (55) и (56) в (57) приводит, соответственно, к трем линейным дифференциальным уравнениям

$$v_1'' - 2\varpi^2 x^2 + 2\varpi - 2 = 0, \quad v_1(0) = v_1'(0) = 0, \quad (58)$$

$$v_2'' - 4\varpi(1-\varpi)x^2 - \frac{4}{3}\varpi^3x^4 = 0, \quad v_2(0) = v_2'(0) = 0. \quad (59)$$

$$v_3'' - 2(1-\varpi)^2x^2 - 4\varpi^2(1-\varpi)x^4 - \frac{34}{45}\varpi^4x^6 = 0, \quad (60)$$

$$v_3(0) = v_3'(0) = 0.$$

Решение уравнений (58)–(60) дает $v_1(x)$, $v_2(x)$ и $v_3(x)$, что приводит, согласно (54), к общему решению задачи

$$v(x) \cong x^2 + \frac{x^4}{6} + \frac{2}{15}\varpi^2\left(1 - \frac{2}{3}\varpi\right)x^6 + \frac{17}{1260}\varpi^4x^8. \quad (61)$$

Обращает внимание полное совпадение первых двух слагаемых полученного приближенного метода методом АНР с соответствующими первыми двумя слагаемыми решения на основе НРМ. При этом важно отметить следующий интересный факт: отсутствие в первом слагаемом ряда (61) в качестве сомножителя гомотопического параметра ϖ , входящего в начальное приближение (55). При $\varpi=1$ решение (61) принимает вид (25), что отвечает методу НРМ.

Для нахождения управляющего параметра ϖ составим условие выполнения дифференциального уравнения (44) в точке $x = x_1$, т. е. применим уравнение

$$R(x_1) = 0. \quad (62)$$

Значение x_1 выберем из интервала $x_1 = [0.5, 0.9]$. Положив, к примеру, $x_1 = 1/2$, из условия (62) получаем уравнение

$$1 + \frac{\varpi^2}{2} - \frac{\varpi^3}{3} + \frac{17\varpi^4}{720} - \left(\frac{13}{12} + \frac{\varpi^2}{40} - \frac{\varpi^3}{60} + \frac{17\varpi^4}{20160} \right)^2 = 0, \quad (63)$$

из которого находим $\varpi = 1.198083$. В этом случае формула (61) дает итоговое решение

$$v(x) \approx x^2 + \frac{x^4}{6} + 0.03852x^6 + 0.02780x^8. \quad (64)$$

При $x_1 = 4/5$ получаем определяющее уравнение

$$1 + \frac{32\varpi^2}{25} - \frac{64\varpi^3}{75} + \frac{4352\varpi^4}{28125} - \frac{16}{25} \left(\frac{91}{60} + \frac{128\varpi^2}{625} - \frac{256\varpi^3}{1875} + \frac{17408\varpi^4}{984375} \right)^2 = 0, \quad (65)$$

которое дает значение $\varpi = 1.138156$. Отсюда находим

$$v(x) \approx x^2 + \frac{x^4}{6} + 0.04167x^6 + 0.02264x^8. \quad (66)$$

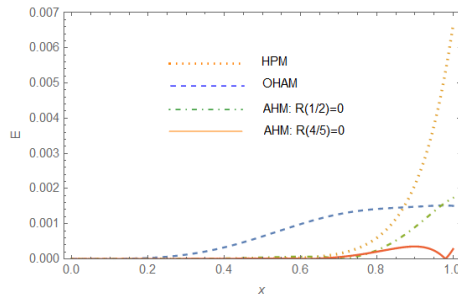


Рис. 2. Графики абсолютного отклонения E приближенных решений с помощью методов НРМ, ОНАМ и АНМ

Графики абсолютного отклонения E полученных решений (64) и (66) на основе АНМ в сравнении с соответствующими решениями методами НМР и ОНАМ приведены на рис. 2. Обращает внимание очень существенное снижение аппроксимационной ошибки в предложенном новом альтернативном гомотопическом методе (АНМ).

Заключение. Предложен альтернативный гомотопический метод (АНР) для решения нелинейных задач. Данный метод основан на введении нового управляющего гомотопического параметра непосредственно в начальное приближение. На примере решения начальной задачи типа Брату в приложении процесса электроспиннинга продемонстрированы существенные преимущества предложенного метода АНМ по сравнению с известными классическими гомотопическими методами НРМ и НАМ. Предложенный в настоящей работе принципиально новый гомотопический подход (АНМ), который использует метод гомотопических возмущений (НРМ) и при этом позволяет более эффективно управлять сходимостью итеративных решений, представляет несомненный интерес при решении разного рода нелинейных задач.

Литература

1. Khil M. S., Cha D. I., Kim H. Y., Kim I. S., Bhattarai N. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing // J. Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2003. – Vol. 67B, No. 2. – P. 675–679.
2. Wan Yu-Qin, Guo Q., Pan N. Thermo-electrohydrodynamic model for electrospinning process // Int. J. Nonlinear Sci. and Num. Simulat. – 2004. – Vol. 5. No. 1. – P. 5–8.
3. Wazwaz A. M. Adomian decomposition method for a reliable treatment of the Bratu-type equations // Applied Mathematics and Computation. – 2005. – Vol. 166 – P. 652–663.

4. Salema S. A., Thanoon T. Y. On solving Bratu's type equation by perturbation Method // *Int. J. Nonlinear Anal. Appl.* – 2022. – Vol. 13. No. 1. – P. 2755–2763.
5. Feng X., He Y., Meng J. Application of homotopy perturbation method to the Bratu-type equation // *Topological Methods in Nonlinear Analysis.* – 2008. – V. 31. – P. 243–252.
6. Batiha B. Numerical solution of Bratu-type equations by the VIM // *Hacetatepe Journal of Mathematics and Statistics.* – 2010. – Vol. 39. – P. 23–29.
7. He Ji-H. Homotopy perturbation method: a new nonlinear analytical technique // *Appl. Math. Comput.* – 2003. – Vol. 135. – P. 73–79.
8. Liao S.-J. The proposed homotopy analysis technique for the solution of nonlinear problems. Ph. D. Thesis. Shanghai Jiao Tong University. – Shanghai, 1992.
9. Yabushita K., Yamashita M., Tsuboi K. An analytic solution of projectile motion with the quadratic resistance law using the homotopy analysis method // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2007. – Vol 40. – P. 8403–8416.

**ОБ ОДНОЙ МОДИФИКАЦИИ МЕТОДА
ГОМОТОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА:
НАЧАЛЬНАЯ ЗАДАЧА БРАТУ В ПРИЛОЖЕНИИ
ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОСПИННИНГА**

В. А. Кот

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, valery.kot@hmti.ac.by

Электроспиннинг (Electrospinning process – ESP) признан одним из наиболее удобных и экономичных методов изготовления полимерных нановолокон [1]. Это метод производства сверхтонких волокон диаметром от 10 мкм до 10 нм путем пропускания расплавленного полимера или раствора полимера через фильеру под действием электрического поля. Под действием электростатического поля полусферическая поверхность раствора полимера на кончике капилляра удлиняется с принятием конической формы. Когда напряжение превышает пороговое значение, электростатические силы преодолевают поверхностное натяжение, и заряженная мелкая струя выбрасывается на кончике конуса Тейлора. Струя движется к пластине, действующей как противоположный электрод, при этом растворитель испаряется. В конечном счете, волокна достигают коллектора и укладываются на него.

Управляющими параметрами являются гидростатическое давление в капилляре и внешнее электрическое поле. Элементы электроспиннинга включают в себя источник полимера, источник высокого напряжения и коллектор [2]. Общая функциональная схема рассматриваемого процесса ESP представлена на рис. 1.

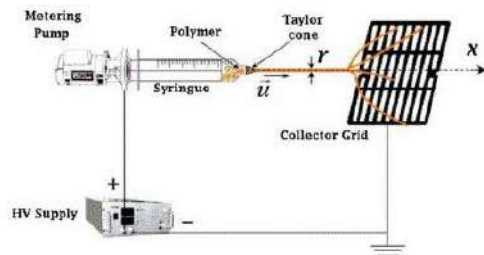


Рис. 1. Функциональная схема электроспиннинга [2]

Целью настоящей работы является построение приближенного решения начальной задачи Брату, которая описывает процесс электроспиннинга, новым модифицированным методом гомотопического анализа. Модификация данного метода затрагивает его раздел, связанный с поиском наиболее оптимального значения управляющего сходимостью коэффициента (параметра). Конечным этапом настоящего исследования является проведение сравнительного анализа полученного нового решения задачи, которая описывает процесс электроспиннинга.

Математическая модель. В работе [2] математическая модель ESP приведена к уравнению Брату исходя из уравнений баланса термоэлектродинамики. Модель описывает скорость жидкости на внешнем крае шприца. Основными уравнениями являются уравнения баланса массы, линейного импульса и электрического заряда соответственно:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla F_m + \nabla F_e, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (3)$$

где $\mathbf{u}$ – осевая скорость, $\mathbf{j}$ – плотность электрического тока, ρ – плотность материала, F_m и F_e – вязкие и электрические

силы соответственно. В случае установившейся струи электрически генерируемая сила является доминирующей, поэтому в соответствии с (1)–(3) одномерное уравнение количества движения принимает вид

$$u \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{2\sigma E}{\rho r}, \quad (4)$$

где u – модуль осевой скорости, r — радиус струи вдоль осевой координаты x (рис. 1), σ – плотность поверхностного заряда, E – напряженность электрического поля в осевом направлении. Авторам работы [2] удалось, в конечном счете, свести данную задачу с уравнением (4) к начальной задаче типа Брату с безразмерной скоростью $v(x)$:

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + \lambda e^v = 0, \quad \lambda = -18 \frac{E^2 (I - r^2 k E)^2}{\rho^2 r^4}, \quad (5)$$

$$v(0) = v'(0) = 0. \quad (6)$$

При $\lambda = -2$ задача (5), (6) имеет точное решение (Exact solution – ES) [3]

$$v^*(x) = -2 \ln [\cos(x)]. \quad (7)$$

В последние годы в литературе имеется множество аналитических и численных методов приближенного решения задачи Брату. В частности, для решения задачи Брату (5), (6) были представлены метод разложения Адомиана (Adomian decomposition method – ADM) [3]. Метод возмущений (Perturbation method – PM) применительно к решению начальной задачи типа Брату достаточно подробно рассмотрен

в работе [4]. Широко распространенный гомотопический метод возмущений (Homotopy perturbation method – НРМ) применен в работе [5]. Выделим также вариационно-итерационный метод (Variational Iteration Method – ВИМ), на основе которого была также решена данная задача [6]. Приближенное решение задачи согласно ADM, НРМ, РМ и ВИМ имеет вид степенного ряда

$$v(x) \cong \sum_{n=0}^m a_n x^{2n}. \quad (8)$$

Приведем известное приближенное решение задачи (5), (6) при $\lambda = -2$, полученное на основе ADM [3] и НРМ [5]:

$$v(x) = x^2 + \frac{1}{6}x^4 + \frac{2}{45}x^6 + \frac{17}{1260}x^8 + \frac{62}{14175}x^{10} + \dots \quad (9)$$

Решение задачи методом гомотопического анализа (НАМ). Обратимся к методу гомотопического анализа (Homotopy Analysis Method – НАМ). Данный метод был впервые предложен в 1992 году Ляо [7], и им же модифицирован в 1997 году [8] посредством включения вспомогательного параметра $\hbar$. Этот ненулевой вспомогательный параметр $\hbar$ позволяет осуществлять эффективный контроль над сходимостью ряда.

Метод гомотопического анализа основан на построении для нелинейного дифференциального уравнения

$$\tilde{N}[v(x)] = 0 \quad (10)$$

гомотопии следующего вида:

$$H[v(t, p), v_0(t), \hbar, p] = (1 - p)L[v(x, p) - v_0(x)] - p\hbar F(x)\tilde{N}[v(x, p)], \quad (11)$$

где $p \in [0, 1]$ – параметр вложения, $\hbar$ – ненулевой вспомогательный параметр, $F(x)$ – вспомогательная функция, L – вспомогательный линейный оператор, $v_0(x)$ – начальное приближение для функции $v(x)$, удовлетворяющее начальным (граничным) условиям, $v(x, p)$ – функция, которая также должна удовлетворять начальным (граничным) условиям. Приравняв гомотопию нулю, получаем уравнение деформации нулевого порядка

$$(1 - p)L[v(x, p) - v_0(x)] = p\hbar F(x)\tilde{N}[v(x, p)]. \quad (12)$$

Целью рассматриваемого метода является формирование из нелинейного уравнения (10) ряда линейных сходящихся приближений. Для этого определим линейное приближение m -го порядка для компоненты $v_m(x)$ в виде

$$v_m(x) = \frac{1}{m!} \frac{\partial^m v(x, p)}{\partial p^m} \bigg|_{p=0}. \quad (13)$$

Функция $v_m(x)$ – производная деформации компоненты m -го порядка. Теперь разложим функцию $v(x, p)$ в ряд Маклорена по параметру p :

$$v(x, p) = v(x, 0) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m v(x, p)}{\partial p^m} \bigg|_{p=0} p^m. \quad (14)$$

Таким образом, с учетом (13) и $v(x, 0) = v_0(x)$ степенной ряд (14) принимает вид

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} v_m(x) p^m. \quad (15)$$

Если вспомогательный линейный оператор, начальное приближение, $\hbar$ и вспомогательная функция $H(x)$ так, чтобы при $p = 1$ ряд сходился, тогда получаем решение

$$v(x) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} v_m(x). \quad (16)$$

В 2007 году К. Ябушита, М. Ямашита и К. Цубои [9] предложили метод оптимизации параметра управления сходимостью $\hbar \rightarrow c_0$ для уравнения деформации нулевого порядка (для исходного дифференциального уравнения $\tilde{N}[v(x, p)] = 0$). Данный подход основан на минимизации среднеинтегральной квадратичной невязки уравнения, т. е.

$$J_M(c_0) = \int_{\Omega} \left[\tilde{N} \left(\sum_{i=0}^M v_i(x, c_0) \right) \right]^2 dx, \quad J_M(c_0) \rightarrow \min. \quad (17)$$

Для начала преобразуем уравнение (5), для чего умножим его на $v'(x)$ и проинтегрируем по области $\Omega \in [0, x]$. С учетом граничных условий (6) получаем

$$\tilde{N} = \frac{d^2 v}{dx^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 - 2 = 0, \quad v(0) - v'(0) = b. \quad (18)$$

Выделим в дифференциальном уравнении (17), соответственно, линейную и нелинейную части:

$$L(v) = \frac{d^2 v}{dx^2} - 2, \quad N(v) = -\frac{1}{2} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2. \quad (19)$$

Решение задачи (18) будем искать во втором приближении

$$v(x, p) = v_0(x) + \sum_{m=1}^{M=2} v_m(x) p^m, \quad (p \rightarrow 1). \quad (20)$$

Для начального приближения $v_0(x)$ из (12) имеем $v_0(x) = x^2$. В отношении (20) составим гомотопию

$$H = (1-p) \left(\frac{d^2 v(x, p)}{dx^2} - \frac{d^2 v_0(x)}{dx^2} \right) - p c_0 \tilde{N}[v(x, p)]. \quad (21)$$

Для уравнения гомотопии первого и второго порядка деформации из (21) и получаем соответственно

$$\frac{\partial H(v(x, p))}{\partial p} = 0, \quad \frac{dv_1(0)}{dx} = v_1(0) = 0, \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 H(v(x, p))}{\partial p^2} = 0, \quad \frac{dv_2(0)}{dx} = v_2(0) = 0. \quad (23)$$

Отсюда имеем, соответственно, уравнения

$$v_1'' + 2c_0 x^2 = 0, \quad v_1(0) = v_1'(0) = 0, \quad (24)$$

$$v_2'' + 2c_0(1+c_0)x^2 - \frac{4}{3}c_0^2x^4 = 0, \quad v_2(0) = v_2'(0) = 0. \quad (25)$$

Решение уравнений (24) и (25) дает компоненты $v_1(x)$, $v_2(x)$ и $v_3(x)$, что приводит, с учетом (20), к решению

$$v(x) \cong x^2 - \frac{c_0}{3} \left(1 + \frac{c_0}{2} \right) x^4 + \frac{2c_0^2}{45} x^6. \quad (26)$$

При $c_0 = -1$ приходим к известному решению НРМ [5]

$$u(x) = x^2 + \frac{1}{6}x^4 + \frac{2}{45}x^6. \quad (27)$$

Для определения коэффициента c_0 используем условие (17). Запишем невязку уравнения (18):

$$R(x) = \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 - 2. \quad (28)$$

В соответствии с (17) получаем условие

$$J(c_0) = \int_{\Omega} R(x)^2 dx \rightarrow \frac{dJ(c_0)}{dc_0} = 0. \quad (29)$$

Подстановка (26) в (28) и (29) приводит к уравнению

$$\frac{176}{105} + \frac{208}{63}c_0 + \frac{6544}{2079}c_0^2 + \dots + \frac{25523168}{4464061875}c_0^7 = 0. \quad (30)$$

Из (30) находим управляющий коэффициент $c_0 = -1.5340$. Тогда из (26) получаем искомое приближенное решение

$$v(x) \simeq x^2 + 0.119137 x^4 + 0.104588 x^6. \quad (31)$$

График решения (31) приведен на рис. 2. Отмечаем незначительное отклонение решения (31) от точного (7). Графики абсолютного отклонения $E(x) = |v(x) - v^*(x)|$ приведены на рис. 3. Метод НАМ (в данном случае) не дает преимуществ по сравнению с НРМ, где $\hbar = c_0 = -1$.

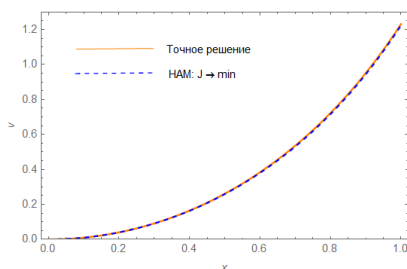


Рис. 2. Графики для точного (7) и приближенного (31) решений

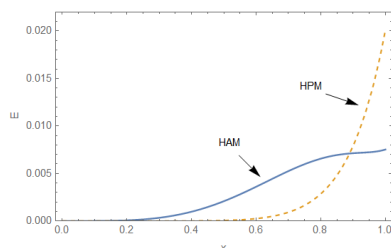


Рис. 3. Графики абсолютного отклонения решений НРМ и НАМ

Модификация метода оптимального гомотопического анализа. В отличие от Ш. Ляо, который практически исходит из среднеинтегральной квадратичной невязки дифференциального уравнения, мы поставим иное условие, которое требует выполнения дифференциального уравнения в некоторой точке x_1 области $\Omega_x \in [0, 1]$, в которой определена функция $v(x)$. Тогда имеем

$$R(x_1) = \frac{d^2 v(x_1)}{dx^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dv(x_1)}{dx} \right)^2 - 2 = 0. \quad (32)$$

Вначале найдем решение задачи, положив $x_1 = 1$ и $1/2$. Подстановка (26) в (32) приводит, соответственно, к следующим алгебраическим уравнениям:

$$1 + \frac{2}{3}c_0 + \frac{17}{45}c_0^2 + \frac{4}{15}c_0^3 + \frac{1}{25}c_0^4 = 0, \quad (33)$$

$$1 + \frac{5}{3}c_0 + \frac{32}{45}c_0^2 + \frac{1}{40}c_0^3 + \frac{9}{1600}c_0^4 = 0. \quad (34)$$

Уравнения (33) и (34) имеют действительные отрицательные корни $c_0 = -1.68049$ и $c_0 = -1.32998$ соответственно. Отсюда получаем решение задачи в виде

$$x_1 = 1: \quad v(x) = x^2 + 0.089488x^4 + 0.125514x^6, \quad (35)$$

$$x_1 = 1/2: \quad v(x) = x^2 + 0.148518x^4 + 0.078616x^6. \quad (36)$$

Графики $E(x)$ решений (35) и (36) приведены на рис. 4. Обращает внимание существенное изменение качества решений при $R(1) = 0$ и $R(1/2) = 0$. Выполнение дифференциального уравнения (18) в точке $x = 1$ приводит к существенному ухудшению качества решения, при этом абсолютное отклонение $E(x)$ примерно в два раза превышает $E(x)$ решения (31) согласно НАМ. При $x_1 = 1/2$ качество решения (36) существенно изменяется: абсолютное отклонение $E(x)$ более чем в три раза становится меньшим по сравнению с $E(x)$ для классического решения ОНАМ (31). Таким образом, мы можем полагать, что наиболее «оптимальное» значение точки x_1 , которой соответствует нулевая невязка диффе-

ренциального уравнения $R(x_1) = 0$, находится внутри области $\Omega_x \in [\frac{1}{2}, 1)$.

При $x_1 = 7/10$ из (24) получаем уравнение

$$1 + \frac{101c_0}{75} + \frac{14552c_0^2}{28125} + \frac{160867c_0^3}{1875000} + \frac{10778089c_0^4}{625000000} = 0, \quad (37)$$

которое имеет корень $c_0 = -1.24889$. Отсюда получаем

$$v(x) = x^2 + 0.156342x^4 + 0.0693210x^6. \quad (38)$$

На рис. 5 приведены графики $E(x)$ для решений (31), (36) и (38). При $x_1 = 7/10$ получаем лучшее решение по сравнению с $x_1 = 1/2$. В целом, мы имеем решения с существенно лучшими свойствами (в плане отклонения от точного решения) по сравнению с методом HAM.

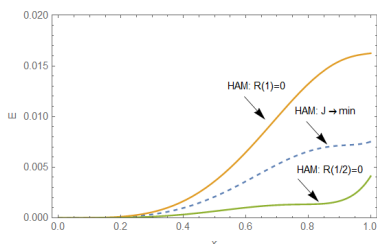


Рис. 4. Графики абсолютных отклонений решений (31), (35) и (36)

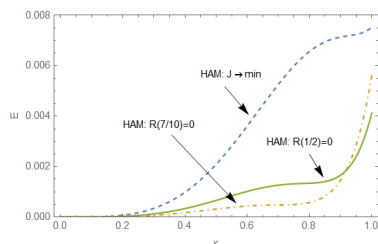


Рис. 5. Графики $E(x)$ для решений (31), (36) и (38)

Графики для точного решения (7) и приближенного решений (38) представлены на рис. 6. Обращает внимание практически полное их слияние, что говорит о достаточно

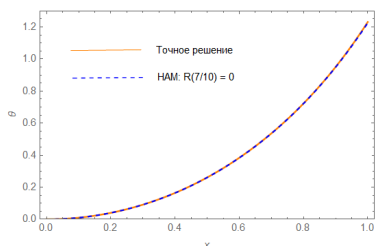


Рис. 6. Графики для точного решения (7) и приближенного решения (38) на основе модифицированного метода ОНАМ

хорошем качестве решения задачи электроспиннинга с помощью модифицированного метода НАМ.

Заключение. Предложена новая эффективная модификация метода оптимального гомотопического анализа (НАМ, ОНАМ), в частности, при решении начальной задачи типа Брату в приложении процесса электроспиннинга. Данная модификация заключается в отказе от нахождения минимальной среднеквадратичной невязки нелинейного дифференциального уравнения в пользу его выполнения в одной определенной точке x_1 , входящей в интервал $\Omega_{x_1} \in [\frac{1}{2}, \frac{4}{5}]$. Это позволяет существенно уменьшить аппроксимационную ошибку в решениях с помощью НАМ.

Литература

1. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing / M. S. Khil, D. I. Cha, H. Y. Kim [et. al.] // J. Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2003. – Vol. 67B, № 2. – P. 675–679.
2. Wan Yu-Qin, Guo Q., Pan N. Thermo-electrohydrodynamic model for electrospinning process // Int. J. Nonlinear Sci. and Num. Simulat. – 2004. – Vol. 5. No. 1. – P. 5–8.
3. Wazwaz A. M. Adomian decomposition method for a reliable treatment of the Bratu-type equations // Applied Mathematics and Computation. – 2005.– Vol. 166. – P. 652–663.
4. Salema S. A., Thanoon T. Y. On solving Bratu's type

equation by perturbation Method // *Int. J. Nonlinear Anal. Appl.* – 2022. – Vol. 13. – No. 1. – P. 2755–2763.

5. Feng X., He Y., Meng J. Application of homotopy perturbation method to the Bratu-type equation // *Topological Methods in Nonlinear Analysis*. – 2008. – Vol. 31. – P. 243–252.

6. Batiha B. Numerical solution of Bratu-type equations by the VIM // *Hacetatepe Journal of Mathematics and Statistics*. – 2010. – Vol. 39. – P. 23–29.

7. Liao S.-J. The proposed homotopy analysis technique for the solution of nonlinear problems. Ph. D. Thesis. – Shanghai Jiao Tong University. – Shanghai, 1992.

8. 19. Liao S.-J. An approximate solution technique which does not depend upon small parameters (Part 2): an application in fluid mechanics // *Int. J. Nonlinear. Mech.* – 1997. – Vol. 32. – No. 5. – P. 15–822.

9. Yabushita K, Yamashita M, and Tsuboi K. An analytic solution of projectile motion with the quadratic resistance law using the homotopy analysis method // *J. Phys. A: Math. Theor.* – 2007. – Vol. 40. – P. 8403–8416.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ АНИОННЫМ ОБМЕНОМ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

В. В. Крюков, А. А. Романенко

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси
г. Минск, v.krukov@dragon.bas-net.by

Нанокристаллы (НК) свинец-галогенидных перовскитов (CsPbX_3 , где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) известны своими уникальными фотолюминесцентными (ФЛ) свойствами. Положение спектра их ФЛ можно контролировать как размером НК (квантово-размерный эффект), так и их составом. Ионная структура кристаллической решётки перовскитов позволяет осуществлять реакции анионного обмена [1] для получения НК промежуточного состава, которые люминесцируют во всей видимой области спектра. Коллоидные НК перовскитов, покрытые лигандной оболочкой, стабильны в неполярных органических растворителях. Поэтому реакции анионного обмена чаще проводят в 1-октадеcene или толуоле, которые также применяются при синтезе перовскитов [1, 2]. Однако соли источника галогенид-ионов лучше растворимы в воде. Возможны стратегии получения стабильных в воде НК за счёт покрытия их плотной оболочкой [3], но такой подход может затруднить анионный обмен. Кроме того, остаётся проблема нахождения НК перовскитов и хлорид-ионов в двух несмешивающихся фазах: вода и толуол.

Материалы и методы. НК перовскитов CsPbBr_3 были синтезированы методом горячей инъекции [4]. Далее готовили серию водных растворов NaCl со следующими концентрациями: 20, 40, 60, 80 и 100 мМ. В 6 виал вносили по 1 мл

толуола и 10 мкл насыщенного раствора перовскитов. В первую виалу добавляли 5 мкл деионизованной воды, во вторую и последующие по 5 мкл соответствующего раствора NaCl. Смеси интенсивно перемешивали для получения эмульсий и подвергали ультразвуковой обработке (42 кГц, 70 с).

Спектрально-люминесцентные характеристики перовскитов измерялись на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, США), спектры поглощения измерялись на спектрофотометре UV-VIS PB 2201 (SOLAR, Беларусь).

Результаты и обсуждения. Ранее нами было обнаружено, что НК перовскитов, синтезированные по методике горячей инъекции и сконцентрированные в неполярном растворителе, способны сохранять свои люминесцентные свойства более трёх месяцев при хранении в атмосферных условиях и темноте. Таким образом, условием проведения реакции анионного обмена при контакте перовскитов с водной фазой без полной дегградации нанокристаллов может быть большой избыток неполярного растворителя по отношению к объёму водного раствора хлоридов.

Для проведения реакции между перовскитами в толуоле и хлорид-ионами в воде необходимо экстрагировать водорастворимые анионы в толуол. Для этого можно предварительно повысить кислотность водного раствора для образования хлороводородной кислоты, которая распределится в системе толуол–вода [5]. Интенсивное перемешивание на магнитной мешалке двухкомпонентной системы НК в толуоле и водный раствор NaCl не привело к анионному обмену на границе раздела фаз, что проявилось в сохранении спектров поглощения НК CsPbBr₃. Однако нами было предложено ультразвуковое воздействие на полученную систему. Мы предполагаем, что ультразвук позволяет разбить капли водной фазы на более мелкие и таким образом увеличить площадь контакта органической и водной фаз, на границе которых происходит реакция анионного обмена. Ионы

Cl^- постепенно замещают ионы Br^- в перовскитах CsPbBr_3 , сдвигая максимум спектра ФЛ в коротковолновую область.

Для установления предела коллоидной и фазовой устойчивости НК перовскитов при реакции с водным раствором хлоридов сперва исследовался анионный обмен с разными количествами 40 мМ раствора NaCl . В вials вносили 5, 10 и 15 мкл 40 мМ раствора NaCl и проводили реакцию по указанной выше методике. Спектры поглощения полученных растворов (рис. 1) характеризуются присутствием рассеивающего фона в области длин волн больше 520 нм, интенсивность которого растёт с увеличением объёма раствора NaCl , что указывает на деградацию НК. Экситонный край спектра поглощения также смещался в коротковолновую область с увеличением количества хлорид-ионов в смеси. В случае минимального соотношения из серии образцов (5 мкл 40 мМ NaCl) сдвиг составил 6 нм – от 501 до 495 нм.

Таким образом, необходим 200-кратный избыток толуола по отношению к водному раствору, чтобы избежать деградации перовскитов. Данного количества хлорид-ионов достаточно для осуществления реакции анионного обмена в необходимой для спектрального обнаружения степени.

Исходя из полученных данных, исследовалось влияние глубины протекания реакции на люминесцентные свойства НК. Увеличение количества хлорид-ионов привело к постепенному изменению люминесцентных свойств перовскитов. Измерение спектров поглощения НК CsPbBr_3 после анионного обмена с водным раствором позволило установить смещение экситонного края поглощения перовскитов в коротковолновую область (рис. 2). Форма самих спектров не изменилась по сравнению с образцом без хлоридов (обозначен "0" на рис. 2).

Спектры ФЛ серии растворов также характеризовались закономерным коротковолновым сдвигом (рис. 3). Возбуждение ФЛ осуществляли на длине волны 400 нм.

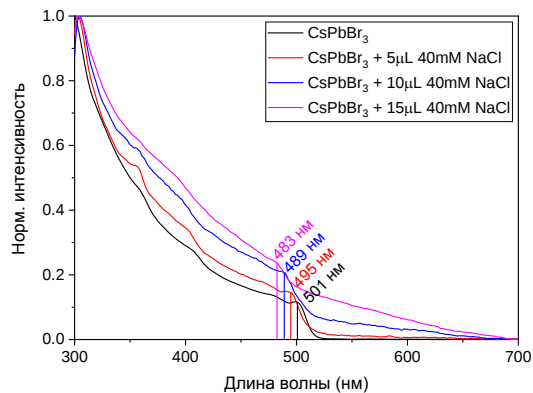


Рис. 1. Спектр поглощения разбавленных растворов НК CsPbBr_3 с УЗ-обработкой после добавления разного объема раствора NaCl

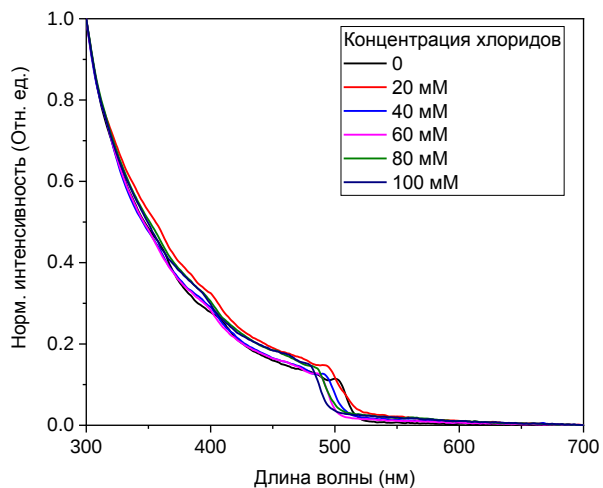


Рис. 2. Спектры поглощения растворов НК CsPbBr_3 с УЗ-обработкой после добавления раствора NaCl с разной концентрацией

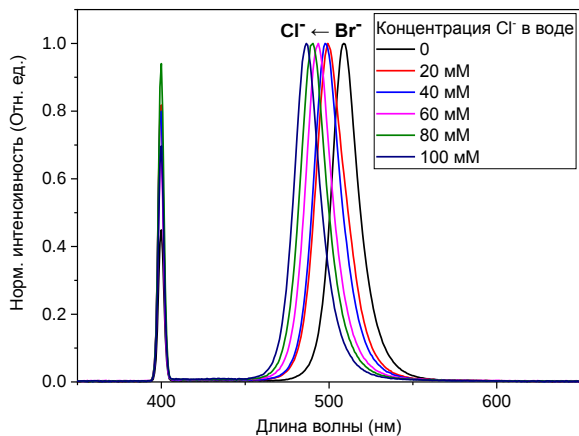


Рис. 3. Спектры ФЛ разбавленных растворов НК CsPbBr_3 с УЗ-обработкой после добавления разного объема раствора NaCl

Анионный обмен с водным раствором хлоридов позволил сместить максимум спектра ФЛ НК от 509 (без хлоридов) до 486 нм (максимальная концентрация хлорид-ионов). Форма и полуширина (18 нм) пиков ФЛ сохранились.

Выводы. Установлены условия проведения реакции анионного обмена между коллоидным раствором нанокристаллов CsPbBr_3 в толуоле и водным раствором NaCl , при которых сохраняются люминесцентные свойства перовскитов. Реакцию анионного обмена со свинец-галогенидными перовскитами в двухкомпонентной системе несмешивающихся жидкостей возможно инициировать ультразвуковым воздействием. Увеличение химического количества хлорид-ионов приводит к постепенному коротковолновому сдвигу как спектров поглощения, так и спектров фотolumинесценции без изменения их формы и полуширины. Данная методика позволяет получать перовскиты, люминесцирующие в "синей" области спектра, а также детектировать хлорид-ионы

в воде. Минимальное детектируемое количество ионов хлора в данном эксперименте составило 100 наномоль и привело к сдвигу максимума фотolumинесценции по длине волны на 9.2 нм.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект №X24МП-028.

Литература

1. Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions / Q. A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137, No. 32. – P. 10276–10281.

2. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I) / G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin [et al.] // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15, No.8. – P. 5635–5640.

3. Photoluminescence Sensing of Chloride Ions in Sea Sand Using Alcohol-Dispersed $\text{CsPbBr}_3@ \text{SiO}_2$ Perovskite Nanocrystal Composites / H. Li, F. Li, Y. Huang [et al.] // Chemosensors. – 2022. – Vol. 10, No. 5. – P. 170.

4. Effect of silver nanoparticles on the photostability and aging of CsPbBr_3 nanocrystals / V. Krukov, O. Patsinko, A. A. Ramanenka [et al.] // Phys. Scr. – 2024. – Vol. 99, No. 12. – P. 125910.

5. Colorimetric sensing of chloride in sweat based on fluorescence wavelength shift via halide exchange of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals / F. Li, Y. Feng, Y. Huang [et al.] // Microchim. Acta. – 2021. – Vol. 188, No. 1. – P. 2.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА И УЛЬТРАЗВУКА

И. И. Кузьмар, Л. К. Кушнер, А. М. Гиро, Д. Ю. Гульпа

Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»,
г. Минск, kushner@bsuir.by

Функциональные электрохимические покрытия активно применяют в промышленности для производства изделий с широким спектром эксплуатационных свойств. Поликомпозиционные покрытия на основе никеля, содержащие дисперсные частицы алмаза, используют для изготовления алмазосодержащих дисков, предназначенных для резки подложек из полупроводниковых и керамических материалов в изделиях радиоэлектроники и приборостроения [1]. В работе представлен анализ результатов изучения влияния совместного воздействия нестационарного электролиза (импульсных биполярных и униполярных токов с частотой 0.1–100 Гц, амплитудной плотностью 1.5–50 А/дм², длительностью импульсов и паузы 2–7000 мс) и ультразвуковых колебаний с частотой 36.7–38 кГц и интенсивностью 0.4–2.1 Вт/см² на механизм формирования поликомпозиционных никелевых покрытий. Исследована кинетика, структура и морфология, функциональные свойства.

Экспериментально получены вольтамперные характеристики процесса поликомпозиционного никелирования при воздействии ультразвуковых колебаний интенсивностью

0.4, 0.75 и 0.95 Вт/см², на основании которых рассчитаны значения тока обмена и коэффициента переноса (таблица). Установлено, что воздействие ультразвука способствует интенсификации массопереноса вблизи поверхности катода, снимает диффузионные ограничения и снижает катодную поляризацию.

Таблица

Кинетические характеристики процесса электроосаждения из электролита поликомпозиционного никелирования

Условия электроосаждения	Постоянные Тафеля		Ток обмена, j_0 , А/см ²	Коэффициент переноса, α
	a	b		
С перемешиванием, без ультразвука	0.839	0.095	1.53×10^{-9}	0.305
С перемешиванием, с ультразвуком 0.4 Вт/см ²	0.746	0.056	4.24×10^{-14}	0.521
С перемешиванием, с ультразвуком 0.95 Вт/см ²	0.793	0.074	1.74×10^{-11}	0.394

Совместное использование импульсных токов и ультразвука влияет на морфологию (рис. 1) и параметры шероховатости электрохимических покрытий (рис. 2), размер включаемой в осадок дисперсной фазы, изменяется количество дисперсной фазы в покрытиях и характер ее распределения от преимущественной локализации в приповерхностных слоях к более равномерному распределению по всему объему осадка. Частицы дисперсной фазы остаются диспергированными и не скапливаются в крупные агломераты. Шероховатость поверхности матрицы-связки при малом значении ультразвука низкая, но увеличивается с повышением интенсивности от 0.4 до 0.95 Вт/см² вводимого ультразвука.

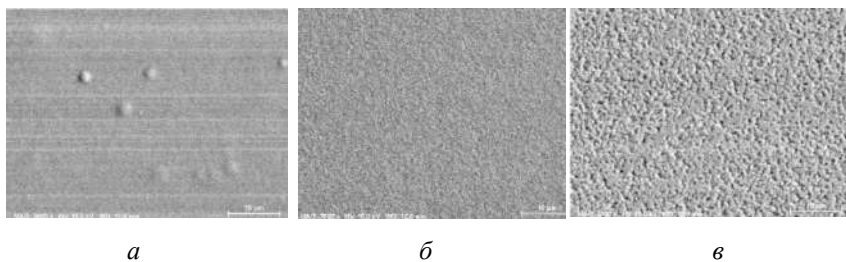


Рис. 1. Влияние условий электроосаждения на морфологию поликомпозиционных электрохимических никелевых покрытий, полученных при совместном воздействии ультразвука и постоянного (*а*), импульсного униполярного (*б*) и импульсного биполярного (*в*) токов

Ультразвук оказывает диспергирующее воздействие на частицы дисперсной фазы и это один из возможных способов формирования материалов сверхтонкой дисперсности. В результате повышения равномерности распределения включений по поверхности и в объеме осадков наблюдается эффект упрочнения – микротвердость покрытий возрастает от 5.2 ГПа при формировании покрытий без ультразвука на постоянном токе до 6.9 ГПа при формировании с ультразвуком. При увеличении интенсивности ультразвука микротвердость покрытий увеличивается, достигает максимума и уменьшается в кавитационном режиме. Более высокая микротвердость характерна для покрытий, полученных из электролитов с поликомпозиционным наполнением и при воздействии ультразвука интенсивностью 0.6 Вт/см^2 , так как в этом случае в осадок включаются диспергированные частицы алмаза и металл-матрица имеет плотноупакованную мелкозернистую структуру. Однако повышение содержания частиц дисперсной фазы в электролите сверх оптимального приводит к увеличению концентрации дефектов кристаллической решетки осажденного осадка, уменьшению его текстурированности и понижению твердости.

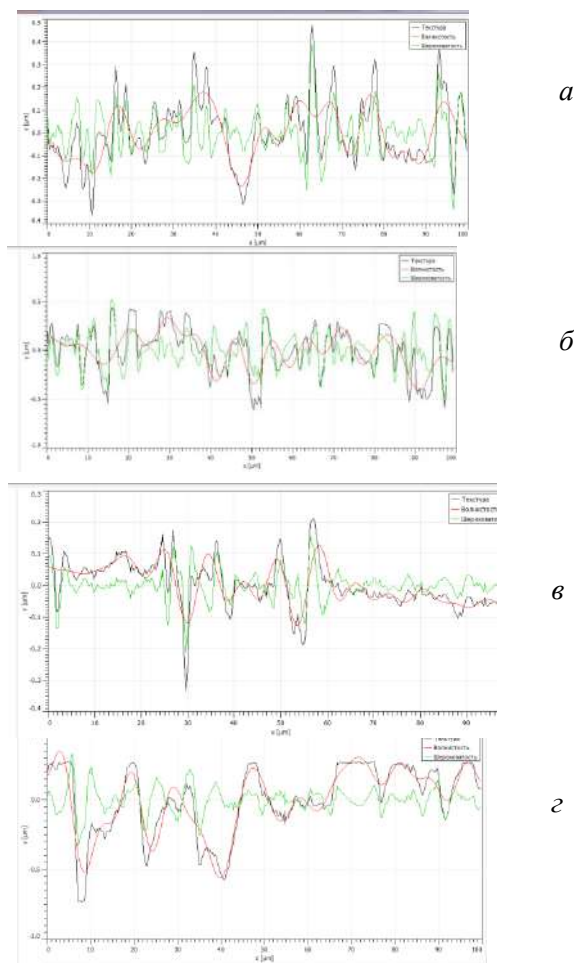


Рис. 2. Шероховатость поликомпозиционных покрытий, полученных при электролизе на постоянном (*а*) и импульсном биполярном (*б–г*) токах без (*а, б*) и при воздействии ультразвука с интенсивностью 0,4 (*в*) и 0,75 (*г*) В/см²

Нестационарный электролиз изменяет механизм формирования осадков и, как следствие, износостойкость покрытий отличается от полученных на постоянном токе –

характерно повышение при использовании биполярного импульсного тока при соотношении длительностей прямого и обратного импульсов 10:1, 7:1 и 5:1 и уменьшение при значении 3:1 и ниже. При использовании импульсного униполярного тока значение износостойкости выше, чем при формировании на постоянном токе. Структурные изменения при совместном воздействии ультразвука и униполярных и биполярных импульсных токов улучшают защитные свойства покрытий.

Таким образом, применение для электроосаждения импульсных токов, отличающихся длительностью и амплитудой импульсов, и ультразвуковых колебаний позволяет расширить возможности управления процессом осаждения микрослоев с уникальными свойствами. Например, позволяет варьировать концентрацию алмаза, а, следовательно, твердость и износостойкость покрытий.

Исследование выполнено в рамках выполнения задания 3.1.03 «Разработка физико-технических основ ионно-плазменного и электрохимического формирования пленочных структур в нестационарных режимах нанесения» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма 8.3 «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформационные технологии обработки и создания материалов» на 2021–2025 гг.

Литература

1. Кузьмар И. И. Использование реверсированного тока для электроосаждения композиционного покрытия на диски алмазные режущие / И. И. Кузьмар, Л. И. Гайдук, В. Л. Васильев [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 33–436.

РОЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА В ПЛАЗМОННЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОСТРУКТУРАХ

**О. С. Кулакович¹, А. О. Муравицкая², А. А. Романенко¹,
Т. А. Ефимова¹, А. И. Кулак³, С. В. Гапоненко¹**

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by

²Институт фундаментальных и передовых наук,
Университет электронной науки и технологий Китая, Чэнду

³Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск

Введение. Плазмонное усиление фотolumинесценции (ФЛ) зависит от различных факторов, таких как размер и форма металлических наночастиц, спектр диэлектрической проницаемости металла, расстояние между металлом и флуорофором [1]. Максимальное усиление достигается на оптимальном расстоянии, на котором безызлучательный распад возбуждённого состояния перестаёт доминировать, и преобладают излучательные процессы [1, 2]. Существует множество способов управления этим расстоянием для оптимизации плазмонных эффектов. Большинство из них основано на химическом или вакуумном осаждении диэлектрической прослойки между металлической наночастицей и флуорофором. Принципиально важно, что влияние этой диэлектрической прослойки на систему не сводится только к контролю расстояния. Диэлектрическая прослойка также меняет локальный показатель преломления, а это оказывает существенное влияние на положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса, что отдельно изуча-

лось ранее [3, 4]. В этих работах было показано, что с ростом диэлектрического слоя полоса локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) в спектре экстинкции растёт и смещается в длинноволновую область.

В данной работе представлены другие аспекты влияния диэлектрической составляющей в металлодиэлектрических системах на распределение электромагнитного поля вблизи плазмонных наночастиц, излучательные и безызлучательные процессы, а также химические аспекты взаимодействия структурных элементов системы, которые в совокупности влияют на интенсивность фотолуминесценции системы. Тщательный учет всех возможных факторов позволит спроектировать эффективные плазмонные системы с требуемыми оптическими свойствами.

Результаты и обсуждение. Расчёты распределения электрического поля около частицы показали, что при нанесении диэлектрического слоя смещается локализация резонанса: для частицы на границе воздух–стекло, он находится вблизи подложки, а для частицы в полимере – на боковых сторонах объекта (рис. 1).

Можно предположить, что это происходит вследствие того, что диэлектрический слой меняет симметрию системы.

Показатель преломления полимера ($n_{\text{пол}} = 1,55$) близок к показателю преломления стекла ($n_{\text{стекла}} = 1,5$), то есть окружение частицы становится более однородным при нанесении слоёв. В аналитических применениях более выгодным для усиления флуоресценции и комбинационного рассеяния света является локализация поля около боковых сторон наночастицы, которая легко реализуется в эксперименте.

Из рис. 2 следует, что для усиления ФЛ существует оптимальное значение показателя преломления среды вблизи значения $n = 1,5$, характерного для большинства полимеров.

Из неплазмонных факторов, влияющих на интенсивность ФЛ в металло-диэлектрических наноструктурах

можно выделить зарядовые взаимодействия на границе раздела фаз «люминофор–диэлектрик» [5] и «люминофор–металл» [6]. В случае использования квантовых точек в качестве люминофора, такое взаимодействие может способствовать формированию в квантовой точке наведенного

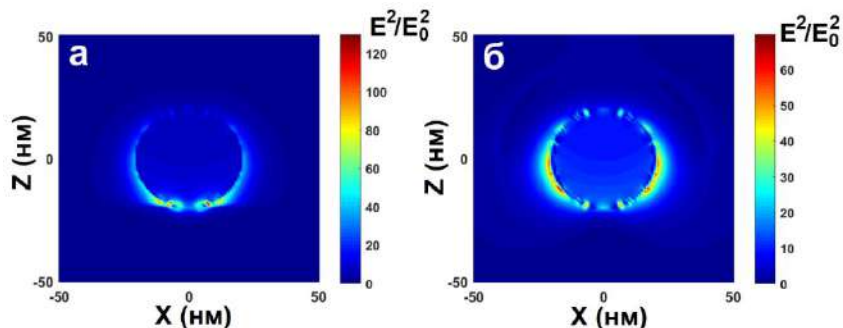


Рис. 1. Распределение E^2/E_0^2 вокруг серебряной наночастицы без диэлектрической прослойки (а) и с 20 нм для максимума поглощения (б) (проекция XZ)

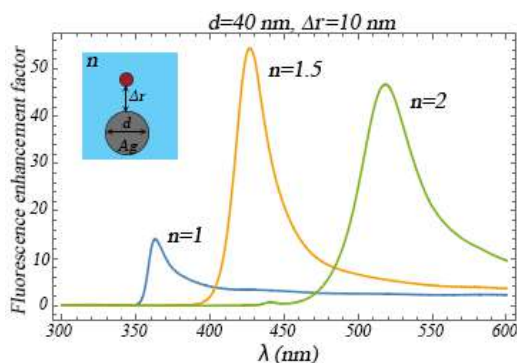


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления ФЛ от длины волны возбуждения при нахождении излучателя на расстоянии 10 нм от наночастиц серебра (40 нм) в среде с различным показателем преломления n

дипольного момента, приводящего к проявлению линейного эффекта Штарка [7, 8]. При взаимодействии полимера электронодефицитной природы с молекулярными люминофорами наблюдается частичное тушение ФЛ (рис. 3).

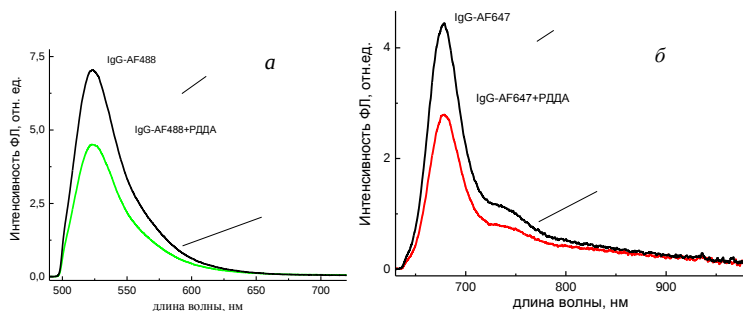


Рис. 3. Спектры ФЛ меченых иммуноглобулинов IgG-AF488 (а) и IgG-AF647 (б) на стеклянной подложке и стеклянной подложке, покрытой поликатионом полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДДА)

Химическое взаимодействие на границе раздела фаз «квантовая точка–наночастица металла» и «квантовая точка–полиэлектrolит» может приводить к ионному обмену, диффузии ионов и часто сопровождаются тушением ФЛ квантовых точек [9,]. Например, ранее было показано, что серебро также неблагоприятно влияет на фотолуминесценцию нанокристаллов металл-галогенидных перовскитов при прямом контакте [10, 11] вследствие возможного формирования галогенидов серебра.

Таким образом, диэлектрический спейсер способен предотвратить тушение ФЛ, вызванное не только повышением вероятности безызлучательных процессов переноса энергии на металл, но и зарядовыми взаимодействиями компонентов и диффузией ионов. Однако важно также учитывать возможное воздействие на квантовый выход

излучателя самого диэлектрического компонента.

Выводы. Проанализирована роль диэлектрического компонента в управлении люминесцентными свойствами металлдиэлектрических светоизлучающих наноструктур. Она сводится не только к воздействию на оптические свойства металлических наноструктур за счет влияния показателя преломления среды на плазмонные эффекты, но и к влиянию на люминесцентные свойства самих молекул и нанокристаллов посредством зарядовых или химических взаимодействий. В случае взаимодействия люминофора с плазмонными наночастицами, сопровождающийся тушением люминесценции (безызлучательный перенос энергии, фотоиндуцированные процессы туннелирования носителей зарядов, миграция ионов на границе раздела фаз), слой диэлектрика между металлом и излучателем способен снизить вероятность этих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта БРФФИ № Ф25МЭ-001.

Литература

1. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: Theory, modeling, and experiment / D. V. Guzatov [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, No. 19. – P. 10723–10733.
2. Anger P. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence / P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, No.11. – P. 3–6.
3. Miller M. M. Sensitivity of metal nanoparticle plasmon resonance band position to the dielectric environment as observed in scattering / M. M. Miller, A. A. Lazarides // J. Opt. A Pure Appl. Opt. – 2006. – Vol. 8, No. 4. – P. S239.
4. Mock J. J. Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles / J. J. Mock,

D.R. Smith, S. Schultz // Nano Lett. – 2003. – Vol. 3, No. 4. – P. 485–491.

5. Bagnich S. A. Quenching of fluorescence of conjugated poly(p-phenylene) polymers by benzil and dimethylaminobenzil molecules/ Bagnich S. A., Knyukshto V. N. // J. Appl. Spectrosc. – 2006. – Vol. 73. – P. 846–853.

6. Zhou L. Plasmon-Induced Hot Electrons in Nanostructured Materials: Generation, Collection, and Application to Photochemistry / L. Zhou, Q. Huang, Y. Xia // Chem. Rev. – 2024. – Vol. 124. – P. 8597–8619.

7. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots/ Empedocles S. A, Bawendi M. G. // Science. – 1997. – Vol. 278, No. 5346. – P. 2114–7.

8. Effect of pH and Polyelectrolytes on the Spectral-Kinetic Properties of AIS/ZnS Semiconductor Quantum Dots in Aqueous Solutions / I. G. Motevich [et al.] // J Appl Spectrosc. – 2021. – Vol. 87. – P. 1057–1066.

9. Lee J.-S. Thiol-Ligand-Catalyzed Quenching and Etching in Mixtures of Colloidal Quantum Dots and Silver Nanoparticles / J.-S. Lee, H. Kim, W. R. Algar // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121, No. 51. – P. 28566–28575.

10. Ag-Doped Halide Perovskite Nanocrystals for Tunable Band Structure and Efficient Charge Transpor / S. Zhou [et al.] // ACS Energy Letters. – 2019. – Vol. 4, No. 2. – P. 534–541.

11. Effect of silver nanoparticles on the photostability and aging of CsPbBr₃ nanocrystals / V. Krukov [et al.] // Physica Scripta. IOP Publishing. – 2024. – Vol. 99, No. 12. – P. 125910.

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ:
ПЛЕНКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК/КРЕМНИЙ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЕМ**

А. А. Курапцова, А. Л. Данилюк

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, г. Минск

В области оптического зондирования ИК обнаружение представляет огромный интерес в промышленных, научных и военных технологиях, а также в повседневной жизни. Инфракрасные детекторы используются в мониторинге окружающей среды, дистанционном управлении, оптической связи, здравоохранении (термографии), астрономии, ночной визуализации, технологии управляемых ракет и многих других новейших направлениях [1]. Отдельно выделяют ближнюю инфракрасную область спектра, 750–1400 нм.

Среди потенциальных применений гетероструктур на основе углеродных композитов в различных областях электроники следует особо отметить их перспективность в оптоэлектронике. Углеродные наноматериалы представляют широкий класс соединений: графен, фуллерены, нанотрубки, нановолокна и другие. Углеродные нанотрубки (УНТ) вызывают особенный интерес благодаря их низкому удельному сопротивлению, высокой прозрачности в видимом и ближнем ИК-диапазоне, стабильности при температурах, значительно превышающих комнатную, прямой запрещенной зоне и возможности гибкой настройки свойств за счет изменения параметров роста или химического легирования [2]. Среди

наиболее многообещающих примеров использования одно-стенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) можно отметить прозрачные электроды, интеллектуальные текстильные материалы, ультрачувствительные фотодетекторы, солнечные элементы, светодиоды и ультрабыстрые лазеры для ближнего и среднего инфракрасного диапазонов [3].

Пленка ОУНТ представляет собой трехмерный образец толщиной обычно десятки нанометров, состоящий из переплетенной сетки нанотрубок, каждая из которых характеризуется своими свойствами. Однако пленку ОУНТ можно рассматривать, как целостный объект, что упрощает интерпретацию данных [2, 4]. В пленке ОУНТ в процессе формирования возникают различные ловушки носителей заряда. В основном они вызваны адсорбцией ионов кислорода O^- , что обеспечивает *n*-тип проводимости ОУНТ [3, 5]. В моделировании учтено наличие нейтральных ловушек энергией 0,1 эВ ниже дна зоны проводимости плотностью 10^{12} см^{-2} для ловушек на поверхности и 10^{12} см^{-2} для ловушек в объеме пленки ОУНТ.

Также учитывались ловушки донорного типа [6] на границе Si/ОУНТ плотностью 10^{14} см^{-2} и энергией 0,34 эВ ниже дна зоны проводимости, имитирующие наличие тонкого слоя диоксида кремния на поверхности кремниевой подложки.

Целью данной работы является моделирование оптических свойств гетероструктуры – пленка ОУНТ толщиной 20 нм на кремниевой подложке с различной степенью легирования кремния толщиной 1 мкм при облучении электромагнитными волнами в ближней ИК области. Моделирование было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics на основании двумерной модели. Основные характеристики использованных полупроводников представлены в таблице.

Для пленки ОУНТ и кремния таблично задавался

комплексный показатель преломления, его действительная и мнимая части [7, 8], температура 300 К.

В процессе моделирования были получены зависимости электрического тока I , протекающего в гетероструктуре между основанием кремниевой подложки и поверхностью пленки ОУНТ, от длины волны λ падающего излучения в диапазоне $\lambda = 750\text{--}1400$ нм для различных значений N_d степени легирования кремния, рис. 1.

Таблица

Характеристики объектов исследования

Характеристики	$n\text{-Si}$	$n\text{-ОУНТ}$
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	1,124	0,3
Сродство к электрону E_A , эВ	4,05	4,2
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ	11,7	4,75
Время жизни электронов и дырок $\tau_{n,p}$, мкс	10	$4 \cdot 10^{-4}$
Степень легирования N_d , $1/\text{см}^3$	10^{16}	10^{18}
Подвижность электронов μ_n , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1450	56
Подвижность дырок μ_p , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	500	56

Из рис. 1 видно, что при наличии излучения в диапазоне $\lambda = 750\text{--}1100$ нм был отрицательный при всех значениях N_d и максимальный ток I наблюдался при длине волны $\lambda = 1025$ нм и монотонно увеличивался при увеличении N_d от $I = -103,8$ мкА при $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $I = 174,0$ мкА при $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В диапазоне $\lambda = 1125\text{--}1400$ ток I практически не зависел от λ при всех значениях N_d . При значениях N_d 10^{17} и 10^{18} см^{-3} принимая отрицательные значения, а при значениях $N_d < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ положительные. При отсутствии падающего излучения внутренний ток I_0 также принимал отрицательные и положительные значения при тех же N_d .

Отличия значений токов I и I_0 на всем диапазоне

$\lambda = 750\text{--}1100$ нм имели максимальные значения при $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, около 160 мкА, а в диапазоне $\lambda = 1125\text{--}1400$ нм максимальное отличие наблюдалось при $N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, около 0,7 мкА. Минимальные отличия токов в диапазоне $\lambda = 1125\text{--}1400$ нм наблюдались при $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, около 0,02 мкА.

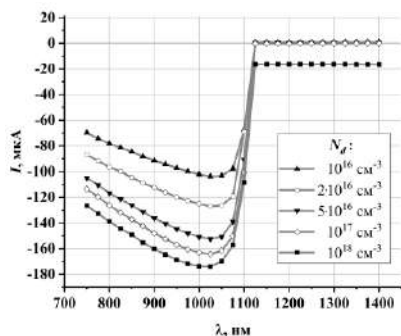


Рис. 1. Зависимость тока I от длины волны λ для различных N_d

Полученные результаты показывают, что использование гетероструктуры – пленка ОУНТ/кремний – в качестве фотодетектора ближнего ИК-излучения в диапазоне $\lambda = 125\text{--}1400$ нм наиболее эффективно при слабой степени легирования кремниевой подложки, $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В то же время в диапазоне $\lambda = 750\text{--}1100$ нм наиболее эффективно показала себя подложка с высокой степенью легирования, $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, полученные результаты могут способствовать разработке фотодетекторов ИК-излучения.

Литература

1. Матюшкин А. В. Передача данных с помощью инфракрасного излучения / А. В. Матюшкин, Т. А. Колесник // Инновационные научные исследования. – 2021. – № 12. – 2(14). – С. 127–133.

2. Hu X. Carbon nanotube/silicon heterojunctions for photovoltaic applications / X. Hu, P. Hou, C. Liu, H. Cheng // *Nano Materials Science*. – 2019. – Vol. 1, No. 3. – P. 156–172.

3. Algharagholy L. A. Defects in carbon nanotubes and their impact on the electronic transport properties / L. A. Algharagholy // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 48, No. 4. – P. 2301–2306.

4. Kumar R. Infrared photodetectors based on multiwalled carbon nanotubes: Insights into the effect of nitrogen doping / R. Kumar, M. A. Khan, A. V. Anupama, S. B. Krupanidhi, B. Sahoo // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 538. – P. 148187–148197.

5. Zaumseil J. Luminescent Defects in Single-Walled Carbon Nanotubes for Applications / J. Zaumseil // *Advanced Optical Materials*. – 2022. – Vol. 10, No. 2. – P. 2101576–2101589.

6. Дементьев П. А. Ловушки в нанокompозитном слое кремний–диоксид кремния и их влияние на люминесцентные свойства / П. А. Дементьев, Е. В. Иванова, М. В. Загорянская // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61, вып. 8. – С. 1448–1454.

7. Green M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients / M. A. Green *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2008. – No. 92. – P. 1305–1310.

8. Ermolaev G. A. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films / G. A. Ermolaev, A. P. Tsapenko, V. S. Volkov, A. S. Anisimov, Y. G. Gladush, A.G. Nasibulin // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116. – P. 231103–231107.

НАНОСТРУКТУРА СЕРЕБРО–ФУЛЛЕРЕН C₆₀: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

У. К. Махманов, Т. А. Чулиев, Б. А. Аслонов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий
Академии наук Узбекистана, г. Ташкент, urol_m@mail.ru

В настоящее время полупроводниковые углеродные наноструктуры различных размеров широко используются для создания наноэлементов для биомедицины, микроэлектроники, оптоэлектроники, нанотехнологий, солнечной энергетики и электромеханических устройств [1]. В связи с этим фуллерены становятся основными компонентами нанотехнологий для создания функциональных наноструктур [2]. Особо стабильные фуллерены отличаются электроноакцепторными свойствами, высокой фоточувствительностью и высокой подвижностью электронов. В качестве одного из способов расширения практического применения наноматериалов на основе фуллеренов можно предложить, например, поиск оптимальных вариантов синтеза металл-фуллереновых нанокомпозитов. Для этого можно рассмотреть пример получения нанокомпозитов на основе фуллеренов и наночастиц благородных металлов [3]. Металлические наночастицы, такие как серебро (Ag), представляют интерес благодаря локализованному поверхностному плазмонному резонансу, приводящему к сильному поглощению света на определённой длине волны в видимом диапазоне [4]. Для достижения многофункциональных свойств таких нанокомпозитов необходимо контролировать концентрацию Ag в композите. Одной из основных проблем является контроль размера и формы наночастиц серебра,

наносимых на поверхность фуллерена. Размер и форма наночастиц существенно влияют на их свойства, поэтому важно обеспечить их равномерное распределение и заданные параметры. В данной работе исследован синтез нанокompозитных структур, состоящих из фуллерена C_{60} и Ag, а также их оптические, структурные и морфологические свойства. Обсуждаются экспериментальные методы контроля геометрических размеров синтезируемых супрамолекулярных структур.

На рис. 1 показано СЭМ-изображение тонкой пленки нанокompозита C_{60} –Ag, сформированной термическим испарением при температуре $\sim 45^\circ\text{C}$. Видно, что был сформирован нанокompозитный слой, состоящий из нановискеров фуллерена и частиц Ag. Средние геометрические размеры нановискеров C_{60} составляют 4 мкм в длину и 200 нм в диаметре.

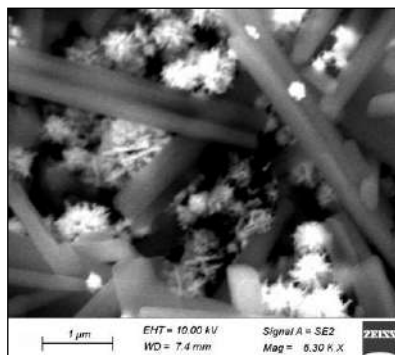


Рис. 1. СЭМ-изображение тонкой пленки нанокompозита C_{60} –Ag, сформированной термическим испарением при температуре $\sim 45^\circ\text{C}$

Установлено, что оптические и структурные свойства нанокompозита Ag-фуллерен не претерпевают существенных изменений вплоть до 140°C . Исследованы спектры погло-

щения тонких плёнок C_{60} -Ag на кварцевой подложке при различных концентрациях Ag. Установлено, что при относительно высоких концентрациях Ag наблюдается увеличение поглощения и появление характерной полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Таким образом, показано, что геометрические размеры и морфологию нанокompозита можно контролировать, изменяя как температуру используемой подложки, так и начальную концентрацию компонентов. Далее методами рентгеновской дифракции, оптического поглощения и рамановской спектроскопии детально изучены структурные и оптические свойства нанокompозита C_{60} -Ag при различных концентрациях металла.

Литература

1. Mendes R. G. Carbon Nanostructures as a Multi-Functional Platform for Sensing Applications / R. G. Mendes, P. S. Wróbel, A. Bachmatiuk [et al.] // Chemosensors. – 2018. – Vol. 6, No. 4. – P. 60.
2. Bakhramov S. A. The Synthesis of C_{70} Fullerene Nanowhiskers Using the Evaporating Drop Method / S. A. Bakhramov, U. K. Makhmanov, B. A. Aslonov // Condens. Matter. – 2023. – Vol. 8, No. 3. – P. 62.
3. Vishnoi R. / Investigation of sequential thermal annealing effect on Cu- C_{70} nanocomposite thin film // R. Vishnoi, K. Sharma, S. Yadav, R. Singhal // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 680. – P. 75–80.
4. Singha R. Synthesis and characterizations of silver-fullerene C_{70} nanocomposite / R. Singhal, D. C. Agarwal, S. Mohapatra [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, No. 10. – P.103114.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОНОСЛОЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ФОРМИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ В ОБЛАСТЯХ РЕЗОНАНСОВ

А. А. Мискевич, В. А. Лойко, Н. А. Лойко

Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси
г. Минск

Полуаналитический статистический метод (ПСМ), разработанный нами ранее для описания распределения электромагнитного поля на поверхности сферических частиц, образующих двумерный частично упорядоченный массив и неидеальную решётку, развит для описания ближнего поля на поверхности частиц, образующих идеальную азимутально усреднённую решётку. Исследовано влияние структурных параметров массива на формирование ближнего поля в областях резонансов. Проведено сопоставление результатов расчётов с данными численного моделирования в рамках метода конечных элементов (МКЭ).

Введение. При разработке фотохимических реакторов, солнечных элементов, светодиодов, и других устройств на основе слоёв частиц часто требуется знание о распределении ближнего поля в слое. Ранее нами были разработаны полуаналитические методы описания характеристик дальнего [1–3] и ближнего [4] полей, формируемых двумерным (2D) частично упорядоченным массивом и неидеальной 2D решёткой, состоящих из сферических частиц, находящихся, в общем случае, в светопоглощающей среде. В данной работе метод [4] развит для описания характеристик ближнего поля, формируемого на поверхности частиц идеальной азимутально усреднённой решётки,

и исследовано влияние параметров массива на эти характеристики в областях резонансов. Решение основано на использовании квазикристаллического приближения (ККП) [5] и разложения полей и функции Грина по векторным сферическим волновым функциям (ВСВФ). Оно учитывает многократное рассеяние волн и не имеет ограничений на расстояние между частицами.

Основные соотношения. В работе [4] нами получены формулы для описания углового распределения плотностей энергий электрического $\langle w_E(\mathbf{r}_s) \rangle$ и магнитного $\langle w_M(\mathbf{r}_s) \rangle$ полей на поверхности частицы массива, усреднённых по конфигурациям ансамбля, и плотностей энергий полей $\langle w_E(r_s) \rangle$, $\langle w_M(r_s) \rangle$, усреднённых как по конфигурациям ансамбля, так и по поверхности частицы в телесном угле 4π . При падении волны по нормали к плоскости массива выражения для $\langle w_E(r_s) \rangle$ и $\langle w_M(r_s) \rangle$ имеют вид:

$$\langle w_E(r_s) \rangle = \frac{E_0^2 \text{Re}[\varepsilon_h]}{4x^2(1 + \beta_h^2)} \times \\ \times \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) \left[\left| \frac{d_{lM}}{c_{lM}} \right|^2 A_{lM} + \left| \frac{d_{lE}}{c_{lE}} \right|^2 (B_{lE} + C_{lE}) \right], \#(1)$$

$$\langle w_M(r_s) \rangle = \frac{E_0^2 |\varepsilon_h|}{4x^2(1 + \beta_h^2)} \times \\ \times \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) \left[\left| \frac{d_{lM}}{c_{lM}} \right|^2 (B_{lM} + C_{lM}) + \left| \frac{d_{lE}}{c_{lE}} \right|^2 A_{lE} \right], \#(2)$$

где E_0 – амплитуда падающей волны в плоскости массива, ε_h – диэлектрическая проницаемость среды, имеющей показатель преломления $m_h = n_h + ik_h$, $\beta_h = \kappa_h/n_h$, $x = \pi D n_h/\lambda$ – параметр дифракции частиц, λ – длина падающей волны, D – диаметр частиц, имеющих показатель преломления $m_p = n_p + ik_p$, c_{lM} , c_{lE} – коэффициенты Ми для поля,

рассеянного изолированной частицей; коэффициенты $A_{lM(E)}$, $B_{lM(E)}$, $C_{lM(E)}$ находятся по формулам работы [4]; коэффициенты разложения d_{lM} , d_{lE} , входящие в (1), (2) и учитывающие многократное рассеяние волн, находятся из решения системы уравнений [2]. При расчёте d_{lM} , d_{lE} используется радиальная функция распределения (РФР), описывающая распределение частиц в слое. Для моделирования частично упорядоченного массива используется РФР, рассчитываемая итерационным методом решения интегрального уравнения Орнштейна–Цернике в приближении Перкуса–Йевики [6]. Для неидеальных решёток используется выражение [7]:

$$g(u) = \frac{1}{8\eta} \sum_j \frac{N_j}{u_j} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(u)} \exp\left(-\frac{(u - u_j)^2}{2\sigma^2(u)}\right), \#(3)$$

где η – фактор заполнения монослоя, N_j – число частиц на координационной окружности (КО) радиуса u_j идеальной решётки, $\sigma(u) = \sigma_0(au + b)$ – функция размытия. Чем больше параметры σ_0 , a и b , тем более разупорядоченную решётку описывает $\sigma(u)$, и тем быстрее РФР сходится к единице: $g(u \rightarrow l_c) \rightarrow 1$, где l_c – длина (радиус) корреляции.

Выражение для РФР идеальной азимутально усреднённой решётки может быть записано на основе (3) путём устремления $\sigma(u)$ к нулю:

$$g(u) = \frac{1}{8\eta} \sum_j \frac{N_j}{u_j} \delta(u - u_j), \#(4),$$

где δ – дельта функция, j – номер КО.

Результаты расчётов. Расчёты проведены для нормированных плотностей энергий электрического $w_n^E(r_s) = \langle w_{NF}^E(r_s) \rangle / w_0$ и магнитного $w_n^M(r_s) = \langle w_{NF}^M(r_s) \rangle / w_0$, полей, где $w_0 = E_0^2 \text{Re}[\varepsilon_h] / 2$ – плотность энергии падающей

волны в плоскости массива. На рис. 1 показаны результаты расчёта спектров $w_n^E(r_s)$ и $w_n^M(r_s)$ массивов наночастиц серебра (Ag) с диаметром $D = 50$ нм в непоглощающей среде с показателем преломления $m_h = 1.3442 + 0.0i$. Видно, что в спектрах упорядоченных массивов плазмонных наночастиц, у которых постоянная решётки сопоставима с длиной волны, наряду с плазмонным резонансом (максимум на длине волны $\lambda \approx 0.424$ мкм), имеет место выраженный решёточный резонанс (максимум на длине волны $\lambda \approx 0.5548$ мкм), величина которого может быть более чем на порядок больше величины максимума плазмонного резонанса. Результаты, полученные в рамках ПСМ, сопоставлены с данными численного МКЭ. Видно, что при сильной упорядоченности массива имеет место отличное согласие результатов. С ростом числа учитываемых в ПСМ КО идеальной решётки результаты в области провала ($\lambda \approx 0.5543$ мкм, рис. 1, б) стремятся к результатам МКЭ для идеальной решётки (в остальных областях результаты практически совпадают).

На рис. 2 показано влияние степени и типа пространственной упорядоченности частиц на спектры $w_n^E(r_s)$ и $w_n^M(r_s)$ массивов сопоставимых с длиной падающей волны частиц Ag, оксида титана (TiO_2) и кристаллического кремния (с-Si), найденные в рамках ПСМ. Пик решёточного резонанса формируется в области длин волн $0.55 \text{ мкм} < \lambda < 0.58 \text{ мкм}$ для массива частиц Ag, $0.65 \text{ мкм} < \lambda < 0.68 \text{ мкм}$ для массива частиц TiO_2 и $0.76 \text{ мкм} < \lambda < 0.77 \text{ мкм}$ для массива частиц с-Si.

Он слабо зависит от изменения σ_0 при малых значениях этого параметра для массивов частиц Ag и TiO_2 (рис. 2, результаты для $\sigma(u) = 0.001u$ и $\sigma(u) = 0.02(0.6u + 0.4)$) и сильно для массива частиц с-Si. С ростом степени разупорядоченности (функции размытия от $\sigma(u) = 0.03(0.6u + 0.4)$ до $\sigma(u) = 0.2u$) эти пики резко уменьшаются и исчезают при $\sigma(u) = 0.2u$. Для массива

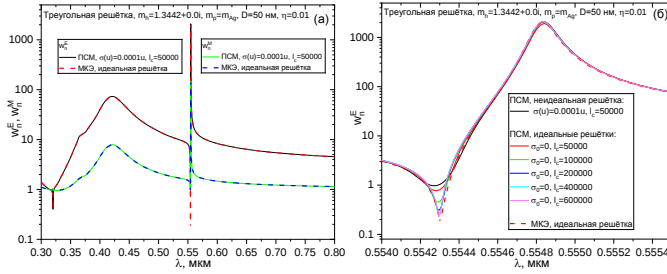


Рис. 1. Спектры (а, б) $w_n^E(r_s)$ и (а) $w_n^M(r_s)$ массивов наночастиц Ag с $D = 50$ нм ($\eta = 0.01$) в среде с $m_h = 1.3442 + 0.0i$. Расчёт в ПСМ и МКЭ

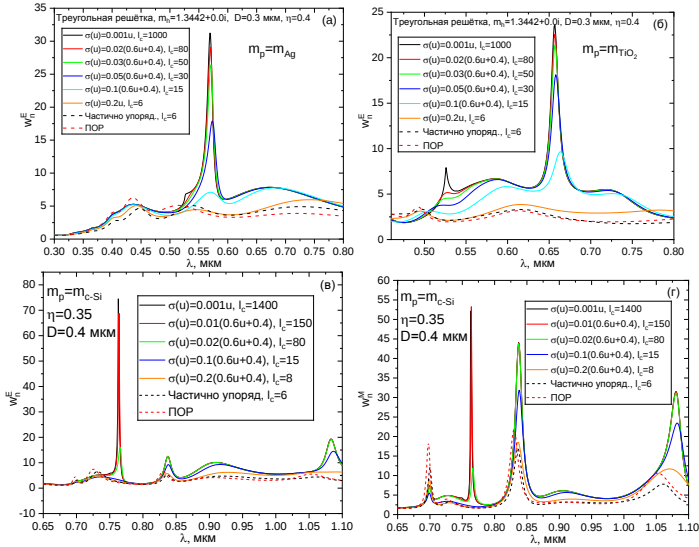


Рис. 2. Спектры $w_n^E(r_s)$ массивов с частиц (а) Ag, (б) TiO_2 , $D = 0.3$, $\eta = 0.4$. (в, г) спектры $w_n^E(r_s)$ и $w_n^M(r_s)$ массивов частиц c-Si, $D = 0.4$, $\eta = 0.35$. $m_h = 1.3442 + 0.0i$

частиц c-Si пики решётчного резонанса практически исчезают при $\sigma(u) = 0.1u$. При больших σ_0 спектры $w_n^E(r_s)$ и $w_n^M(r_s)$ стремятся к соответствующим спектрам частично упорядоченного массива, которые близки к спектрам изоли-

рованной частицы, полученным в приближении одно-кратного рассеяния (ПОР).

Результаты могут быть использованы в оптике, оптоэлектронике, фотокатализе при разработке солнечных элементов, оптических покрытий, фотохимических реакторов и других устройств на основе массивов частиц.

Литература

1. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Optical characteristics of a monolayer of identical spherical particles in an absorbing host medium // JOSA A. – 2023. – Vol. 40. – P. 682–691.

2. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V.A. Optical response of a composite system «monolayer of spherical particles in an absorbing matrix» at normal incidence of plane wave // J. Appl. Spectrosc. – 2023. – Vol. 90. – P. 388–399.

3. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Light absorption by a planar array of spherical particles and a matrix in which they are embedded: statistical approach // JOSA A. – 2024. – Vol. 41. – P. 1–10.

4. Loiko V. A., Miskevich A. A., Hubarevich A., Loiko N. A. Statistical method to describe the electromagnetic field on the surface of spherical particle of a 2D array // JOSA A. – 2025. – Vol. 42. – P. 334–343.

5. Lax M. Multiple scattering of waves. II. The effective field in dense systems // Phys. Rev. – 1952. – Vol. 85. – P. 621–629.

6. Иванов А. П., Лойко В. А., Дик В. П. Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах. – Минск: Наука и техника. – 1988. – 191 с.

7. Мискевич А. А., Лойко В. А. Когерентное пропускание и отражение двумерного планарного фотонного кристалла // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140. – С. 5–20.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ СИЛОВОЙ ЧАСТИ iGBT ТРАНЗИСТОРА ПРИ ПРОТОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

С. А. Мискевич, В. Н. Ювченко, Ф. Ф. Комаров

НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, г. Минск, Беларусь,
Sergei.miskevich@inbox.ru

Разработана физико-математическая модель функционирования силовой части iGBT транзистора в условиях облучения протонами. Проведено моделирование и получены зависимости изменения рабочих характеристик от энергии и дозы облучения протонами.

Введение. При эксплуатации полупроводниковых приборов в условиях радиационного облучения их рабочие характеристики могут существенно ухудшаться, вплоть до критического отказа и выхода из строя. В связи с этим, крайне важно уметь прогнозировать их изменения ещё на этапе проектирования оборудования, что требует наличия эффективного современного программного обеспечения для проведения моделирования в широком диапазоне режимов работы, доз, энергий и типов облучения.

Целью настоящей работы является разработка эффективной физико-математической модели для прогнозирования изменения рабочих характеристик биполярных транзисторов с изолированным затвором (iGBT) при облучении протонами с энергией до 1 МэВ.

Модель. Объектом исследования являлись образцы *p-n-p-n* iGBT транзистора на кремнии производства ОАО «Интеграл». Облучение протонами проводилось в

лаборатории элионики НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ в 5 этапов с повышением дозы, а измерения статических и динамических характеристик после каждого этапа – в НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» [1].

Для моделирования работы силовой части iGBT была предложена модель, основанная на решении уравнения непрерывности (1) для неравновесных дырок, инжектируемых из коллектора в область базы [2, 3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x)}{\partial t} = & -\frac{p(x) - p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p(x) \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \\ & -\mu_p(x) E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x) \mu_p(x) \frac{\partial E(x)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (1)$$

где p – концентрация неравновесных дырок, p_n – концентрация равновесных дырок, t – время, τ_p – время жизни, x – координата, D_p – коэффициент диффузии, μ_p – подвижность, E – напряжённость встроенного электрического поля, обусловленного неравномерным легированием базы.

Время жизни неравновесных дырок в базе зависит от облучения следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi, \quad (2)$$

где τ_Φ – время жизни после облучения, τ_0 – время жизни до облучения, Φ – доза облучения, k_τ – коэффициент радиационного изменения времени жизни неравновесных носителей заряда.

В iGBT транзисторе база не имеет внешнего вывода, и базовый ток складывается с эмиттерным через канал, индуцированный в подзатворной части эмиттера при приложении к затвору потенциала, превышающего пороговое напряжение.

При облучении прибора происходит генерация дефектов и пар носителей заряда. В подзатворном

диэлектрике ввиду захвата дырок снижается пороговое напряжение [4]. В связи с этим увеличивается как прямая, так и обратная составляющие выходного тока.

Результаты моделирования. Была проведена конечно-разностная аппроксимация уравнения (1) и его численное решение с учётом (2) и граничных условий из [3] методом прогонки. По полученному распределению неравновесных носителей заряда рассчитаны токи через: база–коллекторный и эмиттерный переходы iGBT. Расчёт изменения порогового напряжения проведён по модели [1].

На рис. 1 представлены результаты моделирования зависимости коллекторного тока от напряжения на коллекторе (выходные вольт-амперные характеристики (ВАХ)) до и после облучения протонами с энергией 950 кэВ и дозами в диапазоне (5×10^{12} – 1×10^{14}) см^{-2} для значений напряжения на затворе 3,5 В и 3 В.

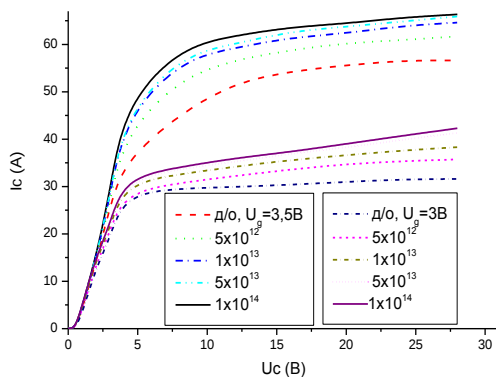


Рис. 1. Выходные ВАХ iGBT при напряжении на затворе 3 В и 3,5 В до и после облучения протонами с энергией 950 кэВ и 4 значениями доз

Закключение. Наблюдается увеличение коллекторного тока, что напрямую связано со снижением порогового

напряжения прибора и генерацией дополнительных электронно-дырочных пар.

Литература

1. Сдвиг рабочих характеристик iGBT транзисторов при облучении протонами / В. Н. Ювченко, С. А. Мискевич, Ф. Ф. Комаров // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики, аэрокосмических технологий и физики конденсированного состояния: материалы VIII Междунар. конф. (г. Минск, 22–23 мая 2025 г.). – Минск: НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, 2025. – С. 468–470.

2. Вологдин Э. Н., Лысенко А. П. Радиационная стойкость биполярных транзисторов. – М., 2000. – 101 с.

3. Miskiewicz S. A., Komarov A. F., Komarov F. F., Zayats G. M., Soroka S. A. Radiation degradation of bipolar transistor current gain // *Acta Physica Polonica*. – 2017. – Vol. 132, No. 2. – P. 288–290.

4. Zayats G., Komarov A., Komarov F., Miskiewicz S. Modeling of radiation effects in the MIS devices. *American Journal of Nano Research and Application*. – 2017. – Vol. 5, No. 1. – P. 7–11.

**НАНОРАЗМЕРНАЯ ВЕКТОРНАЯ
МАГНИТОМЕТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМ
 $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ В АЛМАЗЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ**

**А. П. Низовцев^{1,2}, А. Л. Пушкарчук^{2,3},
А. Т. Салказанов², Н. С. Кукин^{2,4}, А. Р. Мурадова^{2,4},
А. К. Никитин^{2,4}, А. А. Бухтияров⁴,
П. А. Семенов², А. Н. Васильев², В. Г. Сухарев⁴,
Н. И. Каргин², С. Я. Килин^{1,2}**

¹Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, a.nizovtsev@dragon.bas-net.by

²Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», г. Москва, Россия

³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

⁴АНО «Институт инженерной физики», г. Серпухов, Россия

Экспериментально реализован метод полной векторной магнитометрии, основанный на получении и теоретическом анализе спектров оптически детектируемого магнитного резонанса индивидуальной трехспиновой системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ в алмазе, в которой электронный спин одиночного NV-центра связан сверхтонким взаимодействием с ядерными спинами атома ^{14}N центра, а также атома ^{13}C , являющегося третьим соседом вакансии NV-центра.

Введение. В последнее время все более широкое применение находят квантовые технологии второго поколения [1], основанные на практическом использовании индивидуальных квантовых систем – атомов, молекул, примесных центров, фотонов и т. п. Одним из наиболее активно развиваемых направлений является квантовая магнитометрия,

в которой центры окраски «азот-вакансия» (NV-центры) в алмазе используются в качестве датчиков для измерения магнитных полей [2]. Физически такие применения NV-центров основаны на том, что магнитное поле изменяет энергии подуровней основного триплетного состояния 3A_2 центра с проекциями электронного спина $m_S = \pm 1, 0$ и перемешивает их. Стандартным методом регистрации таких изменений является конфокальная микроскопия в комбинации с методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), повышающего чувствительность на ~ 7 порядков в сравнении с обычными методами ЭПР. Анализ спектра ОДМР позволяет получить информацию о напряженности магнитного поля B и ориентации действующего на центр магнитного поля, задаваемой в сферической системе координат полярным θ и азимутальным ϕ углами. Широкое распространение получили сенсоры на ансамблях NV-центров, различным образом ориентированных в алмазе, что, однако, приводит к существенному ухудшению пространственного разрешения, которое, очевидно, является максимальным при использовании одиночных NV-центров. Однако в последнем случае измеряемые положения двух частот в спектре ОДМР центра, являющихся результатом резонансных переходов $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = -1$ и $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = +1$ в основном состоянии NV-центра, зависят только от напряженности поля и полярного угла θ вследствие его осевой симметрии C_{3v} . Информация об азимутальном угле ϕ при этом теряется. В [3] был предложен метод полной векторной магнитометрии, основанный на использовании комплекса NV-центра, связанного сверхтонким взаимодействием (СТВ) с ядерным спином ^{13}C и имеющего более высокую симметрию C_s . В [4, 5] метод был реализован экспериментально на гибридной системе, в которой ^{13}C был ближайшим соседом вакансии. В свою очередь, нами был предложен [6, 7] аналогичный метод полной векторной магнитометрии, основанный на экспери-

ментальном измерении положений линий в спектре ОДМР и их теоретическом анализе с учетом априорного знания характеристик СТВ в такой системе, полученных методами квантовой химии в [8]. В [6] метод был экспериментально апробирован на системе NV- ^{13}C , в которой атом ^{13}C был расположен в третьей координационной сфере NV-центра, однако реализовать полную магнитометрию тогда не удалось вследствие недостаточно высокого спектрального разрешения, обусловленного качеством имеющегося образца алмаза. В данной работе экспериментально получены и теоретически интерпретированы спектры ОДМР высокого спектрального разрешения (HWHM ~ 180 кГц) для указанной выше индивидуальной трехспиновой системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ в новом высококачественном образце алмаза [9] и продемонстрирована реализация векторной магнитометрии с ее помощью.

Эксперимент и теория. В экспериментах был использован образец монокристалла алмаза с чистым CVD слоем, выращенный на подложке (1 1 1). Измерения проводились с использованием установки на базе конфокального микроскопа Integra Spectra 500. Испускаемая NV-центром флуоресценция регистрировалась с помощью иммерсионного объектива с числовой апертурой 1,4. Для измерения спектров ОДМР применялся импульсный метод с синхронной регистрацией сигнала от NV-центра. Микроволновое излучение мощностью 0,06 Вт подводилось к выбранному одиночному NV-центру с помощью широкополосного излучателя в виде антенны-провода, натянутой непосредственно над NV-центром. Магнитное поле создавалось постоянными магнитами, расположенными над образцом для вертикального поля и сбоку в плоскости образца для горизонтальной составляющей магнитного поля. Инициализация и считывание квантового состояния NV-центра проводились с помощью лазера 532 нм мощностью 230 мВт. На однофотонный детектор подавались испускаемые NV-центром фотоны в

диапазоне длин волн 640–750 нм. Другие детали экспериментальной установки можно найти в [10].

Для теоретического моделирования спектров ОДМР исследуемой спиновой системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ использовался стандартный метод спин-гамильтониана в магнитном поле произвольной ориентации, учитывающий все необходимые взаимодействия в системе [8]. В дополнение к известным параметрам ^{14}NV центра, для описания СТВ с ^{13}C в идентифицированном индивидуальном комплексе $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ использовались матрицы, рассчитанные методами квантовой химии в [8]. Вследствие большой размерности (18x18) матриц спин-гамильтонианов их диагонализация, моделирование спектров ОДМР высокого спектрального разрешения и определение параметров B , θ и φ магнитного поля производились численно. Кроме того, азимутальный угол φ оценивался на основе измерения в спектрах ОДМР величины Δ_0 расщепления подсистем системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ с проекцией спина $m_S = 0$, задаваемого приближенно формулой (подробнее в [3–5])

$$\Delta_0 \approx 2|\gamma_e B \sin \theta| / D \left(\sqrt{A_{XX}^2 + A_{ZX}^2} \cos^2 \varphi + |A_{YY}| \sin^2 \varphi \right), \quad (1)$$

где γ_e – гиромагнитное отношение NV-центра, D – расщепление его основного состояния в нулевом магнитном поле, A_{KL} – элементы матрицы СТВ с ядерным спином ^{13}C .

Результаты. В качестве примера на рис. 1, *a* приведен один из изученных спектров ОДМР высокого разрешения, полученный при воздействии на найденную трехспиновую систему $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ внешнего магнитного поля неизвестной напряженности и ориентации. Из этих данных следует, что полученные шесть пиков являются результатом СТВ с ядерным спином ^{14}N , дающим характерное расщепление в ~ 2.1 МГц, а также их расщепления $\Delta_0 \sim 600$ кГц, обусловленного действующим на комплекс магнитным полем.

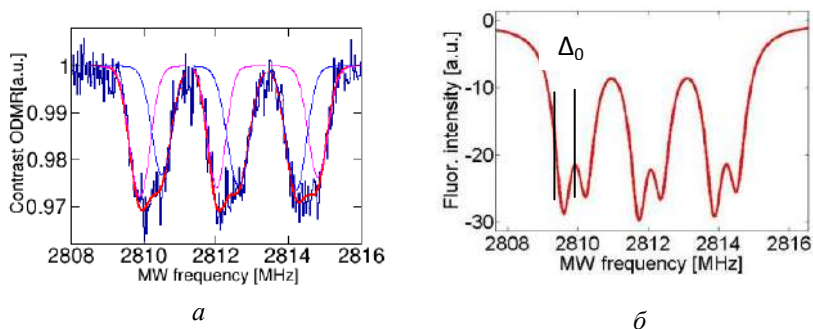


Рис. 1. Низкоэнергетическая часть экспериментального спектра ОДМР для исследованной компаунд-системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ с показанными результатами фитирования 6 гауссианами: в сравнении с полученными для данного случая теоретическими предсказаниями (а); в магнитном поле с характеристиками $B = 35$ Гс, $\theta = 47^\circ$, $\phi = 90^\circ$ (б)

На рис. 1, б представлен спектр ОДМР, полученный численно для системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}(239)$, в которой ядерный спин ^{13}C имел номер 239 в кластере $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$ работы [8] и являлся третьим соседом вакансии NV центра, в магнитном поле с характеристиками $B = 35$ Гс, $\theta = 47^\circ$, $\phi = 90^\circ$. При этих параметрах внешнего магнитного поля рассчитанная численно величина расщепления Δ_0 равна 610 кГц. Теоретическая величина параметра Δ_0 , рассчитанная по формуле (1) при этом составляет 618.7 кГц. Таким образом, все теоретические предсказания достаточно хорошо воспроизводят полученное в эксперименте значение $\Delta_0 \sim 600$ кГц. Аналогичные экспериментальные спектры ОДМР высокого спектрального разрешения для исследованной индивидуальной системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ были получены и количественно интерпретированы в условиях воздействия на систему внешних магнитных полей с иными характеристиками, определяемыми другими положениями постоянных магнитов относительно образца с NV-центрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение о предоставлении гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-556).

Литература

1. Quantum technologies: from research to application / W. P. Schleich [et al.] // Appl. Phys. B. – 2016. – Vol. 122. – P. 130.
2. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology / R. Schirhagl [et al.] // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2014. – Vol. 65. – P. 83–105.
3. Rao K. R. K., Suter D. Characterization of hyperfine interaction between an NV electron spin and a first shell ^{13}C nuclear spin in diamond // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – P. 060101(R).
4. Estimation of vector static magnetic field by a nitrogen-vacancy center with a single first-shell ^{13}C nuclear ($\text{NV}-^{13}\text{C}$) spin in diamond / F.-J. Jiang [et al.] // Chin. Phys. B. – 2018. – Vol. 27. – P. 057601.
5. Experimental investigation of vector static magnetic field detection using an NV center with a single first-shell ^{13}C nuclear spin in diamond / F.-J. Jiang. [et al.] // Chin. Phys. B. – 2018. – Vol. 27. – P. 057602.
6. Векторная магнитометрия с помощью одиночного комплекса $\text{NV}-^{13}\text{C}$ в алмазе / А. П. Низовцев [и др.] // ЖПС. – 2022. – Т. 89. – С. 807–814.
7. Моделирование спектров оптически детектируемого магнитного резонанса индивидуальных спиновых систем $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ в алмазе для векторной магнитометрии / А. П. Низовцев [и др.] // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : мат. докладов. XIV междунар. научн. конф. –

2024. – С. 151–157.

8. Non-flipping ^{13}C spins near NV center in diamond: Hyperfine and Spatial Characteristics by Density Functional Theory Simulation of the $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$ Cluster / A. P. Nizovtsev [et al.] // New J. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 023022.

9. Использование сверхтонкой структуры спектра оптически детектируемого магнитного резонанса одиночного NV-дефекта в алмазе в квантовой сенсорике слабых магнитных полей / Н. С. Кукин [и др.] // ЖПС. – 2023. – Т. 90. – С. 850.

10. Чувствительность измерения спектра ОДМР одиночного NV-центра в алмазе / Н. С. Кукин [и др.] // ЖЭТФ. – 2023. – Т. 164. – С. 896.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ NV–¹³C В АЛМАЗЕ

А. П. Низовцев^{1,2}, А. Л. Пушкарчук^{2,3},
С. А. Кутень⁴, Д. В. Ермак⁴, С. Я. Килин^{1,2}

¹Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, a.nizovtsev@ifanbel.bas-net.by

²Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», г. Москва, Россия

³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

⁴Институт ядерных проблем БГУ, г. Минск

Методами квантовой химии выполнено моделирование влияния электрического поля (ЭП) на характеристики сверхтонких взаимодействий (СТВ) в одиночных гибридных спиновых системах NV–¹³C в алмазе, а также предсказана модификация их спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) по действием ЭП.

Введение. За последнее десятилетие имел место впечатляющий прогресс в квантовой науке и разрабатываемых на ее основе квантовых технологиях второго поколения [1]. Для решения задач квантовых технологий, как правило, используются индивидуальные квантовые системы (фотоны, атомы, молекулы, примесные центры и т. п.), что позволяет преодолеть трудности классических методов. Одним из активно разрабатываемых направлений является квантовая сенсорика, в которой используется высокая чувствительность квантовых состояний к слабым внешним воздействиям, обеспечивая в то же время беспрецедентное пространст-

венное разрешение благодаря предельно малым размерам сенсора. В частности, в настоящее время для этих целей широко используются центры окраски «азот-вакансия» (NV-центры) [2] в алмазе, обладающие уникальными взаимосвязанными оптическими и спиновыми свойствами. Наиболее разработанным направлением NV-наносенсорики является магнитометрия, реализованная в различных вариантах как на одиночных NV-центрах, так и на их ансамблях [2]. Реализация аналогичной электрометрии, т. е. измерения ЭП на основе наблюдения эффекта Штарка в основном триплетном состоянии NV-центра, оказалась гораздо более сложным делом. Несмотря на то, что уже достаточно давно были выполнены пионерские эксперименты по детектированию ЭП индивидуальных зарядов с помощью NV-сенсора [3], практическая электрометрия с их помощью до сих пор находится в стадии разработки [4]. Основной причиной здесь является существенно более слабое взаимодействие NV-центра с ЭП, что приводит к небольшим энергетическим сдвигам спиновых уровней, регистрация которых к тому же затруднена наличием внешних магнитных полей (в частности, постоянно присутствующего магнитного поля Земли). В свою очередь, для нивелирования влияния электрических/внутрикристаллических полей в магнитометрии было предложено использовать крамерово-вырожденные квантовые системы [5], в частности гибридные комплексы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$, состоящие из электронного спина $S = 1$ NV-центра, связанного сверхтонким взаимодействием (СТВ) с ядерным спином $I = 1/2$ изотопического атома ^{13}C , расположенным вблизи центра. При этом возникает вопрос о возможном влиянии ЭП на СТВ в результате инициируемого ЭП перераспределения электронной плотности вблизи NV-центра. В настоящей работе кратко излагаются предварительные результаты сравнительного анализа такого влияния на основе моделирования методами компьютерной химии кластеров алмаза с NV-центрами

в присутствии электрического поля.

Модели и методы. Объектами моделирования являлись пассивированными водородом углеродные кластеры различного размера, содержащие отрицательно заряженный NV-центр в центральной части. Расчеты были выполнены для кластеров $C_{33}[NV]H_{36}$, $C_{69}[NV]H_{84}$ и $C_{145}[NV]H_{100}$ с использованием последней версии 6.0.1 программного пакета ORCA, уровень теории DFT/UKS/B3LYP/G/3-21G/def2/J, позволяющего в процессе оптимизации геометрии учитывать влияние внешнего ЭП на пространственные, электронные и спиновые характеристики изучаемых кластеров. Во всех случаях в присутствии задаваемого программно ЭП (напряженность и направление ЭП) проводилась оптимизация пространственной структуры кластеров и затем в системе координат, в которой ось Z выбиралась параллельной оси симметрии NV центра, а ось X – так, чтобы плоскость XZ проходила через один из ближайших к вакансии атомов углерода, рассчитывались матрицы СТВ для всех возможных положений атома ^{13}C в кластерах. Далее с использованием матриц СТВ, рассчитанных при различных напряженностях и направлениях задаваемого ЭП, в рамках стандартного метода спин-гамильтониана [6] выполнялось моделирование спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) для ряда выбранных компаунд-систем $^{14}NV-^{13}C$ с целью предсказания возможности экспериментального наблюдения эффектов влияния ЭП на характеристики СТВ.

Результаты. Расчеты показали, что для всех кластеров наиболее заметно ЭП влияет на характеристики СТВ центра со спинами ^{13}C , являющимися ближайшими соседями вакансии, причем наибольший эффект оказывает ЭП, ортогональное оси NV центра. В качестве примера здесь будут приведены только результаты расчетов влияния поперечного ЭП напряженностью $E_x = 200$ кВ/см на характеристики СТВ в системе $^{14}NV-^{13}C(4)$ в кластере $C_{145}[NV]H_{100}$, выделенная

часть которого показана на рис. 1, *а*. Рассчитанные для этой системы значения изотропной составляющей СТВ составляли 137.9781 и 139.5036 МГц в полях $E_x = 0$ и $E_x = 200$ кВ/см, соответственно, т. е. заметно отличались.

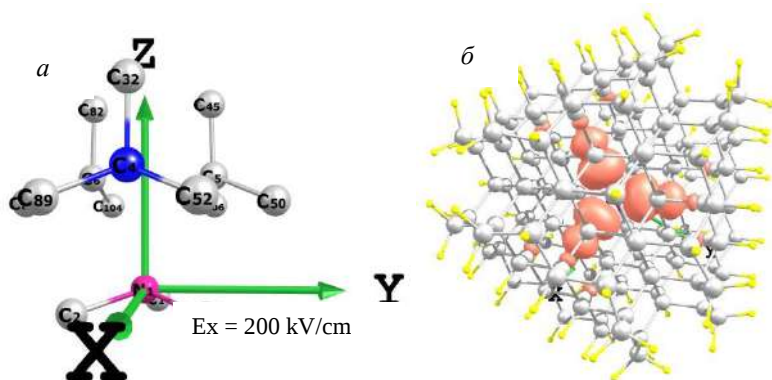


Рис. 1. Фрагмент кластера $C_{145}[NV]H_{100}$ с показанной системой координат и выделенным синим цветом положением $^{13}C(4)$ (*а*), являющимся ближайшим соседом вакансии; рассчитанное распределение спиновой плотности в кластере в поле $E_x = 200$ кВ/см (*б*)

Полные спиновые матрицы СТВ при этом имели вид (в МГц):

$E_x = 0$	$E_x = 200$
$A = \begin{bmatrix} 176.4232 & -0.0168 & 20.0178 \\ -0.0168 & 115.6123 & -0.0056 \\ 20.0178 & -0.0056 & 121.8988 \end{bmatrix}$	$A = \begin{bmatrix} 177.2877 & -5.8754 & 19.9826 \\ -5.8754 & 117.7264 & -1.9527 \\ 19.9826 & -1.9527 & 123.4966 \end{bmatrix}$

Для интерпретации обнаруженных изменений характеристик СТВ данной системы под действием ЭП был выполнен расчет распределения спиновой плотности по кластеру, показанный на рис. 1, *б*. Визуально распределения, рассчитанные при $E_x = 0$ и $E_x = 200$ кВ/см, были практически

неотличимы и локализованы, как обычно, на трех ближайших к вакансии атомах углерода. В то же время, расчет спиновых заселенностей Малликена на атоме C(4) показал незначительное их увеличение в ЭП (с 0.65730 при $E_x = 0$ до 0.65759 при $E_x = 200$ кВ/см), которое, в принципе, можно считать причиной изменения характеристик СТВ данной спиновой системы.

Приведенные выше рассчитанные матрицы СТВ были использованы для моделирования спектра ОДМР данной системы NV- $^{13}\text{C}(4)$ при отсутствии ЭП и при наличии поля $E_x = 200$ кВ/см.

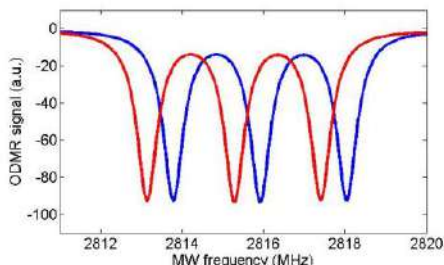


Рис. 2. Низкочастотная часть спектров ОДМР системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}(4)$, предсказываемых в рамках метода спин-гамильтониана с использованием расчетных характеристик СТВ при отсутствии электрического поля (синий) и при наличии поля $E_x = 200$ кВ/см (красный)

Результаты такого моделирования, показанные на рис. 2 в виде спектров ОДМР высокого спектрального разрешения, демонстрируют возможность экспериментального обнаружения предсказываемого эффекта влияния ЭП на характеристики СТВ в компаунд-системах NV- ^{13}C в алмазе по их смещению при наложении поперечного ЭП. Отметим, что представленные результаты являются предварительными и, очевидно, критерием наличия такого эффекта должен быть эксперимент.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России
(грант №075-15-2024-556)

Литература

1. Quantum technologies: from research to application / W. P. Schleich [et al.] // Appl. Phys. B. – 2016. – Vol. 122. – P. 130.
2. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology / R. Schirhagl [et al.] // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2014. – Vol. 65. – P. 83.
3. Electric-field sensing using single diamond spins / F. Dolde [et al.] // Nat. Phys. – 2011. – Vol. 7. – P. 459.
4. Direct Nanoscale Sensing of the Internal Electric Field in Operating Semiconductor Devices Using Single Electron Spins / T. Iwasaki [et al.] // ACS Nano. – 2017. – Vol. 28. – P. 1238.
5. Kramers-degenerated NV + 1^{13}C Spin Systems in Diamond: Analytical Description / A. P. Nizovtsev [et al.] // Proc. of SPIE. – 2012. – Vol. 8699. – P. 86990T-1.
6. Исследование энергетических уровней крамерсово-вырожденной системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ в магнитном и электрическом поле / А. Т. Салказанов [и др.] // Вестник НИИ ЯУ «МИФИ». – 2024. – Т. 13. – С. 204.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА И МЕДИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**В. П. Новиков¹, И. В. Рязанов¹, К. Э. Сергеев¹,
В. П. Казаченко², В. А. Ломоносов¹, П. П. Васютченко¹**

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по
материаловедению», г. Минск

²ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,
г. Минск, Беларусь

Композиты на основе меди и графена – перспективные функциональные материалы для электротехники и машиностроения. Введение графена в медную матрицу или меди в графитовую позволяет улучшать механические и трибо-технические характеристики композита при сохранении высокой электро- и теплопроводности [1, 2].

В рамках данного исследования были синтезированы и исследованы три типа композитов меди с материалами на основе графеноподобного углерода (ГПУ). Первый тип композитов представлял собой медные фольги толщиной около 40 мкм, осаждённые электрохимически из стандартного кислотного электролита с добавлением ГПУ. Использовался порошок ГПУ, полученный последовательным синтезом соединения внедрения аммиаката кальция в природном графите из раствора кальция в жидком аммиаке и его последующим разложением путём пиролиза. Концентрация ГПУ варьировалась от 0,02 до 0,08 г/л.

Второй тип композитов представлял собой двух-слойную фольгу (медь-реструктурированный графит) (рис. 1). Вначале подложка из реструктурированного графита

(РГ) синтезировалась горячим формованием порошка соединения внедрения аммиаката кальция в природном графите. РГ представляет собой анизотропный графитовый материал без связующего и выраженных межкристаллитных границ. Затем на подложку из РГ электрохимически осаждали медь толщиной около 40 мкм из стандартного кислотного электролита. На заключительной стадии осаждённое медное покрытие механически отслаивали от подложки с захватом тонкого поверхностного слоя РГ.

Третий тип композитов представлял собой объёмный композит РГ с медной пеной (рис. 1). Синтез проводили путём горячего формования медной пены, заполненной порошком соединения внедрения аммиаката кальция в природном графите.



Рис. 1. Пример двухслойной фольги (медь-РГ) (слева) и объёмного композита РГ с медной пеной (справа)

Для композитов первого типа показано, что введение графеноподобного углерода позволяет повысить электропроводность осаждённых плёнок с 76% до 94% относительно международного стандарта отожжённой меди при содержании ГПУ 0,04 г/л (рис. 2). Для данной концентрации существенно улучшаются и механические свойства осаждённой плёнки: так, увеличение модуля упругости относительно чистой меди составило 23%. Данный тип

композитов перспективен для изготовления медных изделий малой толщины методами гальванопластики, например, тонких паровых камер.

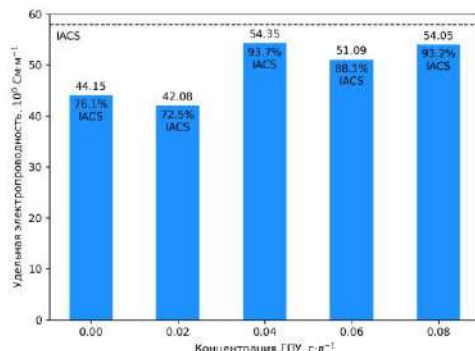


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности гальванически осаждённых медных и медь-ГПУ фольг от концентрации ГПУ в электролите (IACS – международный стандарт для отождённой меди)

Для двухслойных фольг второго типа показано, что триботехнические свойства углеродной стороны при сухом трении характеризуются твёрдосмазочным эффектом. Так, с увеличением нагрузки от 0,2 до 2 Н при сухом трении шарика из Si_3N_4 диаметром 6 мм коэффициент трения углеродной стороны снижается, в то время как для медной стороны изменяется несущественно. При нагрузке 2 Н углеродная сторона характеризуется коэффициентом трения приблизительно в 2 раза ниже, чем медная сторона (рис. 3). В то же время, углеродная сторона характеризуется и улучшенной коррозионной стойкостью: плотность коррозионного тока для неё приблизительно в 3 раза ниже при одновременном небольшом сдвиге коррозионного потенциала в анодную сторону (рис. 4).

Композиты данного типа перспективны для применения в токонесущих электротехнических компонентах, работа-

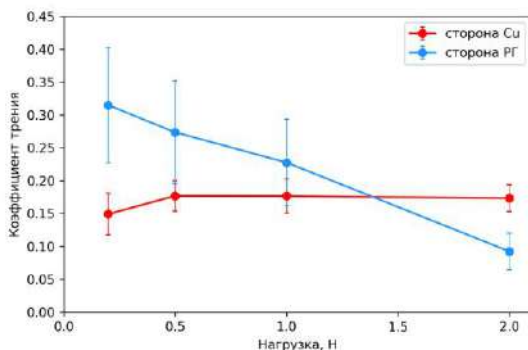


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для двухслойной фольги (медь-РГ) при сухом возвратно-поступательном трении шарика из Si_3N_4

ющих в условиях трения и/или воздействия агрессивных сред.

Для объёмных композитов РГ с медной пеной третьего типа показано сохранение антифрикционных свойств на уровне чистого РГ при устранении склонности последнего к расслаиванию в направлении, перпендикулярном направлению формования при синтезе.

Как чистый РГ, так и композит РГ–Си характеризуются коэффициентом сухого трения приблизительно в 2 раза ниже, чем для меди (рис. 5), а также твёрдосмазочным эффектом. Так, для меди коэффициент трения с циклированием постепенно растёт за счёт накопления продуктов износа, в то время как для РГ и композита РГ с медью изменяется незначительно.

Для композита РГ с медной пеной обнаружен перенос ГПУ на поверхность медной компоненты при трении. Твёрдосмазочный эффект перенесённого ГПУ приводит к уменьшению износа по сравнению с чистой электрохимически осаждённой медью: так, ширина дорожки трения в случае композита приблизительно в 3 раза меньше (рис. 6).

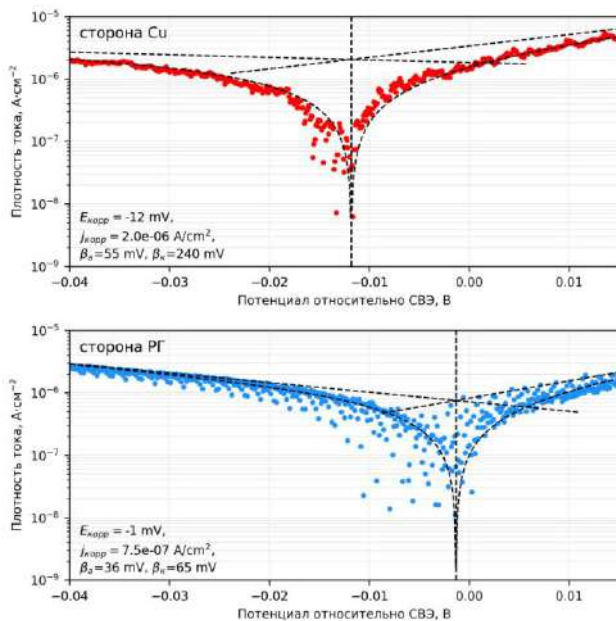


Рис. 4. Результаты коррозионных испытаний для двухслойной фольги (медь-РГ)

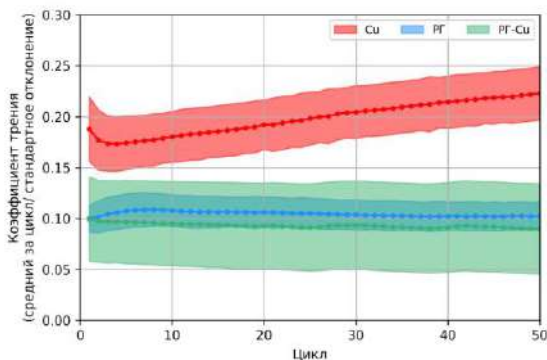


Рис. 5. Кинетика изменения коэффициента трения при возвратно-поступательном сухом трении шарика из Si_3N_4 диаметром 6 мм при нагрузке 1 Н для гальванически осадённой меди, РГ и композита РГ с медной пеной

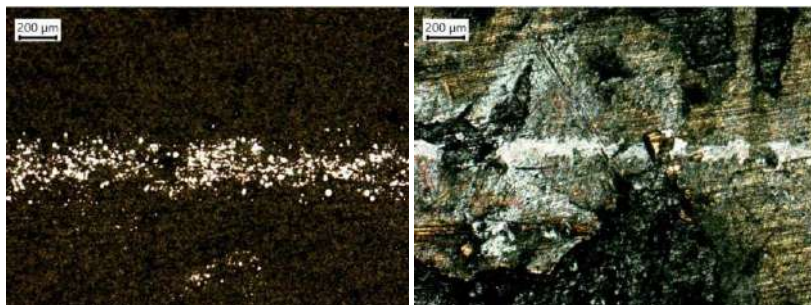


Рис. 6. Оптические фотографии дорожек трения для гальванически осаждённой меди (слева) и композита РГ с медной пеной (справа)

Композиты данного типа перспективны в качестве материала электроконтактных компонент в электротехнике.

Литература

1. Hidalgo-Manrique P. Copper/graphene composites: a review / P. Hidalgo-Manrique, X. Lei, R. Xu [et al.] // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54, No. 15. – P. 12236–12289.
2. Ali S. A review of graphene reinforced Cu matrix composites for thermal management of smart electronics / S. Ali, F. Ahmad, P. S. M. M. Yusoff, [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2021. – Vol. 144. – P. 106357.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ БЕЛЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe/CdZnS И ПЕРОВСКИТА CsPbCl_xBr_{3-x} В МАТРИЦЕ ПММА

О. И. Пацинко

Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, patsinko.olga@yandex.by

Представлен сравнительный анализ стабильности фотолюминесценции белых люминофоров на основе нанокристаллов перовскита CsPbCl_{3-x}Br_x и «ядро/оболочка» CdSe/CdZnS в пленках полиметилметакрилата (ПММА) различного дизайна при хранении в темноте. Стабильность пленочных люминофоров оценивалась путем измерения интенсивности фотолюминесценции при хранении в течение 75 дней и определения изменения их координат на диаграмме цветности.

Перовскитные нанокристаллы и нанокристаллы (НК) на основе селенида кадмия являются перспективными материалами для создания объектов оптоэлектроники. Но негативное влияние влаги и кислорода ограничивает их использование. Одним из способов уменьшения воздействия окружающей среды является помещение НК в полимерную матрицу. Так, при создании трехкомпонентного белого светодиода на основе нанокристаллов, чаще всего используют полиметилметакрилат (ПММА) [1, 2]. Однако отсутствуют данные по изучению стабильности перовскитных НК смешанного состава CsPbCl_xBr_{3-x} в матрице ПММА и их смеси с НК CdSe/CdZnS.

В данной работе изучается зависимость изменения

интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) от времени хранения двухкомпонентного белого люминофора на основе нанокристаллов $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ и CdSe/CdZnS в матрице ПММА в условиях окружающей среды.

Методика эксперимента. В трех отдельных пробирках к 8% раствору ПММА в толуоле были добавлены НК CdSe/CdZnS в толуоле с концентрацией $2,2 \times 10^{-13}$ М, перовскитные нанокристаллы $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ с мольным соотношением солей свинца НК $\text{PbBr}_2 : \text{PbCl}_2 = 0,75 : 0,25$, используемые при синтезе нанокристаллов в толуоле с концентрацией $3,7 \times 10^{-14}$ М и смесь НК с концентрационным соотношением $[\text{CdSe/CdZnS}]/[\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}] = 3,9$. После добавления нанокристаллов растворы интенсивно перемешивали путем встряхивания пробирки. Полученные растворы наносили на подложки, предварительно очищенные в растворе «Пирании» ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$) в течение 10 мин. Схема нанесения слоев указана на рис. 1. Пленки наносили методом полива и каждый слой термически обрабатывали при 40°C в течение 10 мин. Образцы хранили в течение 75 дней в условиях окружающей среды в темноте.

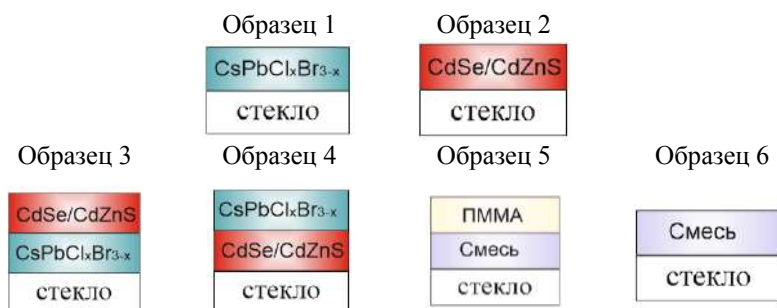


Рис. 1. Схема нанесения нанокристаллов $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ и CdSe/CdZnS и их смеси в полимерной пленке ПММА на стеклянные подложки. Образец 1 и 2 – образцы сравнения, образцы 3–4 – двухкомпонентный белый люминофор

Интенсивность ФЛ измеряли на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, США). Длина волны возбуждения при регистрации спектров ФЛ для всех смесей НК составляла 400 нм. Координаты цветности рассчитывались с использованием приложения Chromaticity Diagram версии 1.52 в программе OriginPro версии 9.8 (OriginLab Corporation, США).

Результаты и их обсуждение. При хранении образца 1 (образец сравнения перовскитных НК) наблюдается рост интенсивности ФЛ в зеленой области спектра на протяжении 20 дней на 15% (рис. 2, а). При более длительном хранении пленки в условиях окружающей среды на протяжении 2,5 месяцев, интенсивность ФЛ в зеленой области спектра превысила первоначальные значения на 3,5 %. Это указывает на стабильность ФЛ-характеристик перовскитных НК.

Для пленок ПММА в образце 2 (образец сравнения НК CdSe/CdZnS) в течение 3 дней происходило существенное падение интенсивности ФЛ на 33%, за весь период хранения интенсивность ФЛ уменьшилось на 69% (рис. 2, а).

Причины таких изменений могут быть связаны с взаимодействием НК с окружающей средой и молекулами ПММА при формировании пленки. Одним из возможных

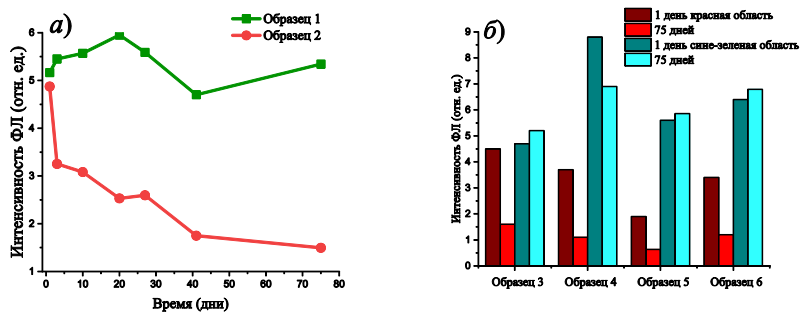


Рис. 2. Графики зависимости максимумов интенсивности фотолюминесценции от времени хранения образцов (возбуждение 400 нм) а – образцы 1 и 2; б – образцы 3–6

механизмов первоначального роста интенсивности ФЛ в образце 1 может являться взаимодействие перовскитных НК с окружающей средой, в частности с молекулами кислорода во время приготовления пленок, которые могут связываться как с поверхностью НК, так и встраиваться в вакантные места галогенид ионов внутри кристаллической решетки [3, 4]. Возможно также взаимодействие $C=O$ группы ПММА и иона Pb^{2+} перовскитных НК, которое повышает стабильность НК [5, 6] за счет заполнения вакансий галогенид ионов.

Механизм влияния окружающей среды на НК CdSe/CdZnS полностью не изучен. Стабильность нанокристаллов к воздействию окружающей среды, в частности, к влиянию кислорода, зависит от качества оболочки НК, ее толщины и состава, что напрямую связано с реакционной способностью НК [3–5]. По мере высыхания пленки ПММА с НК CdSe/CdZnS наблюдается падение интенсивности ФЛ, по всей видимости, из-за негативного воздействия окружающей среды и молекул ПММА на нанокристаллы.

При хранении образцов 3–6 (двухкомпонентные белые люминофоры), как и в образце сравнения (образец 2, б), интенсивность ФЛ изменялась подобным образом. В красной области спектра на протяжении 75 дней интенсивность ФЛ уменьшилась на 2/3 из-за деградации НК CdSe/CdZnS (рис. 2, б). Интенсивность ФЛ в зеленой области во всех образцах (кроме 4) за 75 дней хранения происходил незначительный рост интенсивности ФЛ по сравнению с первоначальным на 3,7–11,8%. В образце 4 интенсивности ФЛ уменьшилась на 21%. Вероятно, это связано с нанесением раствора перовскитных НК в ПММА не на стекло, а на пленку ПММА с нанокристаллами CdSe/CdZnS, т. к. адгезия между полимерными пленками лучше, чем со стеклом и воздействие молекул кислорода меньше. Данные результаты говорят об удовлетворительной стабильности перовскитных

нанокристаллов при хранении в полимерной пленке в течение длительного промежутка времени (2,5 месяца), как при послойном нанесении слоев ПММА с нанокристаллами, так и смеси НК в полимере.

Описанные выше изменения интенсивностей ФЛ в образцах 3–6 приводит к сдвигу координат цветности в пленках ПММА в сине-зеленую область (рис. 3) за счет деградации «красных» НК.

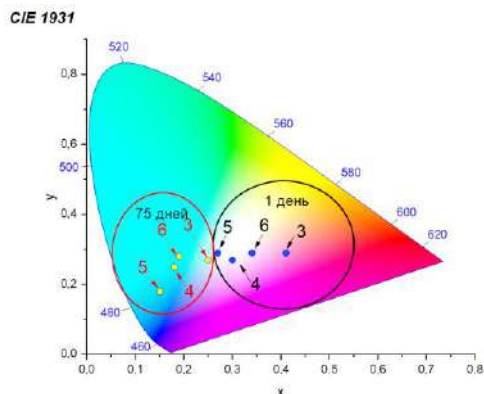


Рис. 3. Диаграмма цветности CIE 1931 с координатами цветности образцов 3–4 при хранении 1 и 75 дней

Выводы. Анализ стабильности цветовых характеристик двухкомпонентного белого люминофора в полимерной пленке ПММА в течение 75 дней в условиях окружающей среды, позволил установить смещение цветовых характеристик на диаграмме цветности в сине-зеленую область. Это связано с падением интенсивности ФЛ нанокристаллов CdSe/CdZnS на 2/3 за весь период хранения из-за их деградации при хранении, поскольку интенсивность ФЛ перовскитных нанокристаллов более стабильна. Данную особенность необходимо учитывать при изготовлении полимерных пленок в качестве люминофора для получения

белого цвета. Разработка способов повышения стабильности нанокристаллов CdSe/CdZnS в полимерных пленках при хранении будет способствовать повышению общей стабильности белых люминофоров.

Автор благодарит Кулакович О. С. за консультации по изготовлению пленок и интерпретацию данных и Романенко А. А. за помощь в измерении спектральных характеристик образцов.

Литература

1. Flexible inorganic CsPbI₃ perovskite nanocrystal-PMMA composite films with enhanced stability in air and water for white light-emitting diodes / C. Chen [et al.] // Nanotechnology. – 2020. Vol. 31, No. 22. – P. 225602.
2. Xin, Y. Highly Stable and Luminescent Perovskite–Polymer Composites from a Convenient and Universal Strategy / Y. Xin, H. Zhao, J. Zhang // Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – Vol. 10, No. 5. – P. 4971–4980.
3. Inhibiting the Surface Oxidation of Low-Cadmium-Content ZnS:(Cd,Se) Quantum Dots for Enhancing Application Reliability / C.-W. Yeh [et al.] // Appl. Nano Mater. – 2019. – Vol. 2, No. 8. – P. 5290–5301.
4. Oxygen Stabilizes Photoluminescence of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots via Deionization / Z. Hu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – Vol. 142, No. 9. – P. 4254–4264.
5. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals / Talapin D.V. [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, No. 49. – P. 18826–18831.

МАГНИТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК МОНОСИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Д. А. Подрябинкин, В. В. Мельникова,
А. Г. Трафименко, А. Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Введение. В настоящее время исследования топологических материалов перспективны не только из-за интересной и новой физики, но и в плане их использования для разработки элементной базы информатики на принципиально иных физических эффектах, обусловленных необычными электронными свойствами таких материалов [1, 2]. Эксперименты показывают, что в низкотемпературной области зачастую проводимость двумерных пленок многих топологических полуметаллов пропорциональна логарифмическому вкладу температуры.

Многие моносилциды, такие как CrSi, FeSi, MnSi, OsSi, RhSi, RuSi и CoSi кристаллизуются в кубической структуре типа B20, в которой отсутствует инверсия, и относятся к классу полуметаллов Дирака или Вейля, что делает их перспективными для спинтроники и спиновой калоритроники. Формирование тонких эпитаксиальных плёнок силицидов переходных металлов (Fe, Co, Mn) на монокристаллических подложках с изменяемой толщиной (3–30 нм) перспективно для создания нового поколения элементной базы обработки информации на квантовом уровне так как, во-первых, данные силициды переходных металлов полностью совместимы с кремниевой технологией и могут быть эпитаксиально выращены на соответствующих кремниевых

подложках, поскольку обладают кубической решеткой. Для объёмных монокристаллов CoSi, FeSi, CrSi и тройных сплавов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ был подтвержден вклад топологических особенностей как в электрическом транспорте, так и в оптических свойствах [3, 4].

Модель. В данной работе рассмотрена модель 2D-магнитопроводимости моносилицида переходного металла, обладающего топологическими свойствами, с точки зрения теории разупорядоченных металлических систем в предположении, что в магнитном поле несколько явлений вносят вклад, среди которых эффект спинового расщепления $\delta\sigma_{ss}$, эффект кулоновского взаимодействия (обмен и вклад Хартри) $\delta\sigma_c$ и эффект слабой локализации $\delta\sigma_{WL}$ [5], т. е.

$$\sigma(T, B) = \sigma(T, B = 0) + \delta\sigma_{ss} + \delta\sigma_c + \delta\sigma_{WL}, \quad (1)$$

где B – индукция магнитного поля, T – температура.

Поправка на спинового расщепление для 2D проводимости в присутствии магнитного поля с индукцией B определяется в зависимости от температуры, времени рассеяния импульса на случайном потенциале τ , фактора Хартри F . Поправка от кулоновского взаимодействия между носителями заряда определена для разупорядоченных систем в зависимости от температуры, фактора Хартри, коэффициента диффузии D , индукции магнитного поля B , температуры Дебая T_D и химического потенциала электронной системы μ с учетом кулоновского отталкивания и притяжения между электронами посредством фононной системы [5, 6]. Для поправки на слабую локализацию/антилокализацию для 2D электронных систем используем модифицированную модель HLN (Hikami–Larkin–Nagaoka), которая часто применяется для интерпретации экспериментальных данных по измерению проводимости топологических изоляторов и полуметаллов [7]. Величину этой поправки запишем с учетом

неупругого рассеяния, определяемого временем дезафировки τ_ϕ , безразмерного параметра λ , описывающего относительную силу скалярного и спин-орбитального связанного беспорядка, а также среднего времени между двумя событиями рассеяния τ_e , определяемого вкладом спин-орбитального рассеяния, плотностью состояния на уровне Ферми и степенью беспорядка. Для моделирования магнитопроводимости с помощью данного подхода необходимо определить модельные параметры F , τ , τ_e , D , μ , T_D , τ_ϕ , λ . В данном случае оценим их значения из экспериментальных данных по измерению магнитопроводимости в FeSi (таблица) [8].

Результаты и обсуждение. Из полученных результатов следует, что суммарная поправка к магнитопроводимости обеспечивает ее рост в магнитом поле. Снижение фактора Хартри из-за обменного взаимодействия говорит о уменьшении вклада Хартри с ростом температуры.

Таблица

Параметры для расчета квантовых поправок

T , К	D , см ² /с	F	τ_ϕ , пс	τ , пс	λ	τ_e , пс
2,0	10,0	0,98	25,0	2,0	0,4	0,3
10,0	12,0	0,543	1,05	1,0	0,5	0,1

Это значит, что при $T = 2$ К имеется кулоновское короткодействующее взаимодействие, которое переходит в дальнодействующее при $T = 10$ К, т. е. происходит ослабление короткодействующего взаимодействия с повышением температуры, сопровождающееся ростом длины статического экранирования $1/\kappa$. Как известно, рост длины экранирования сопровождается увеличением сечения кулоновского рассеяния, что способствует снижению степени электрон-электронного притяжения.

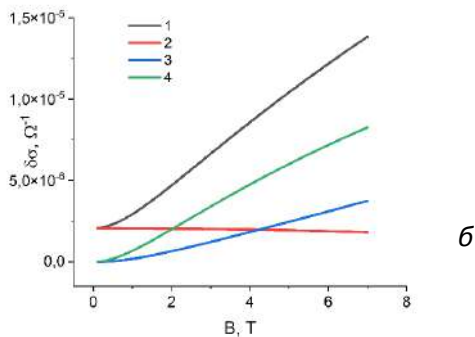
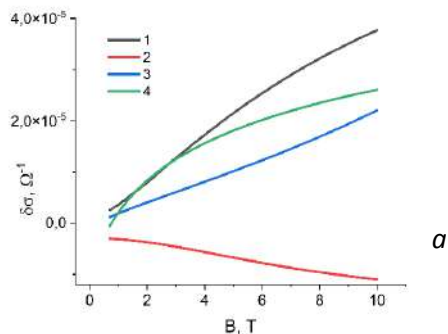


Рис. 1. Поправки к магнитопроводимости при $T = 2$ К (а) и $T = 10$ К (б): 1 – суммарная поправка, $\delta\sigma$; 2 – поправка от эффекта спинового расщепления $\delta\sigma_{ss}$; 3 – кулоновского взаимодействия $\delta\sigma_c$; 4 – слабой локализации/антилокализации $\delta\sigma_{WL}$

Действительно поправка $\delta\sigma_c$ уменьшается с ростом температуры (рис. 1), несмотря на некоторое увеличение коэффициента диффузии D . Время дефазировки τ_ϕ с ростом температуры снижается в 25 раз и в качестве оценки получим, что $\tau_\phi \sim 1/T^2$. Такая температурная зависимость времени дефазировки предположительно говорит о вкладе в скорость дефазировки ($1/\tau_\phi$) как электрон-электронного рассеяния

$(1/\tau_{e-e})$, так и электрон-фононного взаимодействия.

Использование модифицированной модели HLN [7] для топологических материалов показало, что поправка к магнитопроводимости за счет эффекта слабой локализации/антилокализации $\delta\sigma_{WL}$ совпадает с аналогичной поправкой, рассчитанной по традиционной модели HLN. В этом случае достигается совпадение коэффициента диффузии и времени дефазировки двух моделей. Различие состоит в том, что вклад спин-орбитального рассеяния в модифицированной модели HLN определяется силой спин-орбитального рассеяния (spin-orbit scattering strength) λ . Полученные значения параметра $\lambda = 0,4\text{--}0,5$ коррелируют с эффектом антилокализации. Время τ_e – среднее время между двумя событиями рассеяния, определяемое вкладом спин-орбитального рассеяния, плотностью состояния на уровне Ферми и степенью беспорядка. Как видно из таблицы, на порядок меньше среднего времени рассеяния на случайном потенциале, τ . Это подтверждает принятое предположение о том, что в данном случае беспорядок может вносить существенный вклад в проводимость пленки моносилицидов переходных металлов.

Таким образом, в результате проведенного моделирования поправок к магнитопроводимости моносилицидов переходных металлов показано, что теория разупорядоченных электронных систем дает вполне адекватные оценки их транспортных параметров и может применяться для интерпретации экспериментальных данных по измерению магнитосопротивления в таких материалах.

Литература

1. Wang A. Q. Topological Semimetal Nanostructures: From Properties to Topotronics [Текст] / A. Q. Wang [et al.] // ACS Nano. – 2020. – Vol. 14, No. 4. – P. 3755–3778.
2. Yan B. Topological materials: Weyl semimetals [Текст]

/ B. Yan, C. Felser // Annual Review of Condensed Matter Physics. – 2017. – Vol. 8. – P. 337–354.

3. Pshenay-Severin D. A. Electronic structure and thermoelectric properties of transition metal monosilicides [Текст] / D. A. Pshenay-Severin [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2018. – Vol. 47, No. 6. – P. 3277–3281.

4. Schnatmann L. Signatures of a charge density wave phase and the chiral anomaly in the fermionic material cobalt monosilicide CoSi [Текст] / L. Schnatmann [et al.] // Advanced Electronic Materials. – 2019. – Vol. 6, No. 2. – P. 1900857.

5. Lee P. A. Disordered electronic systems [Текст] / P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan // Rev. Mod. Phys. – 1985. – Vol. 57. – P. 287–337.

6. Altshuler B. L. Electron–Electron interactions in Disordered Systems [Текст] / B. L. Altshuler, A. G. Aronov // Modern Problems in Condensed Matter Sciences. – 1985. – Chapter 1. – Vol. 10. – P. 1–153.

7. Liu W. E. Weak Localization and Antilocalization in Topological Materials with Impurity Spin-Orbit Interactions [Текст] / W. E. Liu, E. M. Hankiewicz, D. Culcer // Materials. – 2017. – Vol. 10, No. 7. – P. 807.

8. Galkin N. G. Structural, Transport, and Magnetic Properties of Ultrathin and Thin FeSi Films on Si(111) [Текст] / N. G. Galkin [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18. – P. 372–383.

РОЛЬ ЗЕРНИСТОСТИ И МЕЖСЛОЙНЫХ ГРАНИЦ В ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ RRAM-ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. Подрябинкин, В. Т. Фам

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, г. Минск

В статье рассмотрено функционирование резистивной памяти на основе оксидов различных металлов, в том числе переходных с акцентом на влияние микроструктуры наноразмерных пленок на электрофизические характеристики устройств (RRAM). Представлен анализ механизма резистивного переключения, основанного на формировании проводящих филаментов диаметром 20–60 нм.

Функционирование интегрированных в кремний наноструктур резистивной памяти на основе оксидов металлов представляет собой сложное взаимодействие различных эффектов, обусловленных микроструктурными особенностями оксидных пленок и механизмами токопереноса в них. Это перспективное направление в разработке энергоэффективных, высокопроизводительных и компактных запоминающих устройств. Понимание и контроль микроструктуры оксидных пленок являются важными аспектами при разработке высокопроизводительных RRAM-устройств.

Наноструктура RRAM на основе оксидов различных металлов с произвольным доступом, обычно состоит из двух металлических электродов, разделенных наноразмерной пленкой из оксида металла, сопротивление которой зависит от полярности, продолжительности времени и величины приложенного напряжения, т. е. является функцией тока, который прошел через пленку. После отключения напряжения

элемент не изменяет своего состояния и запоминает последнее значение сопротивления. Элемент функционирует как обратимое резистивное переключение под действием импульсов электрического тока. Изменение сопротивления является энергонезависимым и состояние сопротивления может сохраняться в течение длительного времени после отключения внешнего электрического смещения.

Скорость переключения между состояниями высокого (HRS, High Resistance State) и низкого (LRS, Low Resistance State) сопротивления является одним из ключевых параметров, определяющих применимость устройств резистивной памяти в высокопроизводительных вычислительных и энергоэффективных системах. Экспериментальные исследования показали, что в ряде материалов, таких как TaO_x , HfO_2 , TiO_2 и NiO , время переключения может составлять менее нескольких наносекунд [1, 2].

Механизм резистивного переключения состоит в изменении последовательного сопротивления за счет диффузии кислорода с образованием проводящих филаментов (токовых нитей) с характерным диаметром 20–60 нм, в которых происходит захват заряда на ловушечные состояния. Механизм переключения посредством проводящих филаментов обусловлен захватом и последующей генерацией электронов метастабильными ловушечными состояниями, стимулированными шумом [3].

Пленки оксидов металлов обладают сложной микроструктурой: они могут быть многослойными и зернистыми. В зависимости от метода осаждения и последующей термообработки такие пленки могут состоять из областей с различной стехиометрией (например, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaO}_x$ или $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x$) или содержать аморфные и поликристаллические фазы одновременно. Поликристаллическая структура оксидов, особенно характерная для таких материалов, как TiO_2 и HfO_2 , предполагает наличие границ зерен, которые играют

ключевую роль в миграции кислородных вакансий и формировании проводящих филаментов. Эти дефекты структуры часто становятся предпочтительными путями для тока и локализуют процессы резистивного переключения. Кроме того, преднамеренное создание слоистых оксидных структур позволяет улучшить параметры устройств, например, снизить ток RESET и повысить стабильность состояний с высоким и низким сопротивлением.

Количество слоёв плёнки и плотность зерен в каждом из них оказывают существенное влияние на электрофизические характеристики устройства. Экспериментально установлено, что при увеличении числа слоёв и росте количества зерен в отдельном слое наблюдается постепенная трансформация типичной петлеобразной вольт-амперной характеристики (рис. 1), свойственной мемристорам, в близкую к линейной омическую зависимость тока от приложенного напряжения [4]. Это свидетельствует о снижении выраженности эффекта резистивного переключения и указывает на необходимость оптимизации структуры пленки с точки зрения количества слоёв и зернистости для обеспечения стабильных и воспроизводимых характеристик переключения.

Для анализа влияния структурных параметров многослойной оксидной пленки на электрические характеристики мемристорного устройства было проведено численное моделирование с варьированием количества слоёв и числа зерен в каждом слое. Моделирование учитывало, как локализованные проводящие филаменты внутри отдельных зерен, так и межслойные барьеры, формирующие последовательную цепь сопротивлений. В результате расчётов было установлено, что изменение числа слоёв и плотности зерен приводит к немонотонному поведению ключевых параметров – максимального тока $I_{\max}$ и отношения сопротивлений $R_{\max}/R_{\min}$. Эти данные легли в основу дальнейшего анализа конкуренции между параллельными и последовательными каналами проводимости.

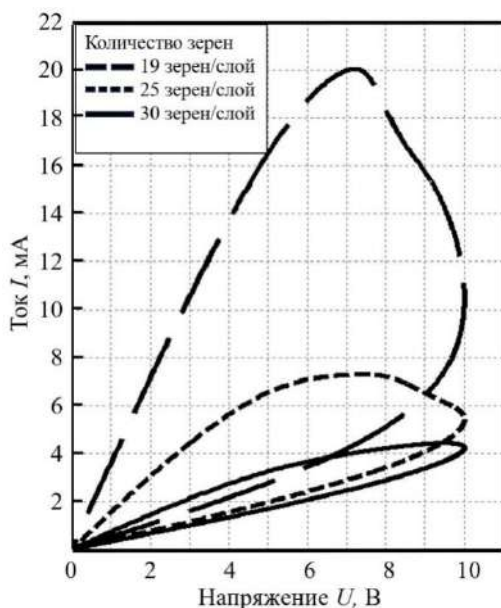


Рис. 1. Продольные вольт-амперные характеристики семислойных пленочных структур с мемристормым переключением сопротивления и на межзеренных, и на межслойных границах в зависимости от количества кристаллических зерен в каждом слое

Наблюдаемый немонотонный характер зависимостей максимального тока $I_{\max}$ и отношения сопротивлений $R_{\max}/R_{\min}$ от числа слоёв и зерен в слое объясняется конкуренцией между последовательными и параллельными каналами проводимости в многослойной структуре. Увеличение количества слоёв способствует росту числа параллельно соединённых мемристорных каналов, что приводит к увеличению максимального тока, особенно при меньшем числе зерен в каждом слое. Однако, начиная с определённого числа слоёв (в наших расчётах 7–9), доминирующую роль начинают играть последовательно соединённые межслойные сопротивления, что вызывает снижение как $I_{\max}$, так и $R_{\max}/R_{\min}$. Несмотря на это уменьшение, данные

параметры не достигают асимптотического значения, сохраняя динамичное поведение, что указывает на важность учёта взаимодействия различных типов проводящих путей при проектировании устройств.

Анализ также показывает, что влияние межслойных границ наиболее выражено при малом количестве зерен (15–19 на слой), когда доминирует мемристорное переключение на межслойных границах. При увеличении числа зерен всё большее влияние оказывают межзеренные барьеры, что меняет характер ВАХ и может привести к омической зависимости тока от напряжения. При количестве зерен 30 и более петля практически отсутствует ($R_{\max}/R_{\min} \sim 1$) при любом количестве слоев. Таким образом, для обеспечения чётко выраженного резистивного переключения и высоких значений $R_{\max}/R_{\min}$ необходимо точное согласование количества слоёв и плотности зерен в каждом из них, с учётом электронных свойств как межслойных, так и межзеренных границ.

Заключение. В работе рассмотрены особенности функционирования наноструктур резистивной памяти на основе оксидов различных, в том числе переходных, металлов, включая механизмы резистивного переключения, влияние микроструктуры пленок и результаты численного моделирования. Показано, что эффективность работы мемристорных устройств напрямую зависит от микроструктурных параметров – количества слоёв и плотности зерен. Увеличение числа слоёв и зерен в слое приводит к переходу от нелинейного мемристорного поведения к омической проводимости, что ограничивает возможность применения таких структур в качестве энергонезависимой памяти.

Результаты моделирования позволили установить оптимальные соотношения между числом слоёв и плотностью зерен, при которых достигается максимальная выраженность резистивного переключения и стабильность характеристик. Полученные данные открывают перспективы для дальней-

шей оптимизации многослойных мемристивных структур, в том числе в контексте их интеграции в спинтронные и нейроморфные системы.

Литература

1. Yang Y. Nanoscale resistive memory devices: Performance and modeling [Текст] / Y. Yang [et al.] // Advanced Electronic Materials. – 2017. – Vol. 3, No. 2. – P. 1600420. – DOI: 10.1002/aelm.201600420.
2. Son J. Y. High-speed operation of resistive switching memory devices based on NiO thin films [Текст] / J.Y. Son, Y. H. Shin // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93, No. 11. – P. 113502. – DOI: 10.1063/1.2993344.
3. Antonova I. V. Resistive Switching in HfO₂: From Point Defects to Bulk Behavior [Текст] / I. V. Antonova [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – Vol. 115. – P. 105097. – DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105097.
4. Kim Y. Layer-by-layer engineering of TiO₂-based RRAM for improved switching uniformity [Текст] / Y. Kim [et al.] // Adv. Electron. Mater. – 2016. – Vol. 2, No. 3. – P. 1500431. – DOI: 10.1002/aelm.201500431.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЕРХНЕГО ЭЛЕКТРОДА

М. Р. Полывянова, Д. Н. Хомленко, М. В. Ильина

Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

Современное общество переживает заметное технологическое преобразование благодаря стремительному развитию мобильной и портативной электроники, обеспечивающей связь, мониторинг здоровья и окружающей среды. Важным аспектом этого прогресса является разработка возобновляемых, портативных и устойчивых источников энергии, что в свою очередь способствует стабильному экономическому росту и улучшению качества жизни [1].

Одной из многообещающих технологий в данной области являются наноматериалы и нанотехнологии, активно используемые для получения энергии из окружающей среды. Особенное внимание заслуживает наноэнергетика, которая находит применение при питании электронных устройств [2, 3]. В частности, пьезоэлектрические наногенераторы (ПЭНГ), основанные на вертикально ориентированных углеродных нанотрубках (ВОУНТ), способны эффективно преобразовывать механическую энергию в электрическую. Принцип работы таких генераторов основан на генерации электрического заряда в результате деформации [4].

ВОУНТ обладают уникальными пьезоэлектрическими свойствами благодаря встраиванию азота пиррольного типа в их структуру, а также формированию бамбукообразных

перемычек. В результате воздействия внешнего давления, легированные азотом углеродные нанотрубки способны генерировать ток величиной порядка сотен нА, что делает их перспективным материалом для создания наногенераторов [5, 6].

Целью данной работы является моделирование поверхностного потенциала вертикально ориентированных углеродных нанотрубок при деформации под действием верхнего электрода.

Моделирование конструкции наногенератора, процесса деформации и величины поверхностного потенциала ВОУНТ проводилось в программном пакете COMSOL Multiphysics с использованием модуля «MEMS» в интерфейсах Solid Mechanics и Electrostatics. Конструкция ПЭНГ на основе ВОУНТ представлена на рис. 1.

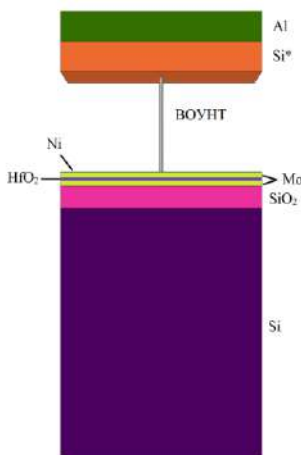


Рис. 1. Конструкция ПЭНГ на основе ВОУНТ

ПЭНГ состоит из подложки Si, на которой сформирован скрытый проводящий слой из Mo. Далее сформирован диэлектрический слой HfO_2 , выступающий в качестве емкости для накопления заряда. Для обеспечения последующего роста ВОУНТ формируется подслой Mo. Далее формируется каталитический слой Ni. Потом формируется верхний элек-

трод из высоколегированного поликристаллического Si* и Al.

Деформация нанотрубки формировалась путем поднятия нижней части конструкции на 100 нм. Диаметр ВОУНТ составлял 75 нм, а длина 2 мкм. Модуль Юнга ВОУНТ был равным 0,8 ГПа. При построении нанотрубки учитывалось наличие в полости бамбукообразных перегородок, связанных с внедрением атомов азота пиррольного типа в структуру ВОУНТ. На рис. 2. приведена модель изображения ВОУНТ.

Анализ результатов моделирования показал, что при сдвиге нижней части конструкции вверх на 100 нм наблюдается неравномерная деформация ВОУНТ. Максимальное значение деформации величиной 176 нм достигается на высоте 750 нм от основания. Полученные результаты представлены на рис. 3.



Рис. 2. Изображение модели ВОУНТ

В результате исходной неравномерной деформации ВОУНТ формировался отрицательный электрический потенциал, достигающий величины до -0.6 В. Это явление связано с перераспределением зарядов в материале, вызванное механическими напряжениями и деформациями, возникающими в процессе воздействия нагрузки. На рис. 4. представлены результаты распределения потенциала вдоль оси ВОУНТ.

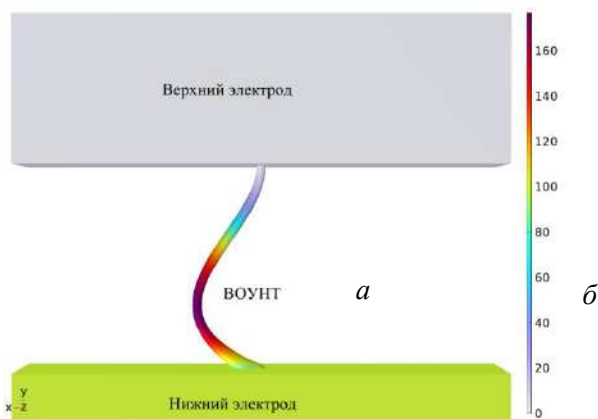


Рис. 3. Визуализация деформации ВОУНТ (а), график распределения деформации вдоль продольной оси ВОУНТ (б)

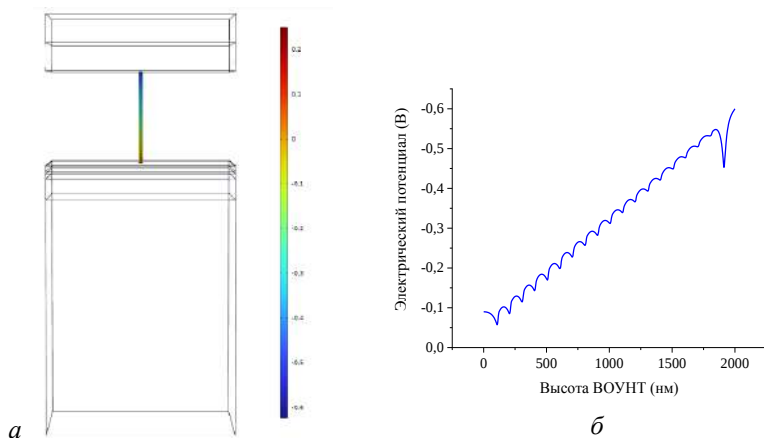


Рис. 4. Визуализация распределения поверхностного потенциала ВОУНТ (а), график распределения поверхностного потенциала вдоль продольной оси ВОУНТ (б)

Таким образом, в данной работе представлены результаты моделирования поверхностного потенциала вертикально ориентированных углеродных нанотрубок при

деформации под действием верхнего электрода. Было показано, что при формировании деформации вдоль оси ВОУНТ позволяет получить поверхностный потенциал, выступающий источником энергоэффективности ПЭНГ.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 25–79-10302, <https://rscf.ru/project/22-79-10163/> в Южном федеральном университете.

Литература

1. Wang Z. L., Wu W. Nanotechnology-Enabled Energy Harvesting for Self-Powered Micro-/Nanosystems // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51, No. 47. – P. 11700–11721.
2. Nanomaterials for renewable energy production and storage / X. Chen [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41, No. 23. – P. 7909.
3. Lee K. Y., Gupta M. K., Kim S.-W. Transparent flexible stretchable piezoelectric and triboelectric nanogenerators for powering portable electronics // *Nano Energy.* – 2015. – Vol. 14. – P. 139–160.
4. Development of a nitrogen-doped carbon nanotube nanogenerator for mechanical energy harvesting / M. V. Il'ina [et al.] // *Carbon Lett.* – 2025.
5. Study of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Creation of Piezoelectric Nanogenerator / M. V. Il'ina [et al.] // *J. Low Power Electron. Appl.* – 2023. – Vol. 13, No. 1. – P. 11.
6. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes / Il'ina M. V. [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9, No.18. – P. 6014–6021.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА СОСТОЯЩЕГО ИЗ NV- И P1-ЦЕНТРОВ В НАНОАЛМАЗЕ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**В. А. Пушкарчук¹, А. П. Низовцев^{2,3}, А. Л. Пушкарчук^{3,4},
С. А. Кутень⁵, Д. В. Ермак⁵, Н. И. Каргин³, С. Я. Килин^{2,3}**

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, pushkarchuk@bsuir.by

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

³Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», г. Москва, Россия

⁴Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

⁵Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, г. Минск

В настоящей работе проведено квантово-химическое моделирование комплекса, образованного NV- и P1-центрами в алмазном нанокластере, с использованием метода HF-3C. Данный комплекс представляет интерес для применения в развивающихся квантовых технологиях второго поколения, включая квантовые сенсоры и элементы квантовой памяти. В качестве методологической основы использован параметризованный метод Хартри–Фока (HF-3C), эффективно учитывающий дисперсионные взаимодействия и пригодный для расчётов атомных структур, содержащих несколько сотен атомов. Выполнен подробный анализ изменений геометрической конфигурации, электронной структуры, распределения спиновой плотности и взаимодействия дефектных центров при формировании комплекса. Полученные результаты позволяют глубже понять природу взаимного влияния NV- и P1-центров и могут быть использованы при проектирова-

нии функциональных квантовых материалов на основе наноструктурированного алмаза.

Введение. Центры азот–вакансия (NV) и замещающие углерод-азотные дефекты (P1) в алмазе активно исследуются как ключевые элементы в квантовых технологиях, включая магнитные сенсоры, спиновые регистры и элементы квантовой памяти [1–3]. Современное представление о химии и свойствах азотных дефектов в алмазе обобщено в [4]. NV-центр обладает оптически считываемым спином и длительным временем когерентности, что делает его удобным объектом для квантового контроля при комнатной температуре. P1-дефекты, несмотря на отсутствие прямой оптической адресации, играют значительную роль в спиновой динамике: с одной стороны, они ограничивают время когерентности спинов NV-центров, с другой – могут использоваться в качестве ресурсных кубитов. В ряде работ продемонстрированы протоколы передачи спиновой поляризации от NV к P1, а также построение спиновых цепочек на их основе, что открывает путь к созданию масштабируемых квантовых регистров [2, 3].

С теоретической точки зрения, взаимодействие NV- и P1-центров обычно описывается через магнитно-дипольную и обменную связь [5, 6]. В условиях резонансной перекрёстной релаксации наблюдается эффективный перенос возбуждения между центрами, сопровождаемый изменениями спектров оптически детектируемого магнитного резонанса. Также были предложены схемы внешнего управления этими взаимодействиями при помощи переменных магнитных полей. Однако, несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ, отсутствует квантово-химическое описание комплекса NV–P1, учитывающее его геометрию, распределение электронной и спиновой плотности, а также локальные эффекты алмазной решётки.

Проведение таких расчётов позволяет выйти за рамки приближённых моделей и внести вклад в проектирование квантовых материалов с заданными свойствами.

Модель, объект и метод. В работе проведены квантово-химические расчёты для алмазных нанокластеров, моделирующих системы с дефектами NV и их комплексами с P1-центрами. В качестве базовой модели использован кластер $C_{145}H_{100}NV$, содержащий одиночный NV-центр. Комплекс NV–P1 был построен на его основе путём замены одного атома углерода на атом азота, что привело к образованию кластера $C_{144}H_{100}NV\text{--}P1$.

Выполнено моделирование методом Хартри–Фока с эффективной параметризацией, включающей коррекцию дисперсионных взаимодействий и адаптированной для систем среднего и большого размера (метод HF-3C). Расчёты проводились для кластера $C_{145}H_{100}NV$ с зарядом -1 и спиновой мультиплетностью 3 и кластера $C_{144}H_{100}NV\text{--}P1$ с зарядом -1 и спиновой мультиплетностью 4.

Результаты и их обсуждение. Ниже представлены результаты квантово-химического моделирования, демонстрирующие особенности электронной структуры (рис. 1), пространственной локализации молекулярных орбиталей НОМО – высшей занятой молекулярной орбитали и LUMO – низшей свободной молекулярной орбитали (рис. 2), а также распределения спиновой плотности (рис. 3) для кластеров с одиночным NV-центром и с комплексом NV–P1.

Проведено сравнение структурных, электронных и спиновых характеристик кластеров $C_{144}H_{100}NV\text{--}P1$ и $C_{145}H_{100}NV$, содержащего только NV-центр, с целью выяснения влияния дополнительного P1-центра. Установлено, что внедрение атома замещающего азота (NP1), формирующего P1-центр, вызывает перераспределение спиновой плотности. В отличие от системы с одиночным NV-центром, где она сосредоточена на ближайших к вакансии атомах

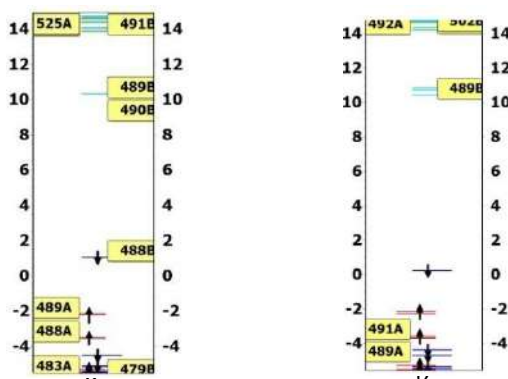


Рис. 1 Электронная структура кластера $C_{145}H_{100}NV$ (а) и $C_{144}H_{100}NV-P1$ (б)

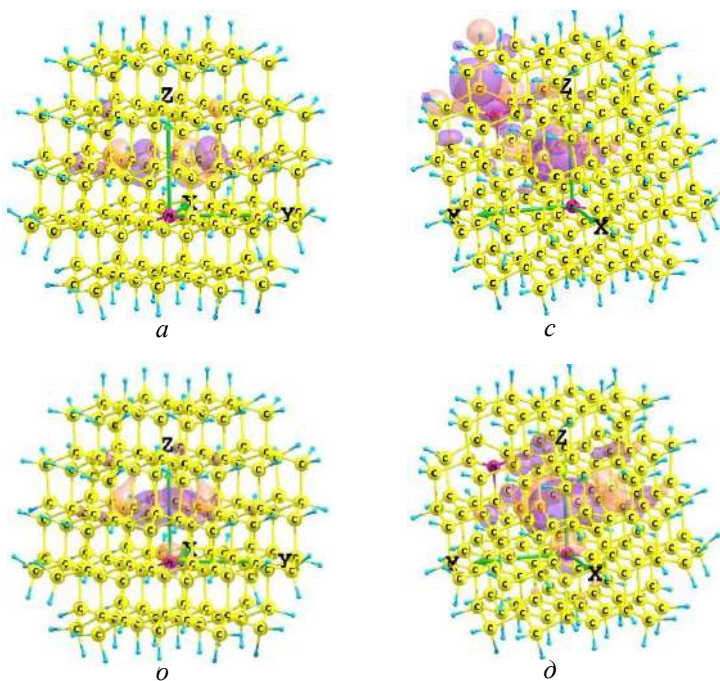


Рис. 2. Локализация НОМО и LUMO для кластеров $C_{145}H_{100}NV$ и $C_{144}H_{100}NV-P1$

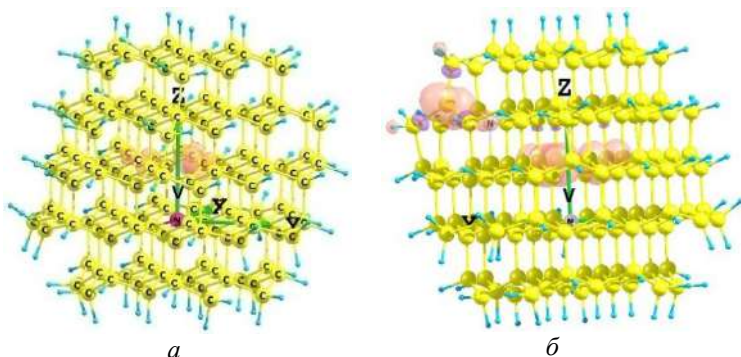


Рис. 3. Распределение спиновой плотности для кластера $C_{145}H_{100}NV$ (а) и $C_{144}H_{100}NV-P1$ (б). V обозначает вакансию

углерода, в комплексе NV–P1 она также распространяется на NP1 и одного из его четырёх ближайших соседей, причём максимальная локализация приходится на атом углерода, наиболее удалённый от NP1. При этом HOMO остаётся локализованной на NV-центре, тогда как LUMO смещается в область P1-центра, что указывает на перераспределение электронной плотности.

Полученные результаты важны для квантовых технологий – спиновых сенсоров, регистров и других элементов квантовой электроники на основе алмаза. Управление локализацией спиновой и электронной плотности за счёт взаимодействия NV- и P1-центров открывает возможности точной настройки магнитных и квантовых свойств таких систем.

Работа выполнена при частичном финансировании ГПНИ 2025РБ и гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2024-556 от 25 апреля 2024 г.).

Литература

1. Doherty M. W., Manson N. B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J., Hollenberg L. C. L. The nitrogen-vacancy colour

centre in diamond // Phys. Rep. – 2013. – Vol. 528. – P. 1–45. DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001.

2. Taminiau T. H., Cramer J., van der Sar T., Dobrovitski V. V., Hanson R. Universal control and error correction in multi-qubit spin registers in diamond // Nat. Nanotechnol. – 2014. – Vol. 9. – P. 171–176. DOI: 10.1038/nnano.2014.18.

3. Zhao N., Honert J., Schmid B., Klas M., Isoya J., Markham M., Twitchen D. J., Jelezko F., Liu R. B., Wrachtrup J. Sensing single remote nuclear spins // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 7. – P. 657–662. DOI: 10.1038/nnano.2012.149.

4. Ashfold M. N. R., Goss J. P., Green B. L., May P. W., Newton M. E., Peaker C. V. Nitrogen in Diamond // Chem. Rev. – 2020. – Vol. 120. – P. 5745–5794.

5. Hall L. T., Cole J. H., Hill C. D., Hollenberg L. C. L. Modeling spin bath dynamics for nitrogen-vacancy centers in diamond // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 045208. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.045208.

6. Dutt M. V. G., Childress L., Jiang L., Togan E., Maze J., Jelezko F., Zibrov A. S., Hemmer P. R., Lukin M. D. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond // Science. – 2007. – Vol. 316. – P. 1312–1316. DOI: 10.1126/science.1139831.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ
DFT/B3LYP-D3/CC-PVDZ/LANL2DZ СТРУКТУРНЫХ
И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КОНЬЮГАТА
ЦИСПЛАТИНА С ФУЛЛЕРЕНОЛОМ**

**А. Л. Пушкарчук¹, Т. В. Безъязычная¹, В. И. Поткин¹,
Е. А. Дикусар¹, А. Г. Солдатов^{1,2}, С. Я. Килин³,
А. П. Низовцев³, С. А. Кутень⁴, Д. В. Ермак⁴,
Т. С. Пивоварчик⁵, Д. Б. Мигас⁵, D. Lyakhov⁶,
В. А. Кульчицкий⁷**

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
г. Минск, alexp51@bk.ru

²ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси
по материаловедению», г. Минск

³Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

⁴Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, г. Минск

⁵Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

⁶Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering
Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology
(KAUST), Thuwal, Saudi Arabia

⁷Институт физиологии НАН Беларуси, г. Минск

Введение. Разработка новых таргетных противоопухолевых препаратов, направленных на повышение эффективности химиотерапии рака, является одной из важнейших задач в химии, фармацевтике и медицине. Это обусловлено необходимостью снижения токсических побочных эффектов, неизбежно сопровождающих химиотерапию.

Данная работа посвящена исследованию комбинации

водорастворимого фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ в качестве адъюванта и цитостатического препарата первой линии цисплатина (CpT). Было проведено DFT-моделирование молекулярной и электронной структуры конъюгатов CpT с $C_{60}(OH)_{24}$.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования нами был выбран цисплатин (цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂]), фуллеренол $C_{60}(OH)_{24}$ и их комплексы. Для учета влияния воды применялась модель поляризуемого континуума (PCM) [1].

Расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian16 [2] и уровня теории DFT/-B3LYP-D3/cc-pvdz/LanL2DZ(Pt) (далее DFT). Для визуализации результатов расчетов применялась программа ChemCraft [3].

Результаты и обсуждение. На рис. 1, 2 показаны результаты расчета структурных параметров CpT и конъюгата после полной оптимизации геометрии в водной среде.

Как видно из рис. 1 и 2 комплекс $C_{60}(OH)_{24}$ –CpT образует водородные связи между атомами Н NH₃-групп CpT и OH-группами фуллеренола.

По результатам расчета электронной структуры были рассчитаны дескрипторы реакционной способности, которые могут коррелировать с дескрипторами биологической активности.

Изучена локализация граничных молекулярных орбиталей (ГМО): высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО). ГМО определяют направление и характер химического взаимодействия молекул и их комплексов. Результаты расчёта локализации ГМО кластера $C_{60}(OH)_{24}$ –CpT методом DFT в водной среде представлены на рис. 3.

В данном конъюгате все ГМО локализованы на фуллереноле. Это означает, что первичный акт взаимодействия с мишенью (белком, ферментом, мембраной клетки) начинается с фуллеренола, и лишь затем в процесс вступает цисплатин.

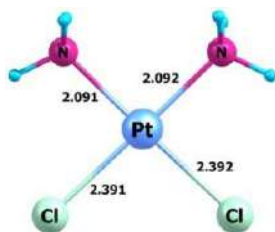


Рис. 1. Молекула CPt после расчёта методом DFT в водной среде. Расстояния указаны в Å

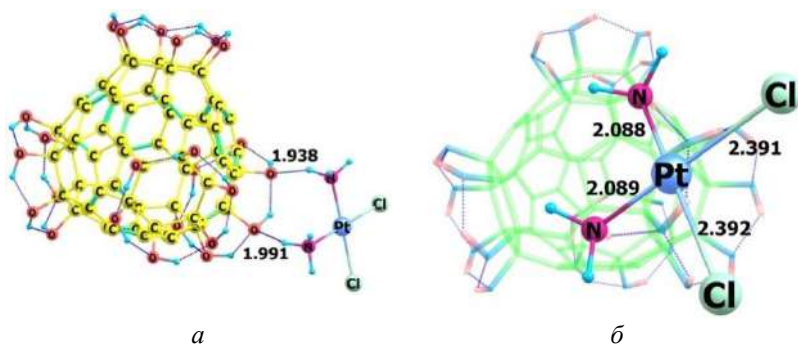


Рис. 2. Комплекс $C_{60}(OH)_{24}$ -CPt после оценки методом DFT в водной среде в двух проекциях: *a* – комплекс с указанием водородных связей (штриховые линии); *б* – комплекс с указанием связей Pt-N и Pt-Cl. Расстояния указаны в Å

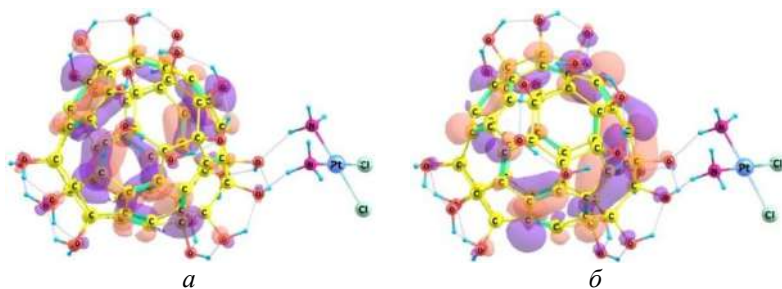


Рис. 3. Локализация: *a* – ВЗМО, *б* – НВМО конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ -CPt в водной среде. Водородные связи обозначены пунктирными линиями

Таким образом, в случае образования конъюгата фуллеренол принимает участие в первичных актах взаимодействия конъюгата при приближении к белковой мишени. Дескрипторами, характеризующими реакционную способность молекулы в теории ГМО, являются разность энергий (ΔE) ВЗМО и НВМО, глобальная жёсткость и мягкость системы (η и S), а также дипольный момент, который применяется для оценки взаимодействия с активными центрами фермента. Кроме того, дипольный момент и ΔE связаны с растворимостью в воде (таблица). Как видно из таблицы различия в ΔE уменьшаются при образовании сопряжения, что свидетельствует в пользу увеличения реакционной способности системы как к нуклеофильным, так и к электрофильным центрам. Сочетание разных типов реакционных центров в комплексе фуллеренол–цисплатин свидетельствует о дифференциации его реакционной способности и расширении спектра действия. Именно это приводит к усилению противоопухолевой активности конъюгата.

Таблица

Значения дескрипторов ΔE , η , S и дипольных моментов в водной среде для CPt и $C_{60}(\text{OH})_{24}$ -CPt, полученные методом DFT

Дескриптор	CPt	$C_{60}(\text{OH})_{24} + \text{CPt}$
LUMO (эВ)	-1.754	-2.821
HOMO (эВ)	-6.493	-5.988
ΔE (эВ)	4.739	3.167
η	2.369	1.583
S	0.422	0.631
Дипольный момент (Дебай)	16.346	18.109

Существенное увеличение дипольного момента конъюгата по сравнению с CPt свидетельствует о его большей

растворимости в полярной водной среде клетки и способствует взаимодействию с полярными областями белковых молекул и клеточных мембран.

Мы также рассчитали диаграммы молекулярного электростатического потенциала, которые показывают распределение электронной плотности в молекулах (рис. 4).

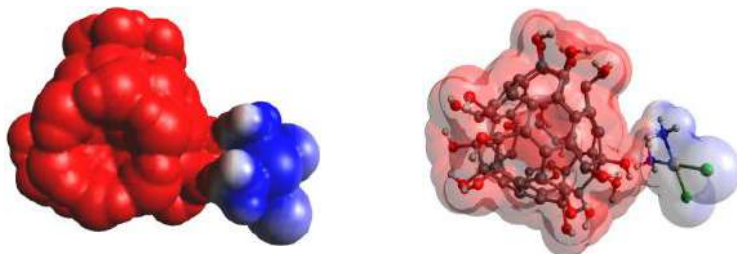


Рис. 4. Схематическое изображение молекулярного электростатического потенциала конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ –CpPt в различных форматах. Красный цвет относится к области, обогащенной электронами (отрицательной), синий цвет – к области, обедненной электронами (положительной)

Как видно из рис. 4, области с отрицательным потенциалом локализованы на атомах кислорода гидроксильной группы $C_{60}(OH)_{24}$. Области с положительным потенциалом ограничены вокруг аминок групп CpPt.

Обсуждение. На основании результатов расчета атомной и электронной структуры конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ –CpPt сделаны выводы, что связи Pt–N и Pt–Cl в водном растворе не изменяются в процессе образования конъюгата, тогда как между молекулами фуллеренола и цисплатина образуются устойчивые водородные связи.

Показано, что адъювант $C_{60}(OH)_{24}$ образует конъюгат с цисплатином, в котором нековалентные взаимодействия между молекулами обусловлены водородными, ван-дер-ваальсовыми и электростатическими связями.

Установлено, что в случае образования конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ -CpT фуллеренол выступает не только как инертный переносчик биологически активного вещества CpT, но и повышает биологическую активность конъюгата по сравнению с молекулой CpT за счёт участия молекулы $C_{60}(OH)_{24}$ в первичных актах взаимодействия конъюгата при приближении к белковой мишени. Рассчитаны дескрипторы биологической активности, которые показали, что конъюгат обладает более высокой реакционной способностью, чем молекула цисплатина.

В водной среде увеличивается дипольный момент комплексов, по сравнению с цисплатином, что также способствует активации связывания цитотоксического агента с мишенью, усиливая адьювантный эффект.

Совокупность этих факторов объясняет усиление противоопухолевого действия карбоплатина при его взаимодействии с фуллеренолом.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025».

All Gaussian 16 package computation were performed on KAUST's Ibex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

Литература

1. Tomasi J. Quantum mechanical continuum solvation models / B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi // Chem. Rev. – 2005. – No, 105. – P. 2999–3094.
2. Gaussian 16, Revision B.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2016 . <https://gaussian.com/> (24.07.2025)
3. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. [https:// www.chemcraftprog.com](https://www.chemcraftprog.com) (24.07.2025)

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КОНЬЮГАТОВ ДОКСОРУБИЦИНА С НАНОГРАФЕНОМ, ОКСИДОМ НАНОГРАФЕНА И НАНОАЛМАЗОМ

А. Л. Пушкарчук¹, Т. С. Пивоварчик⁴, А. П. Низовцев³,
С. Я. Килин³, С. А. Кутень², Д. В. Ермак³, Д. Б. Мигас⁴

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

³Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

⁴Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, tatianakhlopina66@gmail.com

Введение. Адресная доставка доксорубицина (DOX) остаётся приоритетным направлением в онколекарственной химии, поскольку оптимальные наноконтейнеры должны сочетать надёжную загрузку препарата с возможностью управляемого высвобождения в целевых тканях. В данной работе рассматриваются шесть конъюгатов DOX со следующими углеродными наноструктурами: графеновая квантовая точка (GQD), GQD с гидроксильными группами по краям (GQD–OH), оксид GQD (GO), наноалмаз (ND), ND содержащий NV центр (ND–NV) и ND–NV с COOH группой на поверхности (111) (ND–NV–COOH). Таким образом в работе рассматривались конъюгаты GQD–DOX, GQD–OH–DOX, GO–DOX, ND–DOX, ND–NV–DOX и ND–NV–COOH–DOX.

Наноуглеродные структуры были выбраны из тех соображений, что углеродная плоскость графена обеспечивает эффективное π – π стыковое взаимодействие, тогда как модификация гидроксил- или карбоксильными группами

усиливает водородные связи и донорно-акцепторные контакты с полярными фрагментами DOX. NV центр в наноалмазе даёт дополнительные состояния в запрещенную зону, которые могут привести к повышению реакционной способности комплекса. Кроме того, он обеспечивает возможность наблюдения за адресной доставкой комплекса с помощью методов оптической и ЭПР спектроскопии.

Модели и методы. Структуры ND, ND–NV и ND–NV–COOH моделировались кластерами $C_{35}H_{36}$, $C_{34}H_{36}NV$ и $C_{34}H_{35}NV$ –COOH соответственно. Моделирование проводилось методом DFT/B3LYP/G/D3BJ/3-21G/def2/J с помощью программного пакета ORCA 5.03. Расчеты проводились для конъюгатов в водной среде в приближении CPCM, что имитирует условия, существующие в живых клетках.

Топологические свойства комплексов были исследованы с помощью квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) с использованием программы Multiwfn.

Результаты моделирования. По каждой из шести систем вычислены энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), их разница ΔE , а также распределение электронной плотности ключевых орбиталей между носителем и DOX. Локализацию орбиталей оценивали по 3D-контурным плотностям. Энергетический спектр, локализация граничных орбиталей (ГО) и величины ΔE для всех конъюгатов показаны на рис. 1.

ВЗМО для конъюгата **GQD-DOX** сосредоточена на квантовой точке, НВМО – на доксорубине. Такое разделение орбиталей указывает на направленный перенос электронов из носителя в DOX при активации, что создаёт среднюю по прочности адсорбцию и относительно быстрое высвобождение.

Для конъюгата **GQD-OH-DOX** частичное делокализа-

ционное перекрытие ВЗМО и НВМО с участием гидроксильных групп обеспечивает дополнительные точки связывания (водородные связи). Высокая величина ΔE говорит о том, что комплекс стабилен до внешней стимуляции (изменение pH, фото- или термостимул). Локализация в оксиде графена **GO-DOX**: полное π -делокализованное сопряжение приводит к сильнейшему удержанию DOX (низкое ΔE) и малой селективности высвобождения без дополнительного внешнего воздействия. Для конъюгата **ND-NV-DOX** высшая занятая

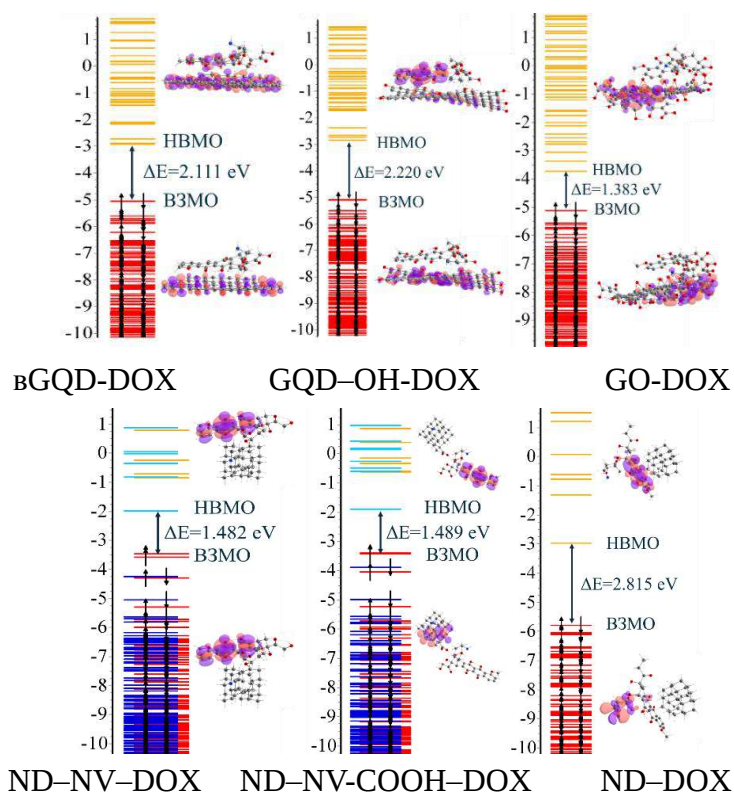


Рис. 1. ВЗМО и НВМО, а также их локализация для исследуемых конъюгатов

молекулярная орбиталь локализована около NV-центра в алмазе, ВЗМО – на DOX. Такая картина означает выраженный донорно-акцепторный характер связи с более высоким ΔE , что предвещает стабильную загрузку и управляемый выпуск при стимуле. В комплексе **ND–NV–COOH–DOX** орбитали частично смешаны, ΔE находится в среднем диапазоне значений энергии. Комплекс менее устойчив, чем вариант **ND–NV–DOX**, но лучше контролируется, чем **GO–DOX**. У комплекса **ND–NV–COOH–DOX** ВЗМО находится на молекуле DOX, НВМО на NV-центре. Такая инверсия приводит к быстрому обратному отрыву DOX (низкое ΔE), что снижает эффективность адресной доставки. Конъюгат **ND–DOX** демонстрирует чётко выраженную донорно-акцепторную структуру, с локализацией ВЗМО на фрагменте доксорубицина и НВМО на наноалмазном ядре. Энергетический зазор в 2.815 эВ указывает на умеренную реактивность, позволяющую использовать систему в фотодинамических приложениях.

По совокупности критериев (локализация орбиталей, величина ΔE , характер нековалентных связей) наиболее перспективными носителями доксорубицина являются: **GQD–OH–DOX** и **ND–NV–DOX**, поэтому для них проведен анализ топологии электронной плотности в рамках подхода квантовой теории атома в молекуле (QTAIM).

Анализ QTAIM позволяет охарактеризовать природу межатомных взаимодействий в исследуемых наноконплексах. Оценка параметров в критических точках связи (ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, G_b , V_b) отражает наличие и характер взаимодействия: электронная плотность (ρ_b) указывает на присутствие связи, её лапласиан ($\nabla^2\rho_b$) – на её природу, а энергетическое соотношение $|V|/G$ дифференцирует тип – ковалентный, водородный или ван-дер-ваальсов. Такой подход даёт возможность интерпретировать вклад конкретных взаимодействий в устойчивость и терапевтический потенциал систем [1–3]. Дан-

ные параметры конъюгатов с критическими точками связи и путями связи представлены в таблице. Как видно из таблицы, в конъюгате **GQD–ОН–DOX** идентифицировано три критические точки связи, соответствующие водородным связям различной прочности. Связь ВСР 276 формируется между гидроксильным краем графеновой квантовой точки и полярным участком доксорубина; параметры указывают на умеренно выраженное притяжение. ВСР 453 демонстрирует более прочную связь, приближающуюся к границе между водородным и частично ковалентным взаимодействием. Максимальное значение электронной плотности ($\rho(r)=0,01495$ а. е.) наблюдается для ВСР 610, соединяющей третий гидроксильный край GQD с полярной группой DOX, что свидетельствует о наибольшей прочности водородной связи в комплексе.

Совокупность этих контактов формирует устойчивую сетку водородных взаимодействий, стабилизирующую конъюгат и обеспечивающую его целевую ассоциацию. Преобладание притягивающего компонента в каждом случае ($\lambda_2 < 0$) подтверждает значимость водородных связей для удержания DOX в близком окружении GQD.

Для ВСР 238 конъюгата **ND–NV–DOX** параметры свидетельствуют об очень сильной закрыто-оболочечной водородной связи, образующей «якорный» контакт между нанодiamondом, содержащим NV центр, и полярным фрагментом DOX. Для ВСР 276 параметры точки указывают на слабую закрыто-оболочечную водородную связь, играющую вспомогательную роль в удержании DOX. ВСР 256 аналогично точке 276, это маломощная закрыто-оболочечная связь, обеспечивающая дополнительную стабилизацию комплекса.

Таким образом, комплекс **GQD–ОН–DOX** формирует три равномерно распределённые водородные связи средней силы ($\rho = 0,0105–0,0149$ а. е., $|V|/G = 0,79–0,91$), что обеспечивает прочную фиксацию доксорубина и его мягкое высвобождение при умеренных изменениях pH или внешнем

Таблица

Параметры QTAIM для некоторых критических точек связи
и молекулярные графы конъюгатов GQD–OH–DOX ND–NV–DOX
в водном растворителе (а. е.)

Конъюгат	Номер ВСП	Атомы	λ_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$
GQD–OH–DOX	276	C – H	< 0	0,01047	+0,04239	0,79
	453	C – O	< 0	0,01285	+0,04878	0,91
	610	C – H	< 0	0,01495	+0,05006	0,89
ND–NV–DOX-1	238	C – H	< 0	0,01918	+0,06750	0,92
	276	O – H	< 0	0,00607	+0,02826	0,69
	256	H – H	< 0	0,00732	+0,02758	0,62

стимуле. Напротив, в **ND–NV–DOX** одна очень сильная связь ($\rho = 0,0192$ а. е., $|V|/G = 0,92$) и две значительно более слабые ($\rho = 0,0061$ и $0,0073$ а. е.) создают чрезмерно жёсткое взаимодействие, требующее более агрессивных условий для освобождения препарата.

Работа выполнена в рамках проекта ГПНИ «Конвергенция 2025». Вычисления проводились на вычислительном кластере НИИ ядерных проблем.

Литература

1. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R. F. W. Bader: Oxford University Press. 1990. – 438 p.
2. Matta C. F. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design / C. F. Matta, R. J. Boyd. – Wiley-VCH. 2007. – 567 p.
3. Popelier P. L. A. Characterization of a hydrogen bond by topological analysis of the electron density / P. L. A. Popelier // Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – Vol. 102, No. 10. – P. 1873–1878.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ
ДЛЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА БАРИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ**

**Л. В. Радкевич¹, Ю. С. Гайдук², Н. А. Журавский¹,
А. Е. Усенко², В. В. Паньков²**

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

Национальной академии наук Беларуси, г. Минск

²Белорусский государственный университет, г. Минск

Магнитореологические жидкости (МРЖ) характеризуются возможностью контролируемого изменения в магнитном поле реологических и механических свойств (вязкость, напряжение сдвига, предел текучести и т. д.). МРЖ находят широкое применение в науке и технике. Как правило, МРЖ представляют собой суспензии высокодисперсных намагничивающихся частиц, взвешенных в ненамагничивающейся жидкости и стабилизированных поверхностно-активными веществами [1, 2]. Применяемые в качестве функционального наполнителя МРЖ частицы карбонильного железа обладают сферической формой. Включение несферических частиц ферритов в составы МРЖ может дать некоторое преимущество, связанное с появлением синергетического эффекта увеличения вязкости [3]. Закономерности, устанавливающие влияние природы и формы частиц наполнителя, их размера частиц, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения, на магниточувствительность МРЖ, не установлены, что требует экспериментальной работы по подбору наполнителей с оптимальными характеристиками.

Методика эксперимента. Порошок гексаферрита

бария получен методом соосаждения по методике, основанной на литературных источниках [2]. Гидротермальная обработка производилась в автоклаве объемом 500 мл при температуре 220 °С, обжиг при температуре 1020 °С на протяжении 3 ч. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ («ч»), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ («ч») NaOH («чда»). Раствор нитрата железа имел концентрацию 0,384 М, молярные отношения $\text{Ba}/\text{Fe} = 1:8$, $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 2$.

Осадок очищали декантацией от примесей электролитов, затем последовательно обжигали на воздухе при температуре 1100 °С (4,0 ч) и 1200 °С (2,0 ч) с промежуточным контролем фазового состава. На стадии обжига происходил переход в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ примесей промежуточных фаз. В отличие от оригинальной методики [1] и материала, исследованного нами ранее [2], гидротермальная обработка интермедиата не производилась. Вместо этого часть полученного после обжига порошка подвергали помолу в шаровом диспергаторе на протяжении 1,5 ч при 170 об/мин.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Co}_{\text{K}\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 0,179026$ нм) в интервале углов $2\theta = 6\text{--}90^\circ$. ИК-спектр порошка получен на спектрометре AVATAR FTIR-330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с разрешением $\pm 1\text{ см}^{-1}$. Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO 1420. Магнитореологическую чувствительность наполнителей определяли на вискозиметре HAAKE RV12, оснащенный индуктором магнитного поля, с измерительной ячейкой типа пластина–пластина. Для приготовления магнитореологической суспензии использовали синтетическое масло Mobil 22 в качестве жидкости-носителя и моноолеат глицерина в качестве поверхностно-активной добавки. Относительная погрешность измерений не превышала 4%.

Обсуждение результатов. По данным рентгенофазово-

го анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1) конечным продуктом синтеза являлся порошок с единственной фазой гексаферрита бария.

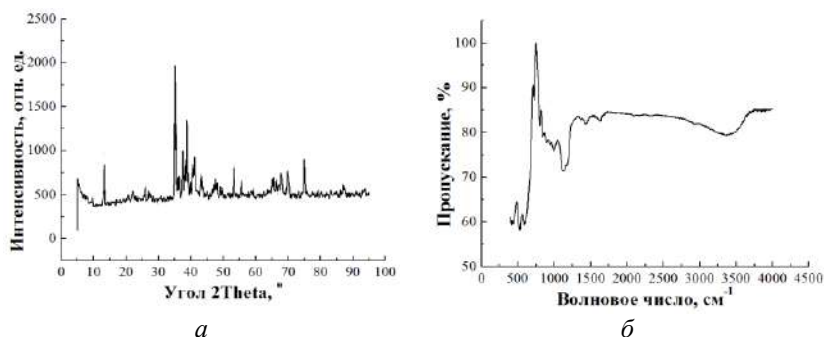
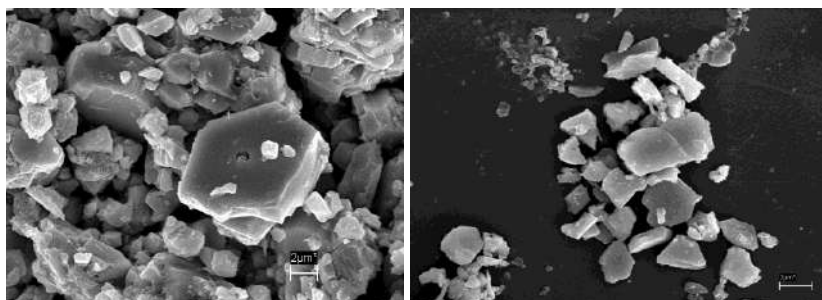


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и ИК-спектр пропускания (б) порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (после обжига и помола)

Дифракционные рефлексы отличаются высокой интенсивностью и малым уширением, что свидетельствует о формировании высокоупорядоченной кристаллической решетки. ИК-спектр содержит выраженные характеристические полосы поглощения в интервале волновых чисел $430\text{--}590\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям Ba–O и Fe–O в октаэдрических и в тетраэдрических позициях, и подтверждает формирование фазы алюмоферрита бария со структурой магнетоплюмбита.

В соответствии с рис. 2 (длина масштабной шкалы 1 мкм), на котором представлена СЭМ-микрофотография порошка, диаметр частиц преимущественно неправильной формы составляет до помола $0,4 \div 10,0$ мкм, а после помола $0,2 \div 3,0$ мкм.

Различие в порошках проявляется преимущественно в форме частиц (СЭМ–изображения) и кристаллографических параметрах (соотношение интенсивности и ширины рефлексов на рентгенограммах). Порошок, полученный с использованием гидротермальной обработки. Требовал меньшей температуры и продолжительности обжига для достижения



a

б

Рис. 2. СЭМ-изображения порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$:
a – до помола, *б* – после помола

однофазности ($1020\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч) [2]. Средний размер частиц в конечном порошке остается примерно одинаковым. Размер кристаллитов, рассчитанный по данным рентгенограммы, составил 12 нм (в варианте синтеза с гидротермальной обработкой 18 нм), а степень кристалличности – 77% для порошка, полученного с применением помола, и 82% для порошка с применением гидротермальной обработки.

На рис. 3 представлены зависимости напряжения сдвига МРЖ на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ от скорости сдвига, полученные при различных значениях магнитной индукции при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 3 видно, что напряжение сдвига магнитореологической суспензии, изготовленной на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, достигает $\sim 3400\text{ Па}$ при магнитном поле с индукцией 625 мТл. При этом МРЖ на основе порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного с применением гидротермальной обработки показала в аналогичных условиях измерения напряжение сдвига $\sim 3500\text{ Па}$ [2], что находится в пределах относительной погрешности измерений. Близкое значение напряжения сдвига ($\sim 3600\text{ Па}$) получено также для МРЖ на основе алюмоферрита бария $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ [3].

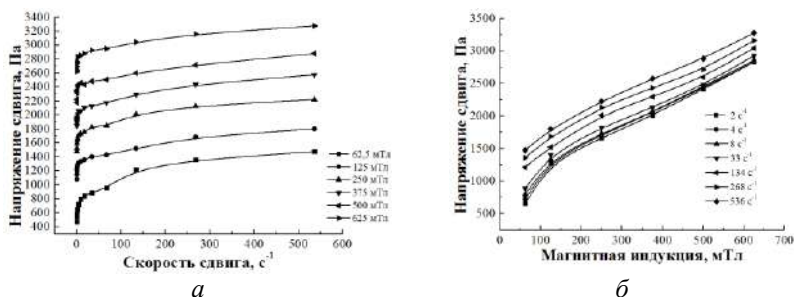


Рис. 3. *а* – зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 мас.% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, от скорости сдвига; *б* – зависимость напряжения сдвига МРЖ на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ от индукции магнитного поля при 20 °С

Примененные модификации синтеза феррита бария (применение гидротермальной обработки или высокоэнергетический помол) не повлияли на величину напряжения сдвига МРЖ. При этом вариант синтеза с применением помола вместо гидротермальной обработки выглядит предпочтительным с точки зрения времени, трудоемкости и производительности.

Выводы. Высокое значение напряжения сдвига (~ 3400 Па) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (625 мТл) позволяет считать полученный с применением гидротермального метода гексаферрит бария перспективным материалом для использования в качестве функционального наполнителя жидкотекучих магнитных материалов.

Литература

1. Liu X. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite / X. Liu [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Vol. 195, Iss. 2. – P. 452–459.
2. Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Радкевич Л. В., Усен-

ко А. Е., Паньков В. В. Гексаферрит бария как функциональный наполнитель для магнитореологических жидкостей // Приборостроение–2024: материалы 17-й Междунар. научно-техн. конф. 26–29 ноября 2024 года, Минск, Республика Беларусь / редкол.: А. И. Свистун (пред.), О. К. Гусев, Р. И. Воробей [и др.]. – Минск: Интегралполиграф, 2024. – 434 с. – С. 209–210.

З. Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Голодок Р. П., Усенко А. Е., Паньков В. В. Золь-гель синтез, структура и магнитные свойства алюмоферрита бария для магнитореологических материалов // Изв. НАНБ. Серия химических наук. – 2024. – № 4. – С. 271–280.

МЕТОД СОРТИРОВКИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ КОЛЬЦЕВОГО ЛАЗЕРНОГО ПОЛЯ

**А. А. Рыжевич^{1,2}, И. В. Балыкин¹,
Т. А. Железнякова², Н. С. Казак¹**

¹Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, tol@dragon.bas-net.by

²Белорусский государственный университет, г. Минск

Предложен метод сортировки малых частиц лазерным полем с кольцевым распределением интенсивности в поперечном сечении. Плавно уменьшая диаметр кольцевого поля по определённом закону, можно произвести в суспензии захват световым кольцом прозрачных для излучения и однородных по материалу сферических частиц диаметром, большим заданной величины, собрать их вблизи оси кольцевого поля и обеспечить тем самым отбор частиц по размерам.

В [1] показана возможность сортировки прозрачных для излучения однородных частиц в жидкости по размерам с помощью динамического градиентного светового поля, имеющего в поперечном сечении распределение интенсивности в виде перемещающихся в поперечной плоскости с заданной скоростью периодических интерференционных полос. В [2] показана возможность, и некоторые особенности перемещения частиц кольцевым световым полем переменного диаметра, полученным из бесселева светового пучка (БСП) с плавно перестраиваемым углом конусности. Для изменения угла конусности БСП использовалась оптическая схема с аксиконом между двух положительных сферических линз, образующих телескоп [3]. В настоящей работе исследуется возможность сортировки малых частиц по размерам

с помощью сужающегося со временем по определенному закону светового кольца.

Световое кольцо, перестраиваемое по диаметру, формируется схемой из [2], изображенной на рис. 1.

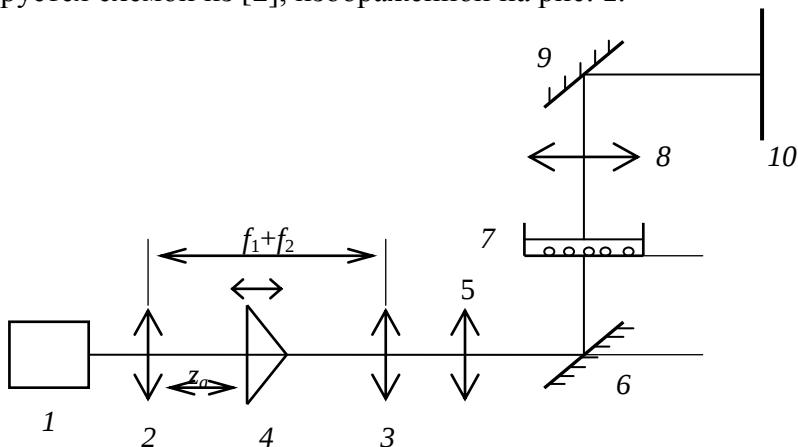


Рис. 1. Схема манипуляции микрочастицами с использованием однокольцевого поля с перестраиваемым радиусом кольца (1 – лазер, 2, 3 – линзы, составляющие телескоп, 4 – аксикон, 5 – линза, формирующая световое кольцо в плоскости кюветы, 6, 9 – зеркала, 7 – кювета, 8 – объектив для наблюдения за частицами, 10 – CCD-матрица) [3]

Угол конусности пучка, формируемого после линзы 3, в соответствии с [3] задается положением аксикона 4 внутри телескопа следующей формулой:

$$\tan \gamma_1 = \frac{z_a - f_1}{f_2} \tan \gamma_0,$$

где z_a – продольная координата аксикона (при этом значение $z_a = 0$ соответствует положению первой линзы, составляющей телескоп); f_1 , f_2 – фокусные расстояния линз, составляющих телескоп; γ_0 – угол конусности пучка, формируемого

аксиконом в отсутствие линз, в параксиальном приближении равен $\gamma_0 = \frac{n_a - 1}{2} \delta$, где n_a – показатель преломления материала аксикона, δ – угол при основании аксикона.

Радиальное распределение интенсивности в кольце в соответствии с [4] можно положить гауссовым, если кювета 7 находится в окрестности фокальной плоскости линзы 5:

$$I(r, z_a) = I_{\max}(z_a) \exp \left[-\frac{[r - r_c(z_a)]^2}{2w^2} \right], \quad (1)$$

где r_c – радиальная координата «середины» кольца, w – полуширина кольца по уровню $1/e^2$ по интенсивности, $I_{\max}$ – максимальная интенсивность в кольце, которая, как и его радиус, будет определяться через положение аксикона z_a . Из требования постоянства мощности светового пучка в независимости от z_a , определив мощность входного пучка как $P = 2\pi I_0 w_0^2$, где I_0 и w_0 – максимальная интенсивность и полуширина входного гауссова пучка, можно получить выражение для максимальной интенсивности в пучке:

$$I_{\max}(z_a) = I_0 \frac{w_0^2}{w^2} \frac{1}{\exp \left[-\frac{r_c^2}{2w^2} \right] + \sqrt{\pi} \frac{r_c}{\sqrt{2}w} \left[1 + F \left(\frac{r_c}{\sqrt{2}w} \right) \right]}, \quad (2)$$

где F – функция ошибок. Радиус светового кольца r_c , определяется выражением

$$r_c = f_3 \tan \gamma_1 = f_3 \frac{z_a - f_1}{f_2} \frac{n_a - 1}{2} \delta. \quad (3)$$

Полуширина гауссова пучка после линзы 5 равна

$$w = \frac{\lambda f_3}{\pi(f_2 / f_1 w_0)}, \quad (4)$$

где f_3 – фокусное расстояние линзы 5, формирующей световое кольцо в плоскости кюветы. Подставляя (2), (3), (4) в (1) можно получить картину интенсивности в плоскости кюветы, определяемую лишь заранее известными параметрами оптических элементов, шириной входного пучка и положением аксикона z_a .

В соответствии с [5] градиентная сила, действующая на частицу:

$$F_{grad} = (2/3)\alpha\pi R^3 \mathbf{grad}(I),$$

где R – радиус частицы, $\alpha = 3(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$, $m = n_p/n_m$, где n_p , n_m – показатели преломления частицы и среды соответственно. В соответствии с [1] стационарная скорость частицы в жидкости

$$v_{st} = F_{grad} / 6\pi R\eta,$$

где η – вязкость жидкости. Радиальная компонента градиента поля:

$$\frac{dI(r, z_a)}{dr} = -I_{\max} \frac{(r - r_c)}{w^2} \exp\left[-\frac{(r - r_c)^2}{2w^2}\right].$$

Отсюда положение с максимальным по модулю значением градиента $r_{opt} = r_c \pm w$. Предельная стационарная скорость при заданной полуширине и радиусе светового кольца:

$$v_{st} = I_0 \frac{\alpha R^2}{9\eta} \frac{w_0^2}{w^3 \sqrt{e}} \frac{1}{\exp\left[-\frac{r_c^2}{2w^2}\right] + \sqrt{\pi} \frac{r_c}{\sqrt{2w}} \left[1 + F\left(\frac{r_c}{\sqrt{2w}}\right)\right]}.$$

Скорость движения середины кольца, задаваемая r_c , должна быть меньше или равна стационарной скорости движения частицы v_{st} , т.е. $dr_c/dt \leq v_{st}$:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{dz_a}{dt} \frac{f_3}{f_2} \frac{n_a - 1}{2} \delta = v_a \frac{f_3}{f_2} \frac{n_a - 1}{2} \delta,$$

где v_a – линейная скорость движения аксикона. Обозначив

$$\frac{f_2}{f_3} \frac{2}{(n_a - 1)\delta} I_0 \frac{\alpha R^2}{9\eta} \frac{w_0^2}{w^3 \sqrt{e}} = C_1 \text{ и } \frac{f_3}{f_2} \frac{n_a - 1}{2\sqrt{2w}} \delta = C_2$$

получаем

$$r_c = (z_a - f_1) \sqrt{2w} C_2,$$

$$v_a = \frac{C_1}{\exp\left[-\frac{r_c^2}{2w^2}\right] + \sqrt{\pi} \frac{r_c}{\sqrt{2w}} \left[1 + F\left(\frac{r_c}{\sqrt{2w}}\right)\right]},$$

откуда

$$t(z_a) = \sqrt{\pi} \frac{2C_2^2 z_a^2 + F(C_2 z_a)}{2C_1 C_2}.$$

Рассчитанная зависимость координаты аксикона z_a от времени $t(z_a)$ при оптимальном перемещении частиц, позволяет осуществлять сортировку частиц по размеру

в суспензии, смещая все частицы с радиусом, большим R к центру кюветы, откуда их можно точно изъять для последующей селекции по размерам.

Работа выполнена в рамках задания 1.1 «Разработка методов и устройств диагностики материалов, процессов и изделий в оптическом и терагерцовом диапазонах спектра и их применение для оптической связи, микроскопии и определения характеристик различных объектов» (№ государственной регистрации 20210300) ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (2021–2025 гг.).

Литература

1. Рубинов А. Н., Катаркевич В. М., Эфендиев Т. Ш. Сортировка микрочастиц градиентным полем // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, №. 5. – С. 663–666.
2. Ryzhevich A. A. Application of ring laser fields for microstructures creation / A. A. Ryzhevich, N. S. Kazak, S. V. Solonevich, M. K. Al-Muhanna, S. H. Al-Khowaiter, T. S. M. Al-Saud // NPCS. – 2011. – Vol. 14, No. 3. – P. 236–240.
3. Vaičaitis V., Paulikas Š. Formation of Bessel beams with continuously variable cone angle// Optical and Quantum Electronics. 2003. – Vol. 35, No.11. – P. 1065–1071.
4. Bélanger P.-A., Rioux M. Ring pattern of a lens–axicon doublet illuminated by a Gaussian beam // Appl. Opt. – 1978. – Vol. 17, No. 7. – P. 1080–1088.
5. Афанасьев А. А. Модуляция концентрации частиц в интерференционном поле лазерного излучения / А. А. Афанасьев, В. М. Катаркевич, А. Н. Рубинов, Т. Ш. Эфендиев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, №. 5. – С. 675–679.

ЯЧЕЙКА СПИНОВОЙ ПАМЯТИ НА ЭФФЕКТЕ ТУННЕЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

**Т. Н. Сидорова, Д. А. Подрябинкин,
А. И. Костров, А. Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Магниторезистивная энергонезависимая оперативная память является перспективной технологией, обладающей всеми необходимыми преимуществами для того, чтобы стать универсальной, и имеет ряд уникальных особенностей, открывающих широкие рыночные перспективы. К таким свойствам магниторезистивной памяти можно отнести: энергонезависимость, произвольный доступ, высокое число циклов перезаписи (более 10^{16}), радиационную стойкость, скорость чтения/записи соизмерима с оперативными запоминающими устройствами (порядка 10^8 с^{-1}), время хранения данных – более 10 лет, низкие плотности токов переключения [1].

Существует несколько различных конструкций магниторезистивной памяти, которые можно условно разделить на три поколения. Они различаются внутренней структурой и организацией режима записи: переключение магнитным полем, переключение спин-поляризованным током, температурно-индуцированное переключение. Каждое решение характеризуется своими недостатками и преимуществами, но основным критерием является возможность серийного производства, так как магниторезистивная память обладает всеми характеристиками для того, чтобы заменить существующие на рынке типы полупроводниковой памяти (статическая, динамическая, flash). В настоящее время активно ведутся

работы по моделированию и проектированию магниторезистивной памяти третьего поколения на основе структур ферромагнетик/диэлектрик/полупроводник, которые являются наиболее перспективными для производства [2].

В основе магниторезистивной памяти лежит наноструктура, содержащая магнитный туннельный переход, которая состоит из диэлектрического слоя оксида алюминия (AlOx) или магнезия (MgO) толщиной 1–3 нм, помещенного между двумя ферромагнитными слоями. Каждый из ферромагнитных слоев имеет свое направление намагниченности. Верхний магнитный слой является магнитомягким. Его направление намагниченности может меняться. Магнитный слой основания является магнитотвердым, его направление намагниченности заблокировано и не изменяется. При приложении потенциала к магнитному туннельному переходу в нем возникает ток, который состоит из двух спиновых компонент. В отсутствие рассеяния по спине смешивание их не происходит [3].

При проектировании магниторезистивной памяти, пригодной для серийного производства, возникает проблема, связанная с высокой чувствительностью к случайному перемagnetиванию ячеек. Для улучшения параметров ячейки памяти предложена многослойная структура, в которую введены дополнительные материалы (в частности, антиферромагнитный слой), уменьшающие вероятность ложного перемagnetивания. Она интегрируется с КМОП структурой. В результате в такой ячейке памяти изменяется проводимость между двумя магнитными структурами ферромагнетик/диэлектрик/полупроводник. Такие ячейки имеют высокую плотность упаковки, невысокие плотности токов переключения (10^5 – 10^6 А/см²), которое осуществляется импульсами тока в шинах записи, возможность интеграции с планарным КМОП технологическим процессом. Переключение ячейки импульсами тока в шинах записи создает магнитное

поле на магнитном туннельном переходе эмиттера. Такой механизм предотвращает ошибочное переключение соседних ячеек памяти [4–7]. Использование полупроводников в магнитном туннельном переходе приводит к уменьшению тока импульса переключения на один/два порядка по сравнению с металлами.

Результаты моделирования позволили оценить отклонение ВАХ реальной структуры от идеализированной. Отклонение (область насыщения) ВАХ связано с омическим падением напряжения на последовательном сопротивлении полупроводника, моделируемого резистором. Из полученных ВАХ следует, что результаты численных расчетов удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным в диапазоне изменения напряжения от 0 до 1,5 В.

Получены результаты моделирования ВАХ в статическом режиме для различных значений толщины диэлектрика MgO и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Моделирование магнитного туннельного перехода проводилось для трех значений толщины туннельного диэлектрика: 0; 1,5; 2,5 нм. Нулевая толщина соответствует структуре ферромагнетик/полупроводник с барьером Шоттки. Для этого значения также характерна наибольшая величина плотности тока (порядка 10^6 А/м² при напряжении 1 В). С увеличением толщины диэлектрика до 2,5 нм плотность туннельного тока понижается и составляет 10^5 А/м² при напряжении 1 В.

Разработана конструкция ячейки памяти. Основным требованием, предъявляемым к процессу проектирования элементов памяти на эффекте туннельного магнитосопротивления, является совместимость с КМОП технологическим процессом, т. е. возможность интеграции формирования магнитного модуля в технологию. Также должна обеспечиваться возможность масштабирования ячейки памяти с уменьшением характеристических размеров технологии до 10–20 нм

при соответствии электрических характеристик и высокой степени интеграции.

Основу предложенной конструкции ячейки памяти на эффекте туннельного магнитосопротивления, показанной на рис. 1, составляют две интегрированные на кремниевой подложке гетероструктуры ферромагнетик/диэлектрик /полупроводник. Каждый магнитный туннельный переход содержит диэлектрический слой кристаллического оксида магния (MgO) толщиной 1–3 нм, помещенный между слоем ферромагнитного металла (CoFe) и полупроводником – кремнием. Наноразмерные ферромагнитные слои имеют ширину от 10 до 50 нм и отношение длины к ширине от 1:2 до 15:1.

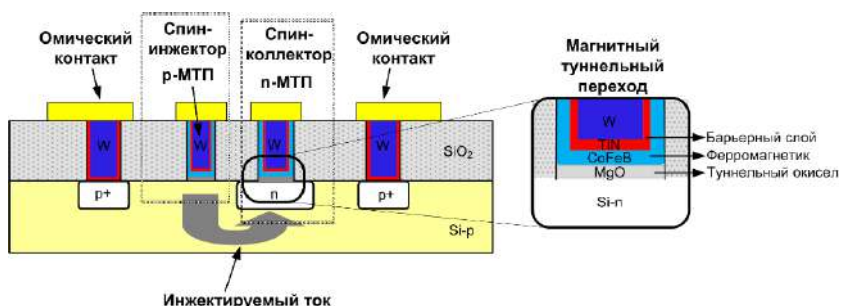


Рис. 1. Ячейка спиновой памяти на основе наноструктуры ферромагнетик/диэлектрик/полупроводник в интегральном исполнении

Один из ферромагнитных слоев может менять направление намагниченности на противоположное. Магнитный слой спин-коллектора (*n*-МТП), сформированного в кармане *n*-типа, является магнитомягким, или свободным. Направление его намагниченности может меняться в зависимости от прикладываемого магнитного поля, создаваемого током в расположенных над ним шинах записи (на рис. 1 шины записи не показаны). Магнитный слой спин-инжектора (*p*-МТП),

сформированного в подложке *p*-типа, является магнитотвердым, направление его намагниченности не изменяется. При приложении электрического напряжения между инжектором и коллектором в ячейке возникает ток, состоящий из двух спиновых компонент.

Данная конструкция должна обеспечивать высокие значения туннельного магнитосопротивления согласно механизму затухания электронных волн с различной симметрией в слое MgO, помещенном между ферромагнитными электродами. Использование кристаллического MgO обосновывается наиболее оптимальными параметрами потенциального барьера, приводящими к максимальным значениям туннельного магнитосопротивления по сравнению с другими диэлектриками, однако качество оксида магния очень сильно зависит от метода осаждения. Наличие оксида SiO_x между кремнием и MgO может приводить к снижению спиновой поляризации электронов.

Литература

1. Karg S. F. Transition-metal-oxide-based resistance-change memories / S. F. Karg [et al.] // IBM Journal of Research and Development. – 2008. – Vol. 52, No. 4.5. – P. 481–492.
2. Lee K. Development of Embedded STT-MRAM for Mobile System-on-Chips / K. Lee, S. H. Kang // IEEE Transactions on Magnetics. – 2011. – Vol. 47, No. 1. – P. 131–136.
3. Moodera J. S. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions / J. S. Moodera [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 74, No. 16. – P. 3273–3276.
4. Miyazaki T. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction / T. Miyazaki, N. Tezuka // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. Vol. 139, No. 33. – P. L231–L234.

5. Костров А. И. Электрическая модель ячейки памяти на эффекте туннельного магнитосопротивления / А. И. Костров, В. Р. Сتمпицкий, Т. Н. Родина [и др.] // Доклады БГУ-ИР. – 2010. – № 2. – С. 23–29.

6. Костров А. И. Динамическая модель ячейки памяти на эффекте туннельного магнитосопротивления / А. И. Костров [и др.] // Микроэлектроника. – 2011. – Т. 40, № 2. – С. 1–8.

7. Костров А. И. Макромодель ячейки памяти с магнитным туннельным переходом / А. И. Костров // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 2. – С. 7–11.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

**В. В. Сидский¹, А. В. Семченко¹, О. И. Тюленкова¹,
В. В. Малютина-Бронская², Г. Ю. Айвазян³**

¹Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины, г. Гомель, Беларусь, sidsky@gsu.by

²Государственное научно-производственное объединение
ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
г. Минск, Беларусь

³Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван

Плётки ZnO представляют собой перспективный материал для использования в солнечных элементах, фотовольтаических и электрохромных устройствах, светодиодах и плоских дисплеях. Они являются потенциальной альтернативой оксиду индия, легированному оловом (ITO), благодаря высокой прозрачности (более 92% в видимой области спектра) и экологической безопасности. Однако удельное сопротивление ZnO ($\rho = 3,8 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{см}$) всё ещё уступает аналогичному параметру ITO ($\rho = 3,7 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{см}$), что требует совершенствования методов синтеза функциональных слоёв.

Золь-гель метод отличается простотой, экономичностью и экологичностью по сравнению с вакуумными или плазменными методами, обеспечивая гибкость при получении тонкоплёночных структур с заданными свойствами. Он позволяет легировать ZnO различными элементами для модификации оптических и электрофизических характеристик. Например, прозрачные слои солнечных элементов CIGS

часто состоят из $i\text{-ZnO}$ и легированного ZnO , обычно осаждаемых магнетронным распылением, однако золь-гель метод даёт возможность заменить вакуумные технологии более доступным способом.

Особый интерес представляет структура ZnO/ZnO:Al/SiO_2 , полученная золь-гель методом. Её синтез и исследование свойств актуальны на фоне интенсивных разработок в области солнечной энергетики. Несмотря на широкое использование кремния в солнечных элементах, он имеет ограничения по эффективности (максимум $\sim 30\%$), в том числе из-за высокой отражательной способности. Поверхностно модифицированный чёрный кремний ($b\text{-Si}$) с игольчатой наноструктурой снижает отражение до 5% и менее, за счёт формирования эффективной среды с градиентом показателя преломления, что минимизирует отражение Френеля [1–2].

Плёнки ZnO были синтезированы золь-гель методом [3], отличающимся простотой и экологичностью. Одним из ключевых факторов при формировании плёнок является высокая адгезия к подложке и контроль параметров коллоидного раствора. Температура золя не должна превышать 70°C , так как её повышение ускоряет поликонденсацию и изменяет структуру образующихся полимеров.

Состав золя подбирался экспериментально на основе теоретических расчётов, с учётом влияния условий приготовления на толщину и однородность покрытий ZnO . Методика подходит и для получения легированных $\text{ZnO(TiO}_2\text{)}$ -содержащих плёнок. Состав получали растворением исходных солей (ацетата цинка или изопропанолата титана) в изопропанол, с последующим ультразвуковым и механическим перемешиванием, а затем выдерживали при $(22\pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2–3 суток.

Созревание золя – обязательный этап: свежеприготовленные растворы не дают осадка при нанесении и становятся пригодными к использованию только после выдержки. Срок

созревания сокращается при добавлении кислот-катализаторов, таких как моноэтаноламин, который обеспечил стабильность золя в течение месяца при созревании за двое суток.

Плѐнки наносились методом центрифугирования: фильтрация золя, фиксация подложки на вакуумном столике, вращение до 2000 об/мин, дозированное нанесение раствора, остановка и последующая термообработка. После каждого нанесения проводили пошаговый нагрев до 350°C, с выдержками по 10 минут, а затем прокаливали до 550°C с тем же температурным шагом для получения заданной толщины покрытия на подложках из b-Si.

На рис. 1 представлены ВАХ и ВФХ структур b-Si : ZnO. ВФХ структур SiO₂ : ZnO – кривые, характерные для высокочастотных ВФХ классических МДП-структур, с рядом особенностей: емкость обогащения зависит от частоты тестового сигнала; на всех зависимостях в области модуляции емкости наблюдается особенность в виде максимума, величина этого максимума зависит от частоты тестового сигнала.

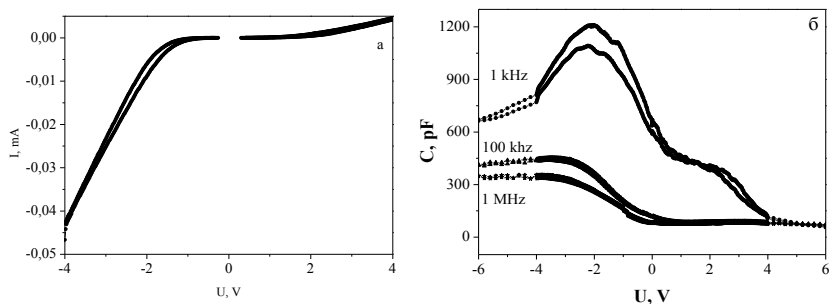


Рис. 1. ВАХ (а) и ВФХ (б) структур b-Si : ZnO, полученных с использованием нитрата цинка (образец № 2)

Изменение частоты тестирующего сигнала приводит к смещению ВФХ, что может быть вызвано влиянием образо-

вания на границе раздела ZnO/Si высокоомного слоя, обусловленного избыточной концентрацией цинка. На рис. 2, а и 2, б представлены ВФХ и ВАХ ZnO/Si, измеренные при частоте тестового сигнала $f = 1 \text{ МГц}$.

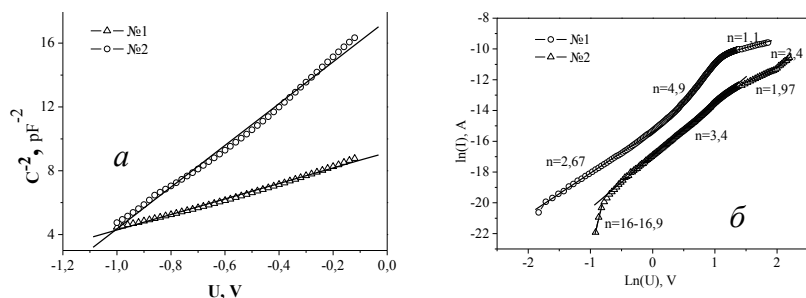


Рис. 2. ВФХ (а) и ВАХ (б) ZnO/Si, измеренные при частоте тестового сигнала $f = 1 \text{ МГц}$

Значительный вклад в электропроводность вносит поверхностная и межзеренная электропроводность, а также дефектность кристаллической решетки. Поэтому электропроводность оксидов металлов является структурно-чувствительным свойством. Все это приводит к размытию уровня прилипания (если он один) или к наличию различных групп уровней прилипания с размытым спектром по энергии. Поэтому проявление этого максимума в области обеднения мы связываем с наличием совокупности глубоких центров. Из ВАХ, представленных в логарифмических координатах (рис. 2), следует, что как прямые, так и обратные ветви имеют линейные участки; при этом наблюдается зависимость $I \sim U^n$, где n меняется в достаточно широких пределах, такое поведение может быть объяснено теорией ТОПЗ (токами, ограниченными пространственным зарядом) при наличии уровней прилипания.

Разработана методика получения плёнок ZnO с использованием золь-гель технологии. Установлено, что предло-

женный подход обеспечивает необходимую однородность и адгезию функциональных слоёв при снижении температуры и упрощении процесса синтеза. С использованием моноэтаноламина достигнута стабильность золь и сокращено время его созревания. Полученные структуры ZnO/Si и b-Si : ZnO демонстрируют характеристики, типичные для МДП-структур, с особенностями, обусловленными поверхностными состояниями и межзеренной проводимостью. Выявлены частотно-зависимые особенности вольт-фарадных характеристик, указывающие на наличие глубоких уровней прилипания. Представленные результаты подтверждают перспективность золь-гель метода как альтернативы вакуумным технологиям для создания прозрачных электродов и покрытий в солнечных элементах и оптоэлектронных приборах.

Литература

1. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering / B. Szyszka, X. Jiang, R. J. Hong [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 442. – P. 179–183.
2. Lv J., Yu Y., Li J., Gao Y. Review Application of Nanostructured Black Silicon // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018. – Vol. 13. – P. 1–10.
3. Structural properties of ZnO:Al films prepared by sol-gel method / E. P. Zaretskaya, V. F. Gremenok, A. V. Semchenko [et al.] // *Phys. Solid State*. – 2015. – Vol. 49. – No. 10.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК К ДЕФОРМАЦИЯМ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СЕНСОРОВ ДЕФОРМАЦИИ

О. И. Соболева, О. И. Ильин, М. В. Ильина

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

В последние годы, в связи с быстрым развитием передовых технологий, таких как Интернет вещей (IoT) и искусственный интеллект, носимые электронные устройства привлекают большое внимание благодаря их широкому применению в биомедицине, мониторинге окружающей среды, сборе энергии и других областях [1, 2]. Одним из типов разрабатываемых устройств в данной сфере являются датчики деформации, позволяющие детектировать малейшие деформации и преобразовывать их в электрический сигнал. Среди всех вариантов реализации таких датчиков наиболее перспективными выделяют трибоэлектрические и пьезоэлектрические датчики, обладающие высокой эффективностью. Однако пьезоэлектрические датчики способны работать в большем диапазоне частот по сравнению с трибоэлектрическими. Помимо активной разработки конструкций датчиков, все еще идут исследования функциональных материалов для них. Легированные азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ), помимо их высоких электромеханических характеристик, также обладают значительными пьезоэлектрическими свойствами [3, 4]. Совокупность высокого пьезоэлектрического модуля (до 200 пм/В), гибкости и модуля Юнга до 1 ТПа показывает перспективность применения N-УНТ в качестве функционального материала для разработки датчиков

деформации на их основе. Уже проведено множество исследований свойств N-УНТ и их выходных параметров. При этом для возможности более качественного сравнения функциональных материалов между собой необходимо определить еще некоторые параметры N-УНТ. Таким является чувствительность к деформациям, которая в некоторой степени отражает эффективность преобразования механической энергии в электрическую.

Целью данной работы является исследование чувствительности легированных азотом углеродных нанотрубок к деформациям для разработки на их основе датчика деформации.

Исследования чувствительности к деформациям проводились на массиве N-УНТ, выращенных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках аммиака и ацетилена. Рост N-УНТ осуществлялся при температуре в камере 600 °С и мощности плазмы 40 Вт. В процессе роста потоки аммиака и ацетилена составили 210 и 70 sccm. В качестве нижнего электрода к N-УНТ выступал проводящий слой молибдена толщиной 100 нм, поверх которого был сформирован каталитический слой никеля толщиной 15 нм.

Геометрические размеры массива определяли по изображениям растровой электронной микроскопии (РЭМ). Средний диаметр массива N-УНТ составил $66,8 \pm 21,1$ нм, а средняя длина – $2,13 \pm 0,13$ мкм. РЭМ изображение массива N-УНТ экспериментального образца представлено на рис. 1. Пьезоэлектрические свойства массива N-УНТ характеризовали с применением силовой микроскопии пьезоотклика атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве АСМ зонда применяли кантилевер марки NSG10 с проводящим покрытием TiN. Величина пьезоэлектрического модуля определялась как отношение изменения отклонения АСМ зонда при деформации N-УНТ к изменению приложенного напряжения с учетом коэффициента преобразования k , который в данном

исследовании составил 123,5 пм/нА. Рассчитанное значение пьезоэлектрического модуля d_{33} составило $91,6 \pm 12,9$ пм/В.

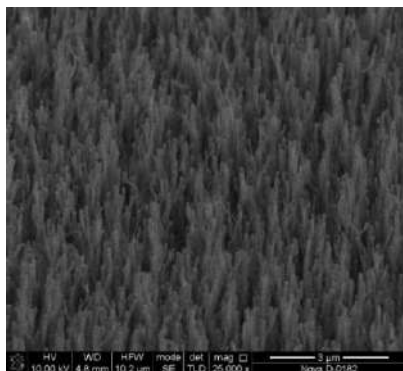


Рис. 1. РЭМ изображение массива N-УНТ экспериментального образца

Для проведения оценки величины чувствительности N-УНТ к деформациям предварительно было проведено измерение величины тока, генерируемого при деформации N-УНТ под действием внешней силы заданной величины, с применением силовой спектроскопии АСМ. После сканирования в полуконтактном режиме АСМ зонд подводился в контакт к вершине N-УНТ и давил на нее с заданной силой. Величина генерируемого тока детектировалась встроенным осциллографом микроскопа. Зависимость величины генерируемого тока от приложенной силы представлена на рис. 2.

Величина чувствительности к деформациям оценивалась как отношение величины формируемого при деформации N-УНТ поверхностного потенциала к величине приложенной внешней силы:

$$K = \frac{U_n}{F},$$

где U_n – величина поверхностного потенциала, формируемая при деформации N-УНТ, рассчитываемая как $U_n = I \cdot R_c$, I – ток, генерируемый при деформации N-УНТ (рис. 2), R_c – сопротивление измерительной системы, равное 10 МОм.

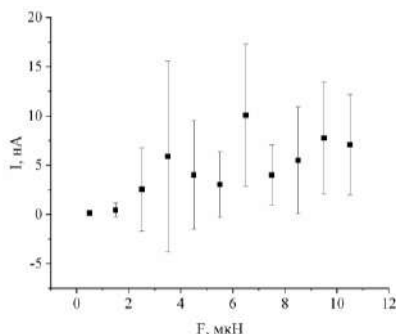


Рис. 2. Величина тока, генерируемого при деформации N-УНТ, от приложенной внешней силы

Таким образом, при приложенной силе 0,5 мкН чувствительность к деформации составляет $2,8 \cdot 10^6$ мВ/Н, при приложенной силе 10,5 мкН – $6,7 \cdot 10^6$ мВ/Н. Полученные значения значительно превышают чувствительность разрабатываемых устройств, таких как датчик деформации на основе композитной пленки PVDF/Gr (350 мВ/Н) [5], пьезоэлектрический сенсор на основе гибридного нанокompозита PVDF-МУНТ-Cloisite 30 В ($8,25 - 10,9$ мВ/Н) [6], а также сенсор на основе PVDF/BaTiO₃ ($12,83 \cdot 10^3$ мВ/Н) [1, 7]. Полученные результаты могут быть использованы для разработки пьезоэлектрических датчиков деформации и устройств носимой электроники.

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия инновациям, договор № 20ГУЭС18/91357.

Литература

1. Chen Y., Zhang X., Lu C. Flexible piezoelectric materials and strain sensors for wearable electronics and artificial intelligence applications // Chem. Sci. Royal Society of

Chemistry. – 2024. – Vol. 15, No. 40. – P. 16436–16466.

2. Recent progress in flexible micro-pressure sensors for wearable health monitoring / J. Hu [et al.] // *Nanoscale Adv.* Royal Society of Chemistry. – 2023. – Vol. 5, No.12. – P. 3131–3145.

3. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9, No. 18. – P. 6014–6021.

4. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes / M. Il'ina [et al.] // *Carbon.* – N. Y. Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 190. – P. 348–358.

5. Design and fabrication of curved sensor based on polyvinylidene fluoride/graphene composite film with a self-assembling mechanism for monitoring of human body parts movement / S. Subburaj [et al.] // *Sensors Actuators A Phys.* Elsevier. – 2023. – Vol. 356. – P. 114360.

6. Hosseini S. M., Yousefi A. A. Piezoelectric sensor based on electrospun PVDF-MWCNT-Cloisite 30B hybrid nanocomposites // *Org. Electron. North-Holland.* – 2017. – Vol. 50. – P. 121–129.

7. A novel concept of hierarchical porous structural design on enhancing output performance of piezoelectric nanogenerator / Jiang H. [et al.] // *Nano Energy.* Elsevier. – 2022. – Vol. 104. – P. 107921.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ТРАННУЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

О. Б. Томилин, Л. В. Фомина

Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева,
г. Саранск, Россия

Введение. Функционализация фуллерена, изменяющая состояние сопряженной системы p -электронов, создает классы соединений с уникальными свойствами. В частности, это относится к семейству «изумрудно-зеленых» фуллеренов [1], которые способны накапливать световую энергию, образуя относительно устойчивые возбужденные состояния [2, 3]. Указанное свойство предполагает возможность использования таких соединений в качестве фотосенсибилизаторов.

«Изумрудно-зелеными» фуллеренами называются фуллерены, в которых сопряженная система p -электронов фрагментируется аддендами органической или неорганической природы в углеродном каркасе, выделяя в экваториальной части молекул сопряженный 18-членный атомный углеродный цикл (*all-транс*-[18]аннулен), в котором все С–С связи находятся в *транс*-конфигурации по отношению друг к другу. Следует отметить, что тип сопряжения, реализующийся в молекулах *all-транс*-[18]аннуленов отличается от классического π -электронного сопряжения ориентацией базисных p -орбиталей по отношению к углеродному остову. Подобный тип сопряжения, названный *in-plane* электронным сопряжением, был впервые описан фон Шлейером [2] при изучении ароматичности 3,5-дидегидрофенильного катиона.

В [3] было показано, что в возбужденном состоянии в траннуленовом цикле «изумрудно-зеленых» фуллеренов суммарный электронный заряд удовлетворяет правилу ароматичности Хюккеля « $4N + 2$ », в отличие от основного состояния. «Ароматизация» возбужденного состояния «изумрудно-зеленых» фуллеренов является причиной их относительной стабилизации.

Фуллерен можно рассматривать, как закрытую углеродную нанотрубку единичной протяженности. Поэтому естественно предположить, что *all-транс*-[18]аннуленовые фрагменты могут располагаться не только на сферической поверхности фуллерена, но и на цилиндрической поверхности нанотрубки, что расширяет класс возможных фотосенсибилизаторов. Исследование электронных свойств цилиндрических сопряженных систем с траннуленовыми фрагментами ранее не проводилось и, таким образом, является актуальной задачей.

Объекты и методы исследования. Объектами настоящего исследования являются ультракороткая открытая углеродная нанотрубка (УНТ) $C_{90}H_{18}$ структурного типа «zig-zag» с индексами хиральности (9,0) и её галогенопроизводные общей формулы $C_{90}H_{18}Hal_{12}$, где Hal = F, Cl, Br, I. Насыщение «оборванных» связей на концах нанотрубок осуществлялось путем присоединения атомов водорода. Хиральность нанотрубки $C_{90}H_{18}$, а также количество и расположение атомов галогенов на её поверхности определялись таким образом, чтобы обеспечить выделение в углеродном каркасе нанотрубки *all-транс*-[18]аннуленового цикла. Геометрическая структура изученных нанотрубок приведена на рис.1. *All-транс*-[18]аннуленовый цикл в углеродном каркасе нанотрубки показан синим цветом.

Для расчета пространственной и электронной структуры нанотрубок $C_{90}H_{18}Hal_{12}$, где Hal = F, Cl, Br, I использовался метод DFT/B3LYP в базисе 6-31G(d). Характеристики

синглет-синглетных переходов изучаемых систем определялись методом TDDFT/B3LYP/3-21G с использованием приближения Тамма-Данкова (TDA) [4].

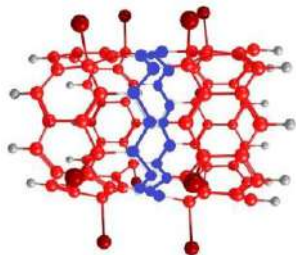


Рис. 1. Пространственная структура траннуленовой нанотрубки $C_{90}H_{18}Hal_{12}$

Обсуждение результатов. Проведенные расчеты нанотрубок $C_{90}H_{18}Hal_{12}$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) показали, что межатомные расстояния в *all-транс*-[18]аннуленовых циклах всех рассмотренных молекулярных систем достаточно выровненные. Величина альтернирования длин связей ΔR незначительна. Наибольшее значение $\Delta R = 0,008 \text{ \AA}$ наблюдается в случае фторированной нанотрубки. С уменьшением электроотрицательности адденда в ряду F, Cl, Br, I величина альтернирования ΔR уменьшается, достигая почти нулевого значения в йодированной нанотрубке. Выровненность связей является структурным признаком наличия сопряжения p - электронов в рассмотренных нанотрубках.

Наличие сопряжения находит отражение в структурах нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) нанотрубок $C_{90}H_{18}Hal_{12}$. На рис. 2 приведены графические изображения НВМО «чистой» УНТ $C_{90}H_{18}$ и её галогенированной производной $C_{90}H_{18}F_{12}$.

Как видно из рис. 2, максимальное значение электронной плотности в НВМО галогенированных нанотрубок наблюдается преимущественно на атомах *all-транс*-[18]аннуленового цикла. В структуре НВМО нанотрубки $C_{90}H_{18}$ электронная плотность в основном локализована на концах нанотрубки.

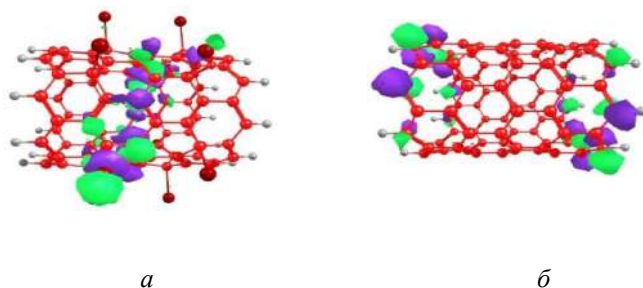


Рис. 2 Графические изображения НВМО нанотрубок $C_{90}H_{18}F_{12}$ (а) и $C_{90}H_{18}$ (б)

Имеющиеся литературные данные, касающиеся исследования изумрудно-зеленых фуллеренов [1–3] позволяют предположить, что нанотрубки, содержащие *all-транс-18*]аннуленовые фрагменты способны поглощать излучение в длинноволновом диапазоне видимого света ($\lambda > 700$ нм). С целью проверки выдвинутой гипотезы в настоящей работе были проведены расчеты 35 низших однократно возбужденных синглетных состояний молекул $C_{90}H_{18}Hal_{12}$ ($Hal = F, Cl, Br, I$), а также энергий и вероятностей вертикальных синглет-синглетных переходов $S_0 \rightarrow S_1$, соответствующих этим состояниям. Расчеты показали, что поглощение света генерирует в траннуленовых нанотрубках электронные переходы различной интенсивности. При анализе полученных данных учитывались только наиболее интенсивные переходы, для которых сила осциллятора $f > 0,03$. Характеристики электронных переходов рассмотренных нанотрубок в диапазоне длин волн 550–1200 нм представлены в таблице и на рис. 3.

Как видно из рис. 3 и таблицы, электронные спектры всех рассмотренных нанотрубок $C_{90}H_{18}Hal_{12}$ ($Hal = F, Cl, Br, I$), также как и спектр «чистой» нанотрубки $C_{90}H_{18}$ содержат интенсивные полосы поглощения в ближней ИК-области в диапазоне длин волн 938–1374 нм. Галогенированные

нанотрубки, благодаря наличию хромофорного *all-транс*-[18]аннуленового фрагмента, способны также поглощать излучение в видимом диапазоне.

Из табличных данных видно, что уменьшение электроотрицательности аддендов (Hal) приводит к сдвигу полос поглощения в электронных спектрах нанотрубок $C_{90}H_{18}Hal_{12}$ (Hal = F, Cl, Br, I) в красную область электромагнитного спектра.

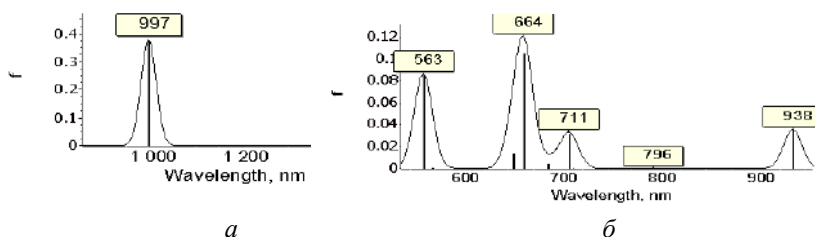


Рис. 3. TDDFT электронный спектр поглощения нанотрубок $C_{90}H_{18}$ (а) и $C_{90}H_{18}F_{12}$ (б)

Таблица

Характеристики наиболее интенсивных электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ траннуленовых нанотрубок

Тип нанотрубки	Длина волны излучения λ , генерирующего электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$, нм
$C_{90}H_{18}F_{12}$	563, 664, 711, 938
$C_{90}H_{18}Cl_{12}$	650, 715, 785, 1076
$C_{90}H_{18}Br_{12}$	692, 782, 839, 1135
$C_{90}H_{18}I_{12}$	775, 819, 861, 1374

Анализ заселенностей орбиталей по Лёвдину показал, что суммарные эффективные заряды на атомах *all-транс*-[18]аннуленовых циклов как в основных, так и в возбужден-

ных состояниях нанотрубок $C_{90}H_{18}X_{12}$ ($X = F, Cl, Br, I$), изменяются в интервале от $-0,097$ а. е. до $0,266$ а. е., т. е. близки к нулю. Таким образом, в углеродных каркасах рассмотренных молекул реализуется 18-электронная сопряженная система *all-транс*-[18]аннуленового цикла C_{18}^0 , которая по количеству p -электронов удовлетворяет правилу ароматичности Хюккеля « $4N + 2$ ».

Резюмируя вышеизложенное можно сделать вывод, что цилиндрические траннулены, также как и сферические аналоги способны накапливать или поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне. При этом в образующихся возбужденных состояниях распределение электронной плотности соответствует правилу ароматичности Хюккеля, что обуславливает метастабильный характер фотовозбужденных состояний.

Литература

1. Troshin P. A. Trannulenes: a new class of photoactive materials for organic photovoltaic devices / P. A. Troshin, R. Koepe, D. K. Susarova [et al.]. // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19. – No. 41. – P. 7738–7744.
2. Schleyer, P. v. R. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev, J. Chandrasekhar, E. Kraka // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – No.116 (22). – P. 101291–10134.
3. Fomina L. V., Tomilin O. B. Stabilization of excited states of fullerenes // J. Indian Chem. Soc. – 2023. – V. 100 – No. 12. – P.101109.
4. Firefly: программный пакет для ab initio квантово-химических расчётов : разработчик Alex A. Granovsky, «Firefly Project». – М., 2015.

**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И СПОСОБОВ
КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВ
ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ**

**Т. М. Ульянова¹, А. А. Шевченко², П. А. Витязь³,
Л. В. Овсеенко¹, А. Р. Лученок⁴**

¹ГНУ «Институт общей и неорганической
химии НАН Беларуси, г. Минск

²Беларусский государственный аграрный
технический университет, г. Минск

³Президиум НАН Беларуси, г. Минск

⁴ГНПО «Порошковой металлургии», г. Минск

Введение. В настоящее время широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, техники и медицины находят керамические материалы на основе оксидов циркония и алюминия, благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, высокой химической и термической стабильности и коммерческой доступности. Микроструктура и физико-механические свойства алюмоциркониевой керамики могут быть существенно улучшены использованием субмикронных или наноразмерных частиц порошков оксидов, либо распределением их в матрице из микронных частиц промышленных порошков. Кроме того, эксплуатационные характеристики керамики можно повысить применением специальных режимов прессования и термообработки заготовок, в частности использования импульсного прессования заготовок с последующим отжигом [1]. Импульсное прессование порошков оксидов металлов было выбрано потому, что для него характерно кратковременное

приложение высокого давления. Это позволяет достичь высокой степени уплотнения порошка, что важно при работе с оксидами металлов, которые обладают высокой хрупкостью и трудно поддаются традиционным методам формования [1].

Исследованию влияния размеров и распределения частиц тугоплавких оксидов и технологии импульсного прессования образцов керамики на основе оксидов алюминия и циркония на её физико-механические характеристики посвящена настоящая работа.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных веществ были выбраны два типа материалов: промышленные микронные порошки Al_2O_3 марки М1, диоксида циркония (ZrO_2 чда), частично стабилизированного диоксида циркония с 5 мас.% оксида иттрия (ЧСЦ марки ЦРОИ-5) и оксида иттрия (Y_2O_3 , квалификации чда). Исходные порошки и композицию из них получали смешиванием в заданных соотношениях веществ в спиртовой среде в планетарной шаровой мельнице САНД.

Вторым типом материалов служили наноструктурные порошки, синтезированные темплатным методом: Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2 + 5 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (ЧСЦ) и композиция состава: 20% Al_2O_3 –80% (ZrO_2 5 мас.% Y_2O_3) [2]. Полученные порошки обладали высокой пористостью (80–90%), развитой удельной поверхностью (50–150 $\text{м}^2/\text{г}$), высокой реакционной активностью, они (в сухую легко) измельчались в тонкий порошок, обладающий наноструктурой. Полученные порошки указанных составов представляли собой частицы размером 0,5–1,0 мкм, которые состояли из нанозерен оксида циркония размером 9–10 нм у тетрагональной фазы и 19–21 нм – у его моноклинной фазы. Величина кристаллитов γ - и θ - Al_2O_3 составляла 4–6 нм, а кристаллиты α -корунда равнялись 45–50 нм (рис. 1). Формование заготовок выполняли, как методом традиционного статического прессования при $P = 0,6$ ГПа, так и импульсным методом. С этой целью

порошки рассевали по фракциям и предварительно формовали заготовки образцов статическим прессованием в виде дисков 25 и 35 мм, высотой 10–13 мм. Затем их упаковывали в металлическую фольгу и подвергали импульсному формованию взрывом по схеме бегущей (тангенциальной) волны, во время которого развивалось давление до 4,5 ГПа. В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит 6ЖВ, установившаяся скорость детонационной волны составляла 4000 м/с, а длительность импульса взрыва не превышала $(5-7) \cdot 10^{-6}$ с.

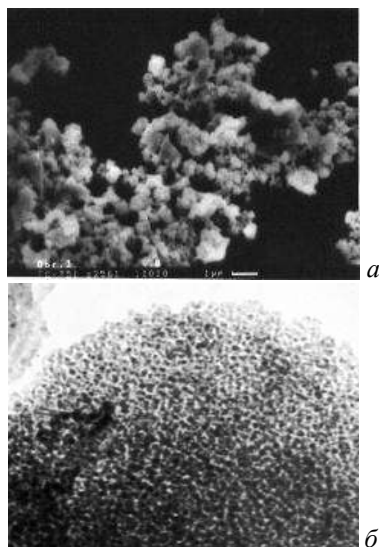


Рис. 1. Микроструктура порошков оксида алюминия:
a – промышленный порошок М1; *б* – нанопорошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Последующее спекание проводили на воздухе в интервале температур 1500–1700 °С. У полученных керамических образцов определяли кажущуюся плотность, открытую пористость, влагопоглощение, микротвердость, прочность при

сжатии и коэффициент вязкого разрушения K_{IC} стандартными методами. Микроструктуру порошков и керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) – JSM-35(JEOL) с увеличением 5000–15000 крат. Форму и размер частиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM) – JSM – 200A с увеличением 70000–100000 крат. Рентгенофазовый анализ образцов выполнялся на дифрактометре Advance D8, для расшифровки спектров использовалась база данных ICDD PDF-2, запись рентгенограмм проводилась в интервале углов 2θ от 5 до 110° (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Определение размеров кристаллитов выполняли по физическому уширению контуров рефлексов исследуемых фаз. Удельную поверхность изучаемых образцов определяли методом БЭТ с помощью анализатора поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США)

Обсуждение результатов. Исследование кристаллической структуры сформованных образцов из наноструктурных порошков показало, что импульсное прессование вызывало текстурирование материала, искажало кристаллическую решетку моноклинной фазы ZrO_2 , и диспергирование тетрагональной фазы, о чем свидетельствуют изменение соотношения интенсивностей рефлексов моноклинной и резкое уширение пиков тетрагональной фазы ZrO_2 . При этом размеры кристаллитов тетрагональной фазы ZrO_2 уменьшались до 1–2 нм, а количество моноклинной фазы возрастало. Однако после термообработки заготовки при температуре выше 1550°C кристаллическая структура тетрагональной фазы ZrO_2 восстанавливалась, ее долевое содержание возрастало, а моноклинной фазы уменьшалось от 20 до 5% (рис. 2).

Микроструктура образцов керамики из нанопорошков состояла из округлых агломератов, а поровое пространство заполняли высокодисперсные частицы. В процессе спекания образцов ZrO_2 наночастицы за счет объемной и поверхност-

ной диффузии распределялись между крупными блоками по их границам, выделяющаяся при этом энергия обеспечивала спекание микрочастиц с агломератами, образуя упрочненную микроструктуру керамического материала (рис. 3).

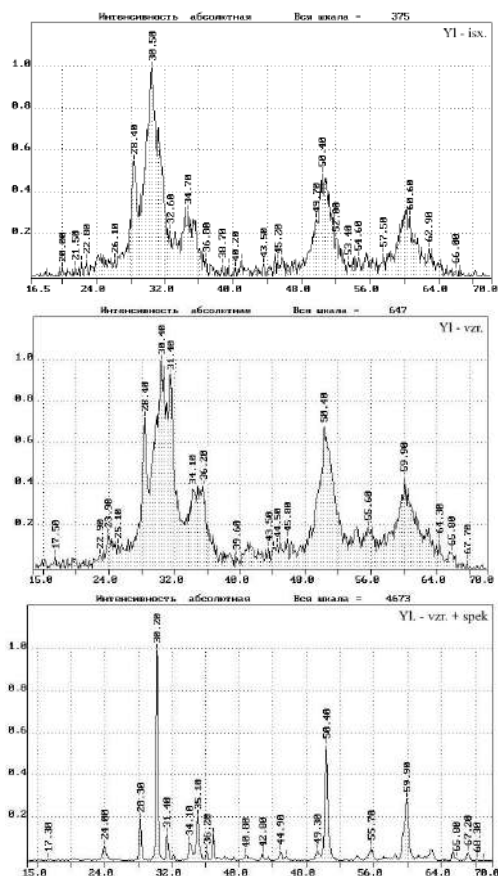


Рис. 2. Влияние импульсного прессования нанопорошков ЧСЦ на структуру: 1 – исходный порошок, 2 – после взрыва, 3 – после взрыва и отжига при 1580 °С

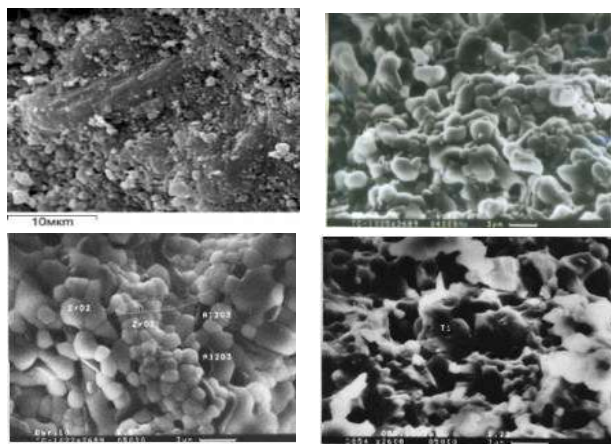


Рис. 3. Микроструктура изломов керамики 80 мас.% ЧСЦ + 20% Al_2O_3 : 1 – нанопорошок после взрыва, 2 – после стат. прессования и 1580 °С, 3 – после взрыва и 1580 °С, 4 – механическая смесь промышленных порошков после взрыва и 1580 °С

При импульсном прессовании заготовок происходило изменение их геометрических размеров: диаметр увеличился на 10–13 %, а усадка по высоте составляла 20–25 %. Наноструктурные порошки ZrO_2 уплотнялись легче, чем оксида алюминия. Последнее обусловлено их высокоразвитой поверхностью, которая составляла 140–150 $\text{м}^2/\text{г}$, что способствует активной хемосорбции паров воды и газов. В связи с чем, перед процессом формования образцов взрывом требуется их предварительное вакуумирование с нагреванием при 110–120 °С. У керамики из промышленных порошков аналогичного состава микроструктура характеризуется большей локальной неоднородностью и формированием отдельных групп микро- и макрочастиц (рис. 3). Физико-механические свойства керамик, сформованных из nano- и промышленных порошков по двум технологиям (статическое прессование и взрыв) и спеченных при 1550–1580 °С, представлены в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства образцов
керамики на основе ZrO_2 и Al_2O_3

Состав керамики	Условия получения	Плотность, $г/см^3$	Пористость откр., %	Влагопогло- щение, W, %	Микротвер- дость, H_v , ГПа	K_{IC} , $МПа\cdot м^{1/2}$
ZrO_2 –5 % Y_2O_3 (нано)	Взрыв +1580 °С	5,95	0,18	0,05	12,2	6,8
ZrO_2 –5 % Y_2O_3 (нано)	Стат. прес. +1550 °С	5,26	8,3	7,5	10,9	5,8
80 % (ZrO_2 5% Y_2O_3)–20 % Al_2O_3 (нано)	Взрыв +1580 °С	5,78	0,21	0,02	12,5	6,5
ZrO_2 –5 % Y_2O_3 – пром. порошок	Стат. прес. +1550 °С	5,08	10,5	11,4	9,8	4,5
ZrO_2 –5 % Y_2O_3 – пром. порошок	Взрыв +1550 °С	5,76	0,68	0,12	11,8	6,2
Al_2O_3 –М1– пром. порошок	Взрыв +1550 °С	3,51	5,3	6,1	17,1	3,1
Al_2O_3 нанопоро- шок	Взрыв + 1550 °С	3,99	0,1	0,05	18,8	3,5

Заключение. Проведенное исследование влияния дисперсности исходных порошков оксидов циркония и алюминия и технологии их формования на структуру и физико-механические свойства керамики показало, что высокодисперсные порошки при импульсном прессовании и последующем отжиге образуют более гомогенную и мелкозернистую микроструктуру керамики. Размеры кристаллитов керамики из нанопорошков составляли 0,3–0,8 мкм, что в 2–3 раза меньше, чем у керамики из промышленных порошков. При этом, микротвердость и трещиностойкость нанокерамики была в 1,3–1,8 раза выше, чем у образцов из промышленных порошков аналогичного состава. Последнее связано с образованием более высокого содержания тетрагональной фазы ZrO_2 и формированием между зернами пограничных спаек. Таким образом, используя энергию взрыва при прессовании нанокристаллических порошков тугоплавких оксидов, можно получать высокоплотную композиционную керамику с повышенными физико-механическими характеристиками. Такие материалы могут использоваться в качестве защитных облицовочных плит, покрытий и деталей, работающих в агрессивных средах при повышенных температурах, а также в качестве прокладок или нитепроводителей на химических волоконных производствах.

Литература

1. Алымов М. И., Зеленский В. А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ. – 2005. – 52 с.
2. Волокна тугоплавких оксидов: получение, свойства и применение / Т. М. Ульянова, Н. П. Крутько, Л. В. Титова // Химические волокна. – 2005. – № 5. – С. 16–20.

МЕХАНИЗМЫ ПРОГРАММИРУЕМОЙ ДЕГРАДАЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ PLA МАТРИКСОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ АДДИТИВАМИ

**С. А. Филатов¹, М. Н. Долгих¹, Э. А. Пас Эстевес²,
О. С. Филатова¹, Н. А. Гавриленко¹, Е. В. Батырев¹,
Е. И. Юринок¹, А. А. Гункевич¹, Н. И. Савчина-Имбро¹**

¹ Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

² Центр изучения передового и устойчивого производства,
Университет Матансаса «Камило Сьенфужос», Куба

В настоящее время перспективными полимерами для создания тканеинженерных каркасов с наноразмерными добавками остаются хорошо изученные полилактид (PLA) и полигликолид (PGA). Это биоразлагаемые, биосовместимые материалы, которые могут использоваться в сочетании с наночастицами гидроксиапатита для улучшения остеогенной активности. Растущее применение находит поликапролактон (PCL), длительная деградация которого подходит для долгосрочных имплантатов. Кроме того, он относительно легко модифицируется углеродными нанотрубками для усиления механических свойств. Остаются в центре исследований и натуральные полимеры (хитозан и альгинат с высокой биосовместимостью, которые комбинируются с наночастицами серебра для антимикробных свойств. Перспективно и использование полиэтиленгликоля (PEG – гидрофильный, легко функционализируется, а добавление графена улучшает электропроводность для кардио- и нейротканей), полианилина (PANI) и полипиррола (PPy), как

проводящих полимеров [1–4].

Регулирование скорости разрушения (деградации) трехмерных конструкций тканеинженерных матриксов на основе PLA, используемых в тканевой инженерии, биоматериалах, в лекарственных системах, зависит от множества факторов. Анализ литературных данных и результатов экспериментов показывает, что натуральные полимеры (коллаген, фибрин, гиалуроновая кислота) деградируют быстрее вследствие ферментативного гидролиза, а синтетические полимеры, такие как PLA, PLGA, PCL, деградируют медленнее, и их скорость деградации можно регулировать составом полимера и его молекулярной массой. При этом химическая модификация полимеров с введением сшивающих агентов (глутаральдегид) замедляет деградацию. Изменение степени сшивки или гидрофобности материала, добавление или ингибирование ферментов (коллагеназы) также позволяет изменить скорость гидролиза.

Практически, наиболее приемлемым параметром трехмерных конструкций тканеинженерных матриксов на основе PLA, которым можно регулировать скорость деградации, является пористость матриксов (большая площадь поверхности ускоряет деградацию), при этом нано- или микроструктурированные матриксы могут иметь существенно разную скорость деградации. В тканевой инженерии скорость деградации следует подбирать так, чтобы матрикс деградировал синхронно с ростом новой ткани. Установлено, что включение недеградируемых частиц (гидроксиапатит, TiO_2) замедляет деградацию.

Основной механизм деградации тканеинженерных матриксов на основе полимолочной кислоты (PLA) включает несколько ключевых процессов, которые могут быть ускорены или замедлены в зависимости от условий. Основным процессом, определяющим скорость разрушения матрикса PLA является гидролитическая деградация за счёт

гидролиза сложноэфирных связей в полимерной цепи. Такие добавки, как нанокристаллы целлюлозы, как правило, ускоряют деградацию за счёт увеличения диффузии воды и увеличение площади поверхности, в то время ZnO могут либо ускорять, либо замедлять этот процесс в зависимости от своей стабильности и взаимодействия с матрицей PLA. После формирования тканеинженерного матрикса и внедрения имплантата в ткани молекулы воды проникают в матрикс, разрывая цепи полимера на более короткие олигомеры и, в конечном итоге, на молочную кислоту.

Основные факторы, влияющие на скорость деградации: молекулярная масса PLA (чем выше молекулярная масса, тем медленнее деградация), степень кристалличности полимера (кристаллические области деградируют медленнее, чем аморфные) и кислотность (pH) среды (кислая среда из-за накопления молочной кислоты ускоряет автокаталитическую деградацию). Влияние структуры матрикса обуславливается пористостью полимерного каркаса: чем выше пористость, тем быстрее проникает вода и ускоряется деградация (волокна PLA деградируют быстрее, чем плотные плёнки и слои). Это позволяет использовать различные типы заполнения внутреннего объема PLA матрикса при 3D печати для регулирования скорости разрушения полимерного каркаса, например, используя структуру гироида (рис. 1).

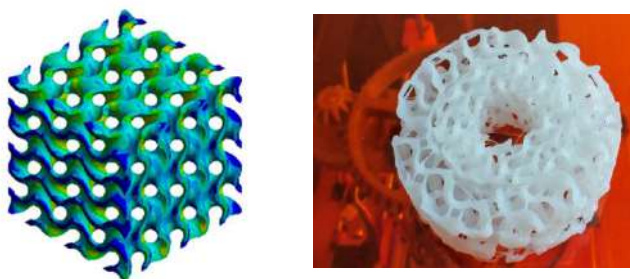


Рис. 1. Компьютерная модель и образец со структурой гироида из PLA с добавлением 3% SiO₂ (250нм)

Применение сополимеров (например, PLGA) обеспечивает контролируемую деградацию тканеинженерных каркасов, а наноразмерные добавки оксида цинка усиливают антибактериальные свойства, в то время как наночастицы SiO_2 улучшают механическую стабильность. Показано, что наночастицы TiO_2 могут действовать как армирующий наполнитель в матрице PLA, увеличивая прочность на растяжение, модуль упругости и твердость скаффолда. Также TiO_2 является биосовместимым материалом, который может способствовать адгезии и пролиферации клеток на поверхности скаффолда. Практически создание слоя наночастиц гидроксиапатита (НА) и диоксида титана (TiO_2) в тканеинженерном скаффолде при биопринтинге может быть реализовано методом электростатического распыления или использованием метода погружения в растворы НА и TiO_2 .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T23КУБ-007).

Литература

1. Navarro M. Nanotechnology in Regenerative Medicine: Methods and Protocols / M. Navarro, J. A. Planell. – Clifton, N.J. : Methods in molecular biology, – 2012.
2. Ashammakhi N. Nanofiber-based scaffolds for tissue engineering / N. Ashammakhi, A. N. Halili, Y. Yang [et al.] // European Journal of Plastic Surgery, – 2008 – Vol. 35, – No. 2. – P. 135–149.
3. Moroni L. 3D printing of tissue engineering scaffolds with nano-hydroxyapatite composites / L. Moroni [et al.] // Biomaterials. – 2020.
4. Bellet P. Graphene-based scaffolds for regenerative medicine / P. Bellet [et al.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 2.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

**С. А. Филатов, Е. В. Батырев, В. М. Грищенко,
М. Н. Долгих, О. С. Филатова,
Н. А. Гавриленко, М. А. Пашкевич**

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

Целью исследования является определение особенностей структуры и однородности оптического кварцевого стекла для применения в оптическом оборудовании УФ диапазона.

Оптическое кварцевое стекло – некристаллическая прозрачная форма диоксида кремния (кремнезема) – является одним из наиболее востребованных материалов современной микроэлектроники. Особо чистое синтетическое оптическое кварцевое стекло (fused silica) обладает рядом уникальных преимуществ: высокая оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетового (УФ) до инфракрасного (ИК) спектра), исключительная термическая стойкость (температура плавления около 1700 °С), низкий коэффициент теплового расширения, устойчивость к резким перепадам температур, устойчивость к воздействию агрессивных химических веществ (кислот, щелочей, растворителей), отличные диэлектрические свойства.

Наибольшей оптической однородностью обладает синтетическое однокомпонентное кварцевое стекло, которое производится путем высокотемпературного гидролиза тетрахлорида кремния (SiCl_4) или пиролиза октаметилциклотетрасилоксана $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ с использованием кислородно-водородного пламени. Химическое осаждение из паровой

фазы (CVD) является в настоящее время основным методом синтеза крупногабаритного и высокочистого оптического кварцевого стекла (fused silica glass) и единственным способом получения оптического кварцевого стекла без микроструктур, снижающих порог повреждения мощным лазерным излучением. Применение CVD метода обеспечивает контролируемое формирование оптического кварцевого стекла с минимальным количеством примесей. Образующийся в этих реакциях газообразный SiO_2 конденсируется в виде частиц аморфного оксида кремния размером до 0.1 мкм на поверхности наплавляемого блока. Вследствие малых размеров аэрозольных частиц SiO_2 , можно получать образцы кварцевого стекла оптически однородного во всех направлениях без образования кристаллов SiO_2 в объеме или на поверхности затвердевающего образца. Типичный показатель преломления такого кварцевого стекла при 20 °C составляет 1.46962 для $\lambda = 404.7$ нм. Неоднородности показателя преломления в объеме стекла могут определяться технологическим процессом вследствие возникновения градиентов химического состава или распределения плотности, определяемых процессами синтеза и тепловой релаксации при охлаждении образца. Неоднородность температурного поля в образце при его охлаждении до температуры стеклования может формировать градиенты плотности, уменьшить которые можно увеличивая время охлаждения образца, что позволяет избежать т. н. «мелкозернистой» неоднородности, которая объясняется различием показателя преломления наружной и внутренней зон расплавившихся «зерен» кремнезема (размером более 200 нм) в объеме кварцевого стекла.

Наноструктурированное кварцевое стекло – это кварцевое стекло, структура которого изменена на наноуровне, чтобы придать ему особые свойства, такие как улучшенная прочность, теплостойкость или оптические характеристики, что отличает его от стандартного кварцевого стекла с равно-

мерной аморфной структурой [1, 2]. Классическая наноструктура кварцевого стекла – некристаллическая, сильно сшитая трехмерная сеть молекул диоксида кремния SiO_2 , в которой отсутствует дальний атомный порядок [3, 4] (рис. 1).

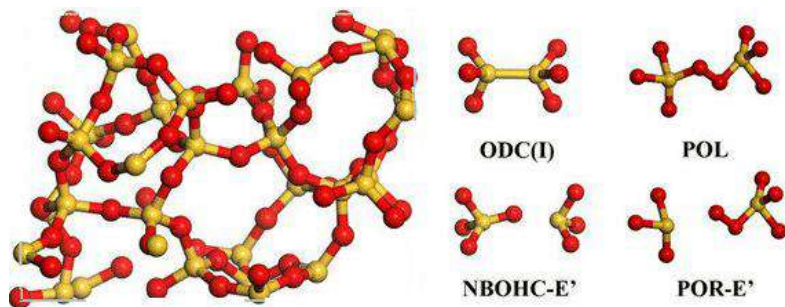


Рис. 1. Идеальная модель 96-атомной суперячейки для плавленого кварца [1] и диамагнитные кислородно-дефицитные центры ODC(I) пероксидной связи POL, немостиковые кислородные вакансии NBOHC-E' и POR-E' (Si показан красным, O – жёлтым)

Эта уникальная аморфная структура обеспечивает оптическому кварцевому стеклу характерную высокую чистоту, исключительные оптические свойства (особенно в УФ диапазоне), превосходную термическую стабильность и практически нулевое тепловое расширение, что способствует его высокой стойкости к тепловым ударам.

Незначительные включения гидроксильных групп определяют возможную полосу поглощения в ИК диапазоне и погрешности вследствие поглощения и рассеяния излучения. Наличие дефектов типа NBOHC (non-bridging oxygen hole center), ODC (oxygen-deficiency centers), E'-centers и других является причиной возникновения люминесценции при взаимодействии с лазерным излучением. Дефект NBOHC ($\equiv \text{SiO}\cdot$) представляет собой оборванную связь кислорода с кремнием. Дефект типа ODC представляет собой кислород-

ную вакансию, при которой либо атомы кремния образуют связь между собой ($\equiv \text{Si-Si} \equiv$), либо у атома кремния обрывается полностью связь ($\equiv \text{Si} \cdot$).

Особенности синтеза и воздействие ионизирующего излучения может также приводить к появлению дефектов структуры типа кислородных вакансий (ODC кислородно-дефицитный центр, отвечающий за люминесценцию на длинах волн 280, 313, 444, 460 и 470 нм) и возникновению дефектов типа немостикового кислорода $\equiv \text{Si-O}$ (немостиковый кислородный дырочный центр, NBOHC), увеличивающими люминесценцию образцов в области 650 нм, что позволяет оценивать уровень неоднородности образцов и механические напряжения в стекле.

Наноструктурирование оптического кварцевого стекла позволяет целенаправленно изменять свойства материала, например, повышать его прочность, устойчивость к износу или оптическую прозрачность в определенных диапазонах длин волн путем модификации аморфной структуры диоксида кремния (SiO_2) с помощью различных технологий, например, фемтосекундного лазерного облучения или ионно-лучевого распыления для изменения размера или расположения кремний-кислородных тетраэдров.

Для исследования спектральных характеристик оптического кварцевого стекла был использован фемтосекундный лазер ТНЭТА-6/200-NE с длиной волны 1030 нм и генератор второй, третьей и четвертой гармоник AMG-A-1030-NE для формирования импульсов с длиной волны 258 нм менее 300 фс для возбуждения люминесценции, мощностью лазерного излучения 0,3–0,4 Вт (рис. 2).

В экспериментальных исследованиях изучались образцы кварцевого стекла, полученные в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова методом CVD с использованием октаметилциклотетрасилоксана (ТУ 6-02-1-027-90, CAS 556-67-2) в качестве прекурсора. Образцы представляли

собой вырезанные из кварцевой массы полированные плоскопараллельные пластинки толщиной 4–10 мм.

Регистрация спектров люминесценции осуществлялась спектрофотометром SOLAR S 150A в диапазоне 400–950 нм (рис. 3).

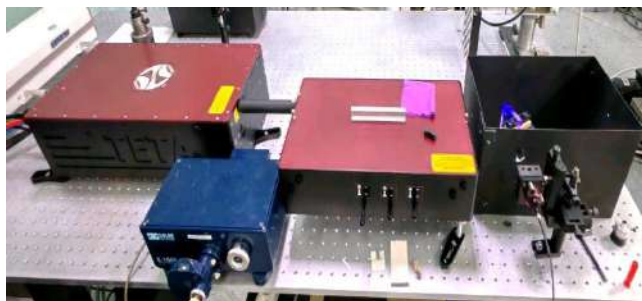


Рис. 2. Общий вид экспериментальной установки для изучения спектров люминесценции образцов

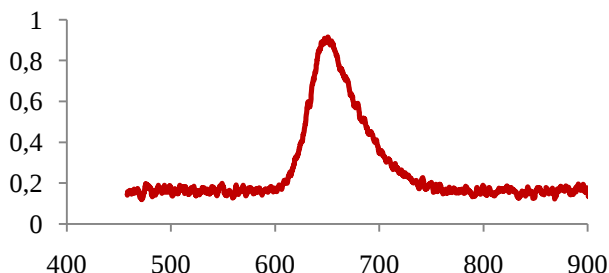


Рис. 3. Типичный спектр люминесценции оптического кварцевого стекла, обусловленный NBOHC дефектами (650 нм) при возбуждении УФ излучением 258 нм с плотностью энергии 6–9 МДж/см²

Спектры пропускания и комбинационного рассеяния образцов оптического кварцевого стекла были получены с использованием ИК Фурье и Рамановского спектрометра Nicolet NEXUS 850 (рис. 4).

Коэффициент внутреннего пропускания образцов в УФ области спектра определялся с помощью спектрометров СФ-26, СФ-46 и UV-VIS PB 2201 (SOLAR) в диапазоне 190–1100 нм и превышал 0,85 для толщин стекла 10 мм.

Коэффициент преломления образцов и коэффициенты Аббе (~67,6) определялись с помощью оптического микроскопа Olympus NX150 и соответствующих оптических фильтров.

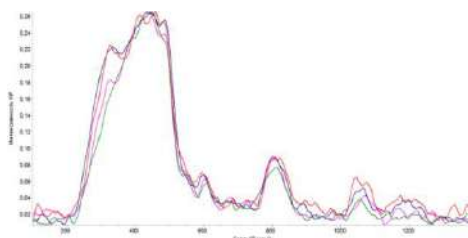


Рис. 4. Типичные спектры комбинационного рассеяния образцов оптического кварцевого стекла в диапазоне 200–1200 см⁻¹

Рамановская спектроскопия позволяет исследовать изменения в структуре сетки кремнезема оптического кварцевого стекла, наличие дефектов, таких как не перекрывающиеся кислородные дырочные центры (NBOHC), определить влияние внешних факторов, таких как облучение или уплотнение, на структуру стекла, выявить наличие и распространенность кремниевых колец разного размера (3-членных, 4-членных и т. д.) в стеклянной сетке. При использовании оптического микроскопа в Nicolet NEXUS 850 и двумерного сканирования образца пространственное разрешение при проведении измерений составляет до 200 мкм. Анализ спектров комбинационного рассеяния и спектров люминесценции позволяет определить концентрацию и равномерность распределения дефектов NBOHC в структуре образцов кварцевого стекла (рис. 5).

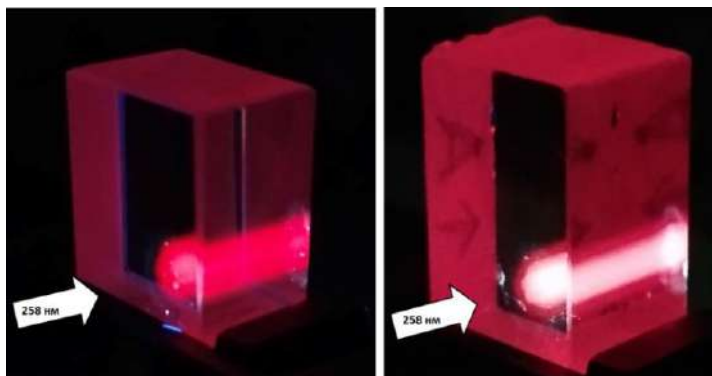


Рис. 5. Модификация структуры образцов оптического кварцевого стекла фемтосекундными лазерными импульсами, сопровождающаяся флуоресценцией на длине волны 650 нм

Несимметричный характер уширения полосы люминесценции позволяет говорить об электрон-фононном взаимодействии дефектов NBOHC с пространственной решеткой мостиков Si–O–Si.

Интенсивность флуоресценции на длине волны 650 нм линейно зависит от плотности энергии лазерного излучения 258 нм, что хорошо согласуется с литературными данными [5–7]. Следует отметить, что при использовании фемтосекундного лазера ТНЕТА-6/200-NE с длиной волны 1030 нм облучение образцов кварцевого стекла, сфокусированными лазерными импульсами < 280 фс при энергиях импульсов более 1,4 МДж, приводит к изменениям в пространственной структуре кварцевого стекла вследствие изменения плотности кварца, что снижает рассеяние света и улучшает пропускание в УФ-области. Эффективность лазерного воздействия возрастает при переходе к длинам волн 343 или 258 нм при длительностях импульсов до 500 фс для минимизации тепловых эффектов.

В этом случае в спектрах комбинационного рассеяния

образцов наблюдается рост пиков 490 см^{-1} и 605 см^{-1} , что указывает на увеличение числа 4- и 3-членных колец SiO_4 в структуре стекла вследствие уплотнения кварцевого стекла в результате воздействия фемтосекундных импульсов излучения, что также сопровождается ростом флуоресценции при 650 нм вследствие образования немостиковых кислородных дырочных центров (НВОНС). Пик при $\sim 490\text{ см}^{-1}$ традиционно связывают с колебаниями симметричных связей Si-O-Si в кольцевых структурах SiO_4 тетраэдров. Пик 605 см^{-1} ассоциируется с колебаниями связей Si-O в трехчленных кольцах или дефектами, образованными ими, например, при нарушении симметрии тетраэдральных колец.

Кроме того, фемтосекундные импульсы высокой интенсивности могут разрушать химические связи примесей (например, ионов металлов), которые поглощают УФ-излучение, что можно использовать для лазерной очистки кварцевого стекла от Fe^{3+} или OH^- -групп (селективное удаление OH^- -групп увеличивает прозрачность оптического кварцевого стекла ниже 250 нм [5, 7]).

Образцы оптического кварцевого стекла, полученные в Институте тепло- и массообмена, по большинству характеристик соответствуют характеристикам стекол КУ-1 и Corning 7980 (Corning, США) и отличаются высокой радиационно-оптической стойкостью. В настоящее время ведется работа по определению возможных процессов постобработки образцов для увеличения устойчивости к повреждениям структуры при воздействии факторов космического пространства и фемтосекундных лазерных импульсов УФ диапазона. Наноструктурирование синтетического кварцевого стекла позволяет контролировать морфологию и пористость поверхности и объема образца для создания специальных материалов для высокотехнологичных приложений.

Литература

1. Miloslavsky V. K. Fused silica as a composite nanostructured material / V. K. Miloslavsky, E. D. Makovetsky, L. A. Ageev [et al.] // Opt. Spectrosc. – 2009. – Vol. 107. – P. 811–815.
2. Femtosecond laser-induced nanostructures in fused silica / Rajeev P. Pattathil, Cyril Hnatovsky, Ravi-Bhardwaj Vedula [et al.] // Proc. SPIE 5971, Photonic Applications in Nonlinear Optics, Nanophotonics, and Microwave Photonics, 59711D (3 October 2005).
3. Wang W. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica / W. Wang, P. Lu, L. Han [et al.] // Applied Physics A. – 2016. – Vol. 122, – No. 10 : 929.
4. Зацепин А. Ф. Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO_2 / А. Ф. Зацепин // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6. – С. 1104–1113.
5. Bincheng Li. Impact of heat treatment on NBOHC luminescence of OH-containing and H_2 - impregnated fused silica for deep-ultraviolet applications / L. Bincheng, Z. Jiangning, H. Yanling [et al.] // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 209. – P. 31–38.
6. Koichi K. UV–VUV laser induced phenomena in SiO_2 glass. Nuclear Instruments and Methods / K. Koichi, I. Yoshiaki, O. Masanori [et al.] // Physics Research B. – 2004. – Vol. 218. – P. 323–331.
7. Chan J. Modification of the Fused Silica Glass Network Associated With Waveguide Fabrication Using Femtosecond Laser Pulses / J. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, D. M. Krol // Applied Physics A. – 2003. – Vol. 76. – P. 367–372.

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

**С. А. Филатов, Е. В. Батырев, М. Н. Долгих,
О. С. Филатова, Н. А. Гавриленко**

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

Рассматриваются особенности процессов формирования и модификации микроструктуры поверхности синтетического оптического кварцевого стекла.

Характерная микроструктура поверхности синтетического оптического кварцевого стекла имеет глобулярную форму, параметры которой существенно зависят от метода синтеза и истории термической обработки и полировки поверхности [1–3] с типичной шероховатостью $Rq = 0,40\text{--}0,45$ нм и $Ra = 0,25\text{--}0,35$ нм. Традиционно методы АСМ используют для изучения топографии поверхности стекла для оптимизации последовательности процессов микрообработки, таких как воздействие фемтосекундным лазером с длиной волны 800 нм при флюенсах от 5 до 200 Дж/см² и процессах сухого травления (при этом шероховатость уменьшается до $Rq = 0,07$ нм и $Ra = 0,05$ нм).

В отличие от оптических методов исследования, методы АСМ позволяют исследовать структуру поверхности кварцевого стекла, которая во многом определяется гидратированным слоем кремнезема, образующего тонкий пограничный слой на полированных поверхностях кварцевого стекла (т. н. слой Бейлби, beilby layer) (рис. 1).

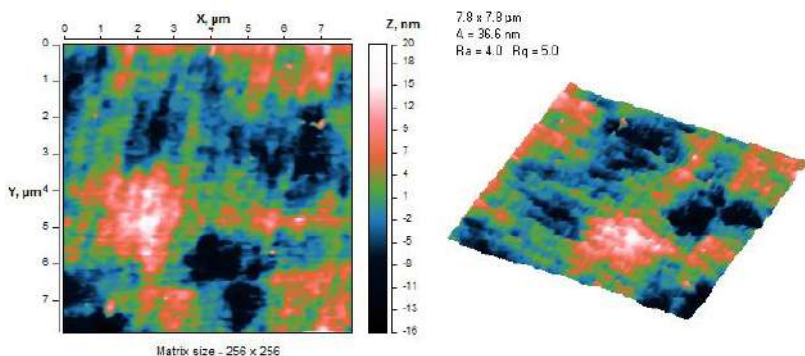
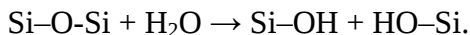


Рис. 1. Характерное АСМ изображение поверхности оптического кварцевого стекла

Этот слой (толщиной до 20 нм) образуется за счет поверхностного натяжения в плотный слой продуктов полировки (материалов, удаленных с пиков шероховатостей при полировке с локальным нагревом и гидролитическим разрывом связей Si–O), формирующих т. н. силанол с упрощенной формулой Si–OH. Такая схема сглаживания поверхности при полировке стекла за счет разложения диоксида кремния на выступах шероховатости и накопления гидратированного кремнезема, образующегося при контакте с водой во впадинах шероховатости, приводит к включению гидроксильных групп в сетку диоксида кремния, что сопровождается заметным снижением химической стабильности и локальной модификации плотности и приповерхностного показателя преломления полированных поверхностей оптического кварцевого стекла [4] (рис. 2). В зависимости от технологических режимов полировки поверхности образца, состава абразива и типа эмульсионной жидкости (вода, этиленгликоль) изменяется структура и состав пограничного слоя и подповерхностного слоя с дефектами структуры (до 250 нм). Механизм образования силанола в слое Бэйлби можно описать как гидратацию поверхности кварцевого стекла, вследствие чего

молекулы воды адсорбируются на поверхности и происходит разрыв связей Si–O–Si, а на месте разорванных связей образуются силанольные группы (Si–OH):



При определенных условиях, например, при нагревании или в присутствии катализаторов, такие силанольные группы могут взаимодействовать между собой, образуя полисилансаны мостики (–Si–O–Si–), что приводит к уплотнению поверхности и также может быть обнаружено методами АСМ.

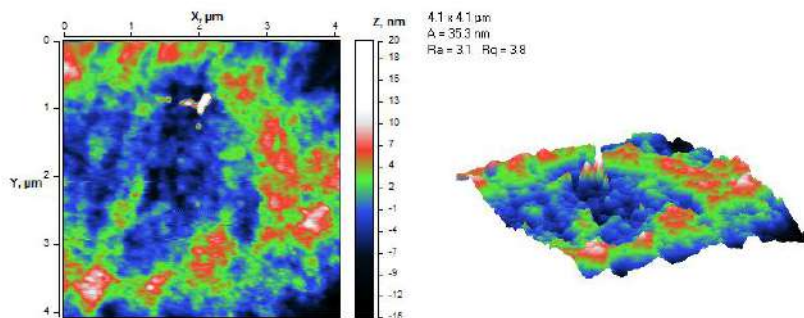


Рис. 2. Характерное АСМ изображение гидратированной поверхности оптического кварцевого стекла

В соответствии с современным представлением силанольные группы химически реакционно-способны: так как ион водорода H^+ относительно легко передвигается и может заменяться другими соединениями, приводя к формированию на поверхности оптического кварцевого стекла химически связанного слоя воды толщиной 10^{-12} м (т. н. «постоянного гидратированного поверхностного слоя»). В [5] было показано, что модифицированный слой на поверхности оптических элементов, образующийся при механохимической обработке (шлифовке–полировке), существенно

влияет на пропускание образцов в УФ области и лучевую прочность, причем свойства поверхностного слоя кварцевого стекла, модифицированного в результате механохимической полировки, могут быть улучшены с помощью последующей полировки/бомбардировки ионным пучком.

Проведенные предварительные исследования с использованием модифицированного микроскопа НТ-205 и образцов полированного синтетического кварцевого стекла подтвердили возможность обнаружения локальных участков на поверхности стекла связанных с формированием силанола и уплотнением полированной поверхности по сравнению с грубо полированным образцом (твёрдость и модуль упругости полированной поверхности были определены как 11,5 и 82,4 ГПа). Это может быть объяснено тем, что сглаживание поверхности при полировке приводит к ее уплотнению, что уменьшает расстояние между атомами и, как следствие, увеличивает плотность материала. Также увеличение плотности кварцевого стекла при полировке связано с разрывом мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в процессе гидролиза при контакте стекла с водой, которая присутствует в полировальных растворах. При этом скорость гидролиза поверхности кварцевого стекла возрастает экспоненциально с ростом температуры.

Диагностика поверхности с использованием АСМ является эффективным инструментом для изучения свойств поверхности оптического кварцевого стекла, что критически важно для создания оптических компонентов лазерной техники, фотолитографии, спектроскопической техники, для разработки методов лазерной модификации поверхности оптического кварцевого стекла. Наибольшая информативность может быть достигнута при объединении методов АСМ с другими методами, такими как люминесцентный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния, для получения более полного представления о структуре, свойствах

и однородности синтетического плавленного кварцевого стекла и структуре его поверхности.

Литература

1. Jiang X., Chen D., Quan Y., Long X., Wu S., & Tan Z. Характеристики уплотнения полированного плавленного кварцевого стекла и его характеристики рассеяния // *Photonics*. – 2023. – Vol. 10, Iss. 4. – 447 p.
2. Yuxuan Gong, Anthony W. Wren, Nathan P. Mellott Quantitative morphological and compositional evaluation of laboratory prepared aluminoborosilicate glass surfaces // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 324. – P. 594–604.
3. Морфология поверхности заготовок и волокна из кварцевого стекла / С. В. Вихман, М. А. Ероньян, П. А. Лесников [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2021. – Т. 47, № 3. – С. 358–361.
4. Gerhard C., Köhler R. Depth-resolved XPS analysis of classically manufactured glass surfaces: suggesting the impact of polishing-induced modifications on the performance of optical systems // *Opt. Mater. Express*. – 2022. – Vol. 12. – P. 3658, 10.1364/OME.458227.
5. Золотарев В. М. Исследование поверхностного слоя, образующегося при обработке кварцевого стекла с помощью механохимического и ионного полирования // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Т. 130, вып. 12. – С. 1875–1885.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ PLA С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ АДДИТИВОВ

**С. А. Филатов¹, М. Н. Долгих¹, Э. А. Пас Эстевес²,
О. С. Филатова¹, Н. А. Гавриленко¹, Е. В. Батырев¹,
Е. И. Юринок¹, А. А. Гункевич¹, Н. И. Савчина-Имбро¹**

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

²Центр изучения передового и устойчивого производства,
Университет Матансаса «Камило Сьенфуэгос», Куба

Рассматриваются особенности формирования покрытий из биосовместимых структур полилактида (PLA) на поверхности тканеинженерных каркасов и полимерных имплантатов при 3D-биопринтинге.

Метод 3D-биопринтинга для формирования композиционных градиентных структур тканеинженерных матриц на основе PLA с использованием наноразмерных аддитивов (наноразмерного гидроксиапатита и диоксида титана) включает в себя несколько ключевых этапов, таких как подготовка, выбор основного полимера – PLA (полимолочная кислота), который используется для формирования объемного каркаса и выбор наноразмерного аддитива – наноразмерного гидроксиапатита (НА) и (или) диоксида титана (TiO₂) в качестве наполнителей для улучшения механических и биологических свойств матрицы.

В соответствии с программой исследований осуществлялось смешивание композита: PLA растворяли в дихлорме-

тане или хлороформе с последующим добавлением наночастиц НА и TiO_2 . Для равномерного распределения наполнителей в полимерной матрице использовали ультразвуковое перемешивание с контролем концентрации полимера и наполнителей.

3D биопринтинг осуществляли, используя технологию экструзионной FDM печати, с заранее определенными параметрами печати, такими как скорость печати (0.5...0.8 м/с), температура экструзии (165–175 °С), высота слоя (0.2 мм), что определяет точность печати и разрешение (до 0.2 мм) и механические свойства конечной структуры.

Градиентная структура формировалась путем изменения соотношения НА и TiO_2 в полимерном материале в процессе печати. Это было достигнуто путем последовательного использования полимерного материала с разным составом.

Постобработка для удаления остатков растворителя осуществлялась путем вакуумной сушки. Для дополнительной биоактивации и улучшения клеточной адгезии поверхность полимерной матрицы в ряде образцов была покрыта дополнительными биоактивными веществами, такими как коллаген или фибронектин.

При подготовке образцов предполагалось, что использование наноразмерных аддитивов, таких как гидроксиапатит (НА) улучшает биосовместимость, стимулирует остеогенез (образование костной ткани) и обеспечивает хорошую адгезию клеток, в то время как диоксид титана (TiO_2) улучшает механическую прочность и способствует остеогенезу.

Анализ публикаций [1–6], посвященных формированию градиентной структуры, позволил выделить два возможных направления дальнейших исследований:

- формирование концентрационного градиента, что позволяет создавать области с различными механическими и биологическими свойствами, что важно для имитации естественной структуры ткани;

– применение многослойной печати, в которой разные слои содержат разные концентрации НА и TiO_2 , что создает градиент по толщине матрицы.

Следует отметить, что эффективность наличия частиц гидроксиапатита (НА) на поверхности скаффолда из PLA по сравнению с наличием наночастиц НА в объеме PLA скаффолда для процессов остеосинтеза зависит от множества факторов. Оба подхода имеют свои преимущества и недостатки, и выбор оптимального варианта определяется конкретными задачами и условиями применения.

В проводимых исследованиях использовался наноразмерный (< 25 нм диоксид титана (Merck, CAS 1317-70-0), гидроксиапатит нанокристаллический $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с примесью трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (не более 18%), РУПП «Белмедпрепараты», PLA CAS No:33135-50-1, компании eSunMed и 3D FDM биопринтер с температурой экструдера 165–180 °C и толщиной слоя 0,2–0,4 мм.

В случае наличие частиц гидроксиапатита на поверхности скаффолда имеет место улучшенная биосовместимость поверхности, так как НА является биоактивным материалом, который способствует адгезии, пролиферации и дифференцировке остеобластов (клеток, формирующих костную ткань). Покрытие поверхности скаффолда НА создает благоприятную среду для прикрепления и роста клеток, обеспечивая быструю остеоинтеграцию благодаря врастанию костной ткани в скаффолд. Это особенно важно для начальных этапов заживления кости, благодаря контролируемому высвобождению ионов кальция и фосфата, которые стимулируют минерализацию костной ткани. Поверхностное покрытие позволяет контролировать этот процесс.

Потенциальной проблемой при формировании НА покрытия является возможность отслоения покрытия от PLA каркаса, особенно при механических нагрузках, что снижает стабильность скаффолда. Кроме того, поверхностное покрытие

тие не оказывает существенного влияния на механические свойства скаффолда в целом.

При наличии наночастиц гидроксиапатита в объеме PLA скаффолда обеспечиваются улучшенные механические свойства, так как добавление наночастиц НА в PLA может повысить прочность, жесткость и модуль упругости скаффолда, что особенно важно для скаффолдов, предназначенных для несения нагрузки. Наночастицы НА, равномерно распределенные в объеме PLA, обеспечивают более равномерную биоактивность по всему скаффолду и менее подвержены отслоению, чем поверхностное покрытие.

Недостатком объемного введения НА в PLA является возможность агрегации наночастиц, что снижает их биоактивность и ухудшает механические свойства композита. При этом равномерное распределение наночастиц НА в PLA может быть сложной задачей, требующей оптимизации процесса смешивания и обработки. Также высокие концентрации наночастиц НА могут оказывать цитотоксическое воздействие на клетки.

Таким образом, анализируя данные предварительных экспериментов можно сделать вывод, что если приоритетом является быстрая остеоинтеграция и биосовместимость поверхности тканеинженерного матрикса, то покрытие поверхности НА может быть более эффективным. Если же наиболее важны механические свойства и равномерная биоактивность, то добавление наночастиц НА в объем PLA может быть предпочтительным. В некоторых случаях может быть полезным комбинированный подход, когда наночастицы НА добавляются в объем PLA, а затем поверхность скаффолда покрывается дополнительным слоем НА. Это позволяет получить скаффолд с улучшенными механическими свойствами и высокой биоактивностью поверхности.

Добавление наночастиц диоксида титана (TiO_2) в PLA (полилактид) скаффолды, созданные с помощью 3D-печати,

может оказывать значительное влияние на их свойства. Наночастицы TiO_2 могут действовать как армирующий наполнитель в матрице PLA, увеличивая прочность на растяжение, модуль упругости и твердость скаффолда. Однако, этот эффект зависит от концентрации TiO_2 и равномерности его распределения. Кроме того наночастицы TiO_2 могут снижать вероятность образования и распространения трещин в PLA, улучшая общую долговечность скаффолда и устойчивость его к деформации при нагрузке. TiO_2 является биосовместимым материалом, который может способствовать адгезии и пролиферации клеток на поверхности скаффолда.

В некоторых исследованиях [4, 5] было показано, что TiO_2 может стимулировать дифференцировку остеобластов (клеток, формирующих костную ткань) и способствовать образованию костной ткани.

Наличие наночастиц TiO_2 размером от 10 до 100 нм может увеличить гидрофильность поверхности PLA, что улучшает смачиваемость скаффолда и способствует адгезии клеток. Добавление TiO_2 может сделать PLA скаффолд более непрозрачным и изменить его цвет (обычно становится белым или сероватым). При 3D-печати добавление TiO_2 (до 3%) может улучшить адгезию между слоями PLA, что повышает прочность и стабильность скаффолда. Оптимальная концентрация TiO_2 зависит от конкретного применения и желаемых свойств. Слишком высокая концентрация может привести к агрегации наночастиц и ухудшению механических свойств.

На практике создание градиента наночастиц гидроксиапатита (НА) и диоксида титана (TiO_2) в тканеинженерном скаффолде при биопринтинге может быть реализовано несколькими методами:

– использованием нескольких типов композиционных полимеров с разной концентрацией НА и TiO_2 . В процессе 3D-печати они последовательно наносятся слоями, что

позволяет создать градиент по толщине скаффолда. Это наиболее простой в реализации способ, позволяет создавать сложные градиенты, но требует точной настройки параметров 3D печати, чтобы контролировать резкие переходы между слоями;

- использование электростатического распыления позволяет наносить наночастицы НА и TiO_2 на поверхность скаффолда в виде тонких слоев. Меняя состав растворов и параметры распыления, можно создать градиент концентрации, сформировав базовый скаффолд из PLA с помощью обычного 3D-принтера. После распыления скаффолд должен быть подвергнут термообработке для закрепления наночастиц на поверхности;

- использование метода погружения с градиентным составом, что предполагает погружение пористого PLA скаффолда в растворы НА и TiO_2 с постепенно меняющейся концентрацией. За счет диффузии наночастицы проникают в скаффолд, создавая градиент, причем скаффолд последовательно погружается в растворы НА и TiO_2 с постепенно увеличивающейся концентрацией, а после погружения скаффолд промывается и высушивается (этот подход отличается простотой реализации, не требует сложного оборудования, но глубина проникновения наночастиц ограничена и сложно контролировать профиль градиента).

Достижение лучших результатов обеспечивается при комбинировании несколько методов, таких как метод нескольких базовых материалов для создания общего градиента и использовании электростатического распыления для нанесения тонкого слоя НА на поверхность.

При подготовке к проведению биологических испытаний для оценки влияния градиента НА и TiO_2 на адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток, следует учитывать, что PLA подвергается гидролитической деградации под действием воды, содержащейся в межтканевой жидкости.

Этот процесс начинается с разрыва эфирных связей в полимере, что приводит к снижению молекулярной массы и механической прочности, причем наночастицы HA и TiO_2 могут ускорять или замедлять деградацию PLA в зависимости от их концентрации и распределения (HA может повышать гидрофильность имплантата, ускоряя доступ воды к полимеру, тогда как TiO_2 может замедлять деградацию благодаря своей химической инертности, наночастицы также могут влиять на кристалличность PLA, что, в свою очередь, влияет на скорость деградации (более кристаллические области деградируют медленнее). Наночастицы HA и TiO_2 могут высвобождаться из матрицы PLA по мере ее деградации. Это высвобождение зависит от взаимодействия между частицами и полимером, а также от скорости деградации PLA. В то время, как HA является биосовместимым и остеокондуктивным материалом (его высвобождение стимулирует образование костной ткани), TiO_2 , хотя и биосовместим, в высоких концентрациях может вызывать воспалительные реакции или накопление в тканях. Под действием межтканевой жидкости поверхность имплантата может изменяться за счет деградации PLA и высвобождения наночастиц. За счет деградации PLA происходит увеличение шероховатости поверхности и наличие наночастиц HA может способствовать образованию апатитного биомиметического слоя на поверхности имплантата, что улучшает его остеоинтеграцию. Так как межтканевая жидкость имеет слабощелочной pH, она может ускорять деградацию PLA, так же как и механические нагрузки.

Свойства тканеинженерных матриц на основе PLA с добавлением наночастиц гидроксиапатита (HA) и диоксида титана (TiO_2) могут изменяться со временем под действием межтканевой жидкости. Эти изменения зависят от нескольких факторов, включая состав имплантата, условия окружающей среды (например, pH, температура, механические

нагрузки) и взаимодействие с тканями организма. Необходимы дальнейшие исследования *in vitro* и *in vivo* для более точного прогнозирования поведения имплантов на основе PLA с добавлением наночастиц HA и TiO₂ в биологической среде. Для проектирования скаффолдов для биопринтинга тканеинженерных каркасов на основе PLA в дальнейшем предполагается использовать новые программные решения: nTopology, Materialise 3-matic, BioCAD.

В целом, формирование градиентной структуры позволяет создавать тканеинженерные конструкции с улучшенными механическими и биологическими свойствами, что делает их перспективными для применения в регенеративной медицине, особенно в костной инженерии.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T23КУБ-007).

Литература

1. Xu N. 3D-Printed Composite Bioceramic Scaffolds for Bone and Cartilage Integrated Regeneration / N. Xu, D. Lu, L. Qiang [et al.] // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8, No. 41. – P. 37918–37926.
2. Seidi A. Gradient biomaterials for soft-to-hard interface tissue engineering / A. Seidi, M. Ramalingam, I. Elloumi-Hannachi [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2011. – Vol. 7, – Iss. 4, – P. 1441–1451.
3. Advances in the Fabrication of Biomaterials for Gradient Tissue Engineering / Li Chunching [et al.] // Trends in Biotechnology. – Vol. 39, Issue 2. – P. 150–164.
4. 3D-printed bioceramic scaffolds with antibacterial and osteogenic activity / Y. Zhang, D. Zhai, M. Xu [et al.] // Biofabrication. – 2017, Jun 20. – Vol. 9, No. 2. – P. 025037.
5. Zhang X. Three-dimensional printed polylactic acid and

hydroxyapatite composite scaffold with urine-derived stem cells as a treatment for bone defects / X. Zhang, J. L. Chen, F. Xing, X. Duan // Journal of Materials Science: Materials in Medicine – 2022. Oct 3. – Vol. 33, No. 10. – P. 71.

6. Rasoulianboroujeni M. Development of 3D-printed PLGA/TiO₂ nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering applications / M. Rasoulianboroujeni, M. Fahimipour, P. Shah [et al.] // Materials Science and Engineering: – 2018. – P. 96.

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА С ПОГЛОЩАЮЩЕЙ МЕТАПОВЕРХНОСТЬЮ

**С. А. Филатов¹, Ю. М. Кернасовский², И. А. Таратын²,
И. В. Сафрошкина², М. Н. Долгих¹, Е. В. Батырев¹,
Н. А. Гавриленко¹, О. С. Филатова¹**

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, fil@hmti.ac.by

²ОАО Минский институт радиоматериалов НАН Беларуси,
г. Минск

Преобразователи излучения с поглощающей метаповерхностью используют метаматериалы для эффективного поглощения и преобразования электромагнитного излучения в электрический сигнал. Современные исследования в этой области направленные на повышение эффективности и расширение спектрального диапазона работы преобразователей. Создание преобразователей оптического и терагерцового излучения с многоэлементными тонкопленочными термоэлектрическими элементами и поглощающей метаповерхностью представляет собой сложную задачу, требующую интеграции технологий и тщательного выбора материалов [1, 2].

Ключевыми проблемами при создании таких преобразователей является выбор многоэлементных тонкопленочных термоэлектрических преобразователей оптимального типа с учетом технологических возможностей современного микроэлектронного производства, так как материалы должны поддерживать методы магнетронного напыления и CVD процессов. Многоэлементная структура преобразователя позволяет увеличить выходное напряжение и его чувстви-

тельность при использовании фотолитографии для создания микроструктур. Использование классических термоэлектрических материалов с высоким коэффициентом добротности (ZT) таких как Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 или их композитов в тонкопленочном исполнении, ограничено. Однако, тонкопленочные элементы позволяют минимизировать тепловые потери и улучшить эффективность преобразования.

Применение в чувствительной области преобразователей метаповерхностей с резонансными структурами (разрезные сплит-кольца SRR, Split-Ring Resonator) обеспечивает максимальное поглощение энергии излучения в заданном диапазоне частот (оптическом или терагерцовом [3, 4]). При этом материалами для формирования метаповерхности для оптического диапазона чаще всего являются металлы с высокой проводимостью (золото, серебро) и диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (кремний). Для терагерцового диапазона могут быть использованы и проводящие материалы типа графена [5]. Критически важным является согласование оптических и тепловых свойств метаповерхности и термоэлектрических элементов необходимое для уменьшения шумов и повышения чувствительности преобразователей.

Метаповерхность для поглощения электромагнитного излучения терагерцового диапазона частот (0,1–50 ТГц) может быть реализована благодаря созданию резонансных контуров, которая максимизирует поглощение и минимизирует отражение и передачу излучения. Это реализуется в резонансной «сэндвич» структуре на диэлектрическом слое, расположенном над металлической поверхностью.

Расчёт метаповерхности для поглощения терагерцового включает этапы выбора материалов и проектирования структуры с использованием численного моделирования и оптимизации в среде CST Microwave Studio, COMSOL Multiphysics или Lumerical FDTD. Для расчёта поглощения

в терагерцовом диапазоне метаповерхностью, образованной повторяющейся структурой из разрезных квадратных колец (SRR, Split-Ring Resonator) на диэлектрике над металлом, нужно определить её электромагнитные свойства, включая коэффициент отражения и прохождения, а затем рассчитать коэффициент поглощения $A = 1 - R - T$ (рис. 1).

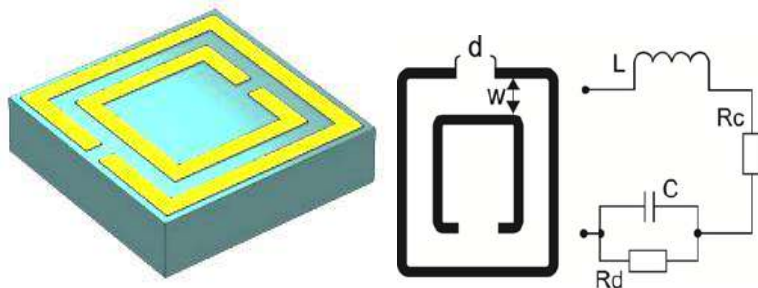


Рис. 1. Схематическая модель SRR элемента метаповерхности и его эквивалентная схема

Такой расчёт включает использование методов компьютерного моделирования, таких как метод конечных элементов (FEM) и метод конечных разностей во временной области (FDTD), которые учитывают геометрию метаповерхности, диэлектрические свойства материалов и параметры падающего излучения. В простейшем случае резонансная частота f_{res} для SRR, может быть рассчитана формуле:

$$f_{\text{res}} = 1 / (2\pi\sqrt{LC}), \quad (1)$$

где L – индуктивность, а C – емкость контура. Для кольцеподобных структур, лежащих в одной плоскости, с диаметрально противоположным расположением зазоров индуктивность эквивалентного контура равна [6–8]:

$$L = 2,43 \cdot \Delta x \cdot \mu_0 \left\{ \ln \left[\frac{0,98}{w+t} \Delta x \right] - 1,84 \frac{w+t}{\Delta x} \right\}, \quad (2)$$

емкость эквивалентного контура:

$$C = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \operatorname{arctg} \left[\frac{h_\varepsilon(\varepsilon-1)}{2\pi(w+t)} \right] \right\} \frac{K[\sqrt{1-\Delta z^2}]}{K[\Delta z]}, \quad (3)$$

где

$$\Delta z = \frac{w}{w+2t}, \quad (4)$$

$$R_c = \frac{\rho_c}{h \cdot t} \cdot \frac{L}{\mu_0}, \quad (5)$$

$$R_d = \frac{1}{\sigma_\varepsilon} \cdot \frac{w \Delta x}{h_\varepsilon \cdot l(\Delta x - t)}, \quad (6)$$

где h_ε – толщина диэлектрической подложки; ε – относительная диэлектрическая проницаемость подложки; R_c – сопротивление эквивалентной электрической цепи, R_d – сопротивление эквивалентной электрической цепи, связанное с потерями в подложке; $K[\Delta z]$ – интеграл Лежандра 1-го рода:

$$K[\Delta z] = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\Delta z^2 \sin^2 \varphi}}. \quad (7)$$

Экспериментальные образцы преобразователей излучения с поглощающей метаповерхностью представляют собой кристалл поликристаллического кремния, легированного бором, с изолирующим слоем нитрида кремния толщиной 1 мкм и термоэлектрических элементов из Al-poly-Si (алюминий-поликремний), на которых сформированы метаповерхности из селективно поглощающих SRR элементов Ti-Au-Ti-SiO₂ (рис. 2–5). «Холодные» спаи термоэлементов

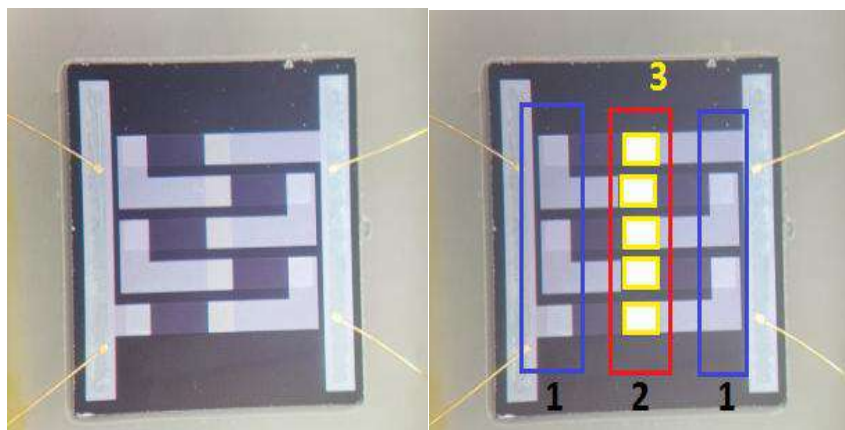


Рис. 2. Общий вид и характерная структура преобразователя с пятью термоэлектрическими преобразователями: 1 – область «холодных» элементов термоэлементов, 2 – область «горячих» элементов термобатареи, 3 – область размещения метаповерхности над чувствительной областью термоэлементов

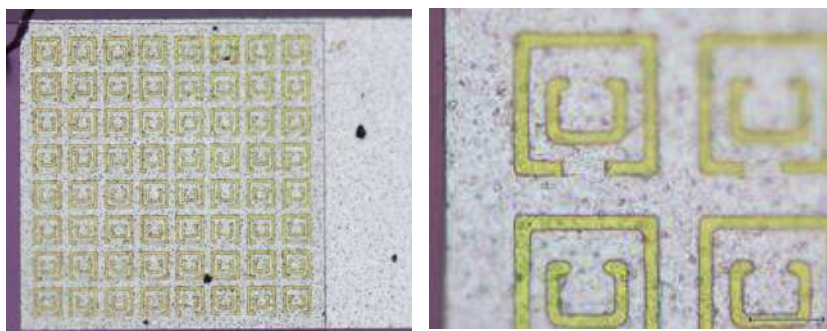


Рис. 3. Топологии и увеличенный фрагмент метаповерхности для селективного поглощения терагерцового излучения

находятся на периферийной части, «горячие» спаи термоэлементов размещены в центре кристалла. Следует отметить, что ELC-резонатор (электромагнитный резонатор с замкнутой электрической связью) наиболее эффективно взаимодей-

ствуется с электрическим полем плоской волны, когда вектор E волны ориентирован вертикально относительно щели в середине резонатора. Горизонтальная ориентация вектора E приводит к значительно более слабому взаимодействию, поскольку в этом случае он не индуцирует сильный резонансный ток в щели резонатора.

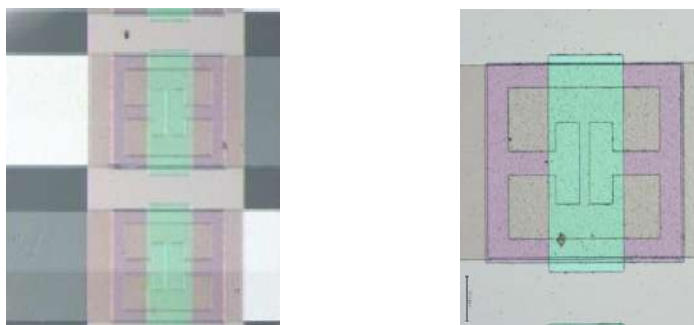


Рис. 4. Топологии и увеличенный фрагмент метаповерхности на основе планарных LC-резонаторов для селективного поглощения СВЧ излучения над «горячим» спаем термоэлемента

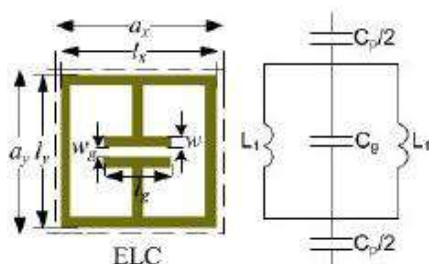


Рис. 5. Эквивалентная схема ELC-резонатора

Для проведения испытаний использовался специализированный стенд для измерения характеристик датчика теплового потока. При проведении испытаний поток оптического излучения составил $(4,0 \pm 0,1 \text{ кВт/м}^2)$, контроль потока оптического излучения в диапазоне $0,1\text{--}14,0 \text{ мкм}$ осуществлялся с помощью балансомера Пеленг СФ-06, контроль теплового потока осуществлялся с помощью измерителя

плотности теплового потока и температуры ИТП-МГ4.03/5 «Поток». Верификация теплового расчета всей конструкции в целом выполнялась с помощью пакета QuickField 6.6 и САПР «ГАММА».

Проведенные эксперименты подтвердили эффективность применения метаповерхностей для создания чувствительных датчиков терагерцового и СВЧ диапазона, и возможность создания как широкополосных, так и резонансных поглотителей излучения.

Литература

1. Yu N. Metasurfaces for Terahertz Wavefront Manipulation and Sensing / N. Yu, F. Capasso // *Nature Reviews Materials*. – 2019.
2. Linic S. Optical Metasurfaces for Energy Conversion / S. Linic [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2021.
3. Schuller J. Thermoelectric Metasurfaces for Infrared Detection / J. Schuller [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020.
4. Zhang W. Terahertz Sensing with Metamaterials: A Review / W. Zhang [et al.] // *ACS Photonics*. – 2021.
5. Vakil N. Engheta Graphene-Based Metasurfaces for Terahertz Sensing / N. Vakil // *Science Advances*. – 2020.
6. Engheta, N. *Metamaterials. Physics and Engineering Explorations* / Edited by N. Engheta, R. W. Ziolkowski – Wiley–IEEE Press. – 2006. – 440 p.
7. Грищенко С. Чувствительность резонансных характеристик частотно-избирательной поверхности на основе SRR-элементов / С. Грищенко, Н. Кисель, В. Черемисов // *Компоненты и технологии*. – 2014. – № 8. – С. 146–148.
8. Стаценко, Л. Г. Применение метаматериалов в антенных устройствах цифровых систем связи / Л. Г. Стаценко, М. М. Смирнова, Д. С. Север, Я. С. Дронин // *Журнал радиоэлектроники*. – 2024. – № 1.

**ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ,
ПОВЕРХНОСТНЫХ, ЛИНЕЙНЫХ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР
ПО СПЕКТРАМ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ
ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ**

В. П. Филиппова

ФГУП «Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии имени И. П. Бардина»,
г. Москва, varia.filippova@yandex.ru

Метод спектроскопии потерь энергии электронов (electron energy losses fine structure – EELFS), впервые описанный в [1], основан на дифракции вторичных электронов (в том числе относящимся к ним – Оже-электронов), возникающих при бомбардировке атомов каким-либо излучением (рентгеновским или электронным) и взаимодействующих с такими же электронами ближайшего атомного окружения.

В результате математической обработки первичного спектра Оже-электронов, основанной на Фурье-преобразовании, которое исходит из формулы Вульфа–Брэггов, связывающей длину волны электрона с межатомным расстоянием, получаются радиальные функции, называемые в [2] как «экспериментальные Фурье-трансформанты» (ЭФТ), положения пиков на которых соответствует межатомным расстояниям в кристаллической решетке.

Для интерпретации ЭФТ рассчитывают теоретические функции радиального распределения (ФРР) – количество атомов, расположенных на одинаковом расстоянии r от центра, т. е. лежащих на поверхности так называемой координатной сферы. Минимальный радиус имеет первая

координационная сфера, затем идет вторая и т. д. Радиус координационной сферы r и количество атомов N_r , расположенных на расстоянии r от атома, выбранного в качестве центрального, рассчитывается для различных структур, исходя из типа кристаллической решетки:

$$r = (a^2k^2 + b^2l^2 + c^2m^2 + 2abkl \cdot \cos\alpha + 2bcm \cdot \cos\beta + 2akcm \cdot \cos\gamma)^{1/2},$$

где, $k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (целые числа); $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры кристаллической ячейки.

Высота пиков ЭФТ, $N(r)$, как показано в работе [2], пропорциональна количеству атомов N_r , располагающихся на одинаковом расстоянии r от центрального атома, в расчете на единицу площади сферы радиусом r : $N(r) = N_r/4\pi r^2$.

На рис. 1 представлена схема, иллюстрирующая расположение атомов на координационной сфере для объемных, плоских и одномерных структур.

Для *объемных* структур атомы располагаются на поверхности координационной сферы, где плотность атомов обратно пропорциональна квадрату расстояния: $(r) \sim N_r/4\pi r^2$.

Для *двумерных структур*, в отличие от *объемных*, атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центрального, располагаются на поверхности цилиндра, высота которого (h) совпадает с толщиной исследуемой двумерной структуры. Поскольку площадь поверхности цилиндра (S , выделенная на рис. 1 темно-серым цветом) линейно зависит от его радиуса ($S = 2\pi r \cdot h$), то количество атомов на единицу площади будет обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi r h$. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место, когда исследуется объемная структура, но глубина выхода спектрального сигнала – невелика, как в методе EELFS. В последнем случае атомы также располагаются на поверхности цилиндра, высота которого

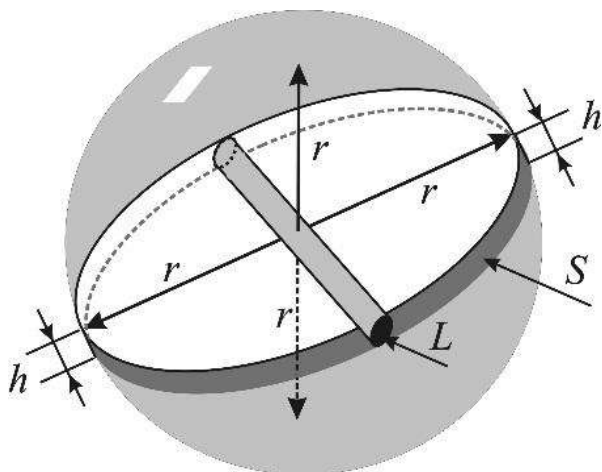


Рис. 1. Схема координационной сферы, иллюстрирующая зависимость плотности атомов $N(r)$ от радиуса r : $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$ – для трехмерных (объемных) структур; $N(r) \sim N_r/2\pi rh$ – для двумерных ($S = 2\pi rh$); $N(r) \sim N_r/L$ – для одномерных ($L = \text{const}$)

совпадает с глубиной выхода анализируемого сигнала (l). При этом, количество атомов на единицу площади также должно быть обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi rl$. Следуя предложенной логике (рис. 1), можно предположить, что при исследовании трехмерного объекта методом EELFS, имеющим малую глубину выхода анализируемого сигнала (l), при $r \geq l$ будет наблюдаться обратная зависимость от r : ФРП $\sim N_r/2\pi rl$, а при $r < l$ будет наблюдаться обратная квадратичная зависимость: ФРП $\sim N_r/4\pi r^2$.

Для одномерных (линейных) структур имеет место: $N(r) \sim N_r/L$, т. е. количество атомов на единицу площади вообще не должно зависеть от r , что проиллюстрировано на рис. 1, где выделенная черным площадь эллипса L равна площади поперечного сечения линейной структуры ($L = \text{const}$).

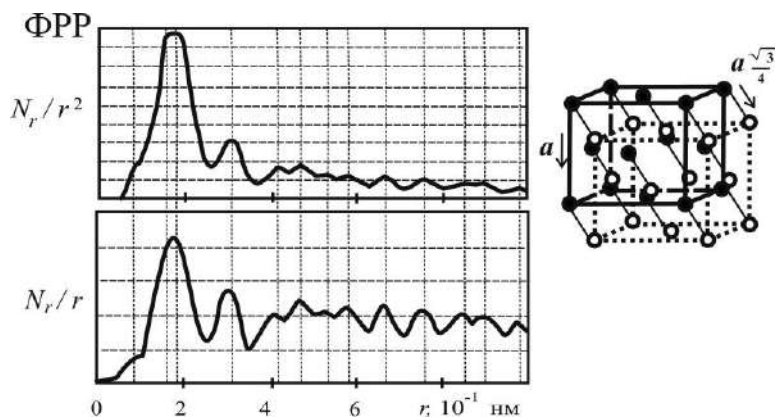
Описанное выше теоретическое построение ФРР применено далее к интерпретации ЭФТ, полученных методом EELFS, для аллотропных углеродных фаз: 1) объемный образец технического алмаза, размером порядка $\sim 1 \text{ мм}^3$; 2) углеродная структура, полученная трением графитового карандаша об индиевую пластину (в обычной атмосфере при комнатной температуре); 3) углеродная структура, полученная напылением углерода на медную проволоку, нагретую до 573 К в водородной атмосфере.

Предложенный подход основан на следующих трех позициях: 1) кристаллические структуры, образуемые атомами углерода, можно подразделить на объемные (алмаз, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и др.), поверхностные (графен, графаны) и линейные (карбин); 2) для пар атомов во всевозможных структурах аллотропного (чистого) углерода существует ограниченное число типов ковалентных связей (одинарной, двойной и тройной кратности); 3) существует корреляция между длиной ковалентной связи (межатомным расстоянием) и ее кратностью (количеством электронов, участвующих в связи), т. е., чем больше кратность ковалентной связи, тем короче межатомное расстояние.

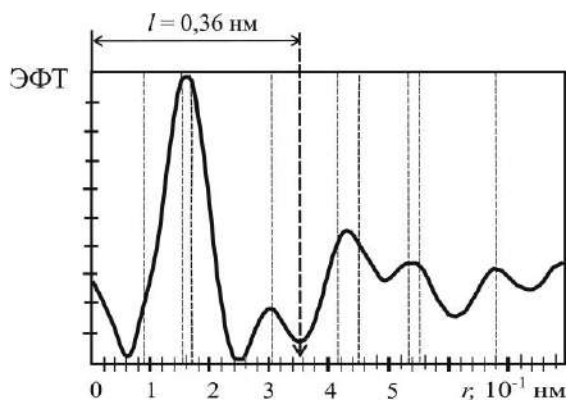
На рис. 2, *а*, *б* представлены ФРР для алмаза, рассчитанные по предложенной схеме (рис. 1) с учетом кристаллических параметров, взятых из [3] и ЭФТ объемного образца технического алмаза соответственно.

Указанная на рис. 2, *б* величина $l \approx 0,36 \text{ нм}$, соответствует глубине выхода анализируемого сигнала, согласно представленной ранее схеме (рис. 1), т. к. на этом расстоянии наблюдается изменение зависимости высоты пиков от r (радиуса координационной сферы) с обратно-квадратичной ($N(r) \sim 1/r^2$) на обратно-линейную ($N(r) \sim 1/r$). Это обстоятельство, как обсуждалось выше, очевидно связано с тем, что глубина выхода Оже-электронов, на дифракции

которых основан метод EELFS [2], меньше толщины исследуемого объемного материала, который в нашем случае представлен образцом технического алмаза.



a



б

Рис. 2. ФРР для алмаза (структура – двойная решетка ГЦК): N_r/r^2 – для объемных структур, N_r/r – для тонкого поверхностного слоя (*a*); ЭФТ для объемного образца технического алмаза (*б*)

На рис. 3, *а*, *б* представлены ФРП для α -карбина и β -карбина соответственно.

На рис. 4, *а*, *б* представлены ЭФТ двух наноуглеродных материалов, полученных разными способами.

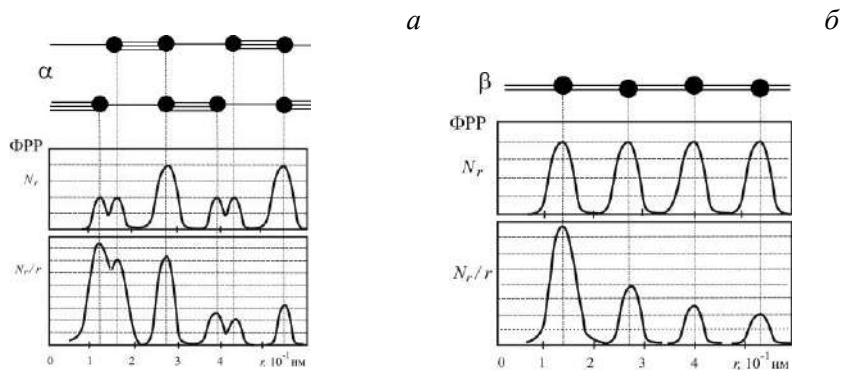


Рис. 3. ФРП для α -карбина: N_r – цепочка атомов вытянута вдоль одного направления, N_r/r – цепочка атомов закручивается на поверхности (*а*); ФРП для β -карбина: N_r – цепочка атомов вытянута вдоль одного направления; N_r/r – цепочка атомов закручивается на поверхности (*б*)

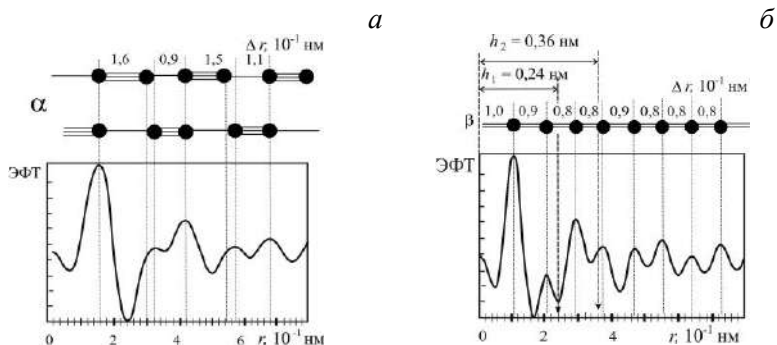


Рис. 4. ЭФТ для наноуглеродных материалов, полученных: трением индиевой подложки графитовым карандашом при комнатной температуре в обычной атмосфере (*а*); напылением углерода на медную подложку в водородной атмосфере при 573 К (*б*)

Сравнение ФРР (рис. 3, *a*) с ЭФТ (рис. 4, *a*), полученной для углеродной структуры на индиевой подложке, позволяет сделать следующие выводы. Соотношения расстояний между пиками рассматриваемой ЭФТ (рис. 4, *a*) соответствуют чередованию тройных и одинарных ковалентных связей в цепочке α -карбина, показанных на ФРР (рис. 3, *a*). При этом (рис. 4, *a* и 3, *a*) наблюдается наилучшее совпадение соотношений между величинами пиков, а именно: последовательность пиков состоит из двух больших, между которыми располагаются два маленьких пика; два первых больших пика (рис. 3, *a*) слились в один широкий (рис. 4, *a*). Таким образом, можно сделать вывод, что углеродная структура, полученная трением графитового карандаша об индиевую пластину, близка к линейной структуре α -карбина. При этом, наблюдаемое уменьшение высоты пиков ЭТФ, по мере увеличения радиуса координационной сферы (r) (рис. 4, *a*), которого не должно быть для линейной структуры согласно схеме, представленной на рис. 1, свидетельствует о том, что углеродный слой распределен («размазан») по поверхности индиевой подложки.

При сравнении ФРР (рис. 3, *б*) с ЭФТ для углеродной структуры на медной подложке (рис. 4, *б*) наблюдается следующее. Приблизительно одинаковые расстояния между пиками ЭФТ (рис. 4, *б*) соответствуют двойным ковалентным связям цепочки β -карбина, представленной на ФРР (рис. 3, *б*). При этом, изменение интенсивности пиков ЭФТ (рис. 4, *б*) по сравнению с отсутствием такового на ФРР (рис. 3, *б*) для линейной структуры может объясняться несколькими причинами, одна из которых – наличие изгибов и перегибов атомных цепочек реального β -карбина, приводящих к распределению его по поверхности подложки. Кроме того, на расстоянии $h_1 \approx 0,24$ нм, отмеченном на ЭФТ (рис. 4, *б*), наблюдается переход зависимости величины пиков от координационного радиуса r – с обратно-

квадратичной, $N(r) \sim 1/r^2$, на обратно-линейную, $N(r) \sim 1/r$. Этот переход на кривой ЭФТ, согласно схеме рис. 1, может быть связан с тем, что β -карбиновые цепочки собраны в пучки, и *толщина* исследуемого пучка β -карбиновых цепочек меньше глубины выхода анализируемого сигнала EELFS (рис. 2, б), где величина $l \approx 0,36$ нм. Второй переход радиальной зависимости с обратно-квадратичной, $N(r) \sim 1/r^2$, на обратно-линейную, $N(r) \sim 1/r$, наблюдаемый для величины пиков ЭФТ на рис. 4, б на расстоянии $h_2 \approx 0,36$ нм, вероятнее всего связан с *шириной* пучка атомных цепочек β -карбина, близкой к глубине выхода анализируемого сигнала EELFS ($l \approx 0,36$ нм, рис. 2, б). Поскольку диаметр атома углерода равен 0,12 нм, согласно справочника [3], то из ЭФТ (рис.4, б) получается, что пучок состоит из 6 атомных цепочек атомов углерода: 2×3 (две в высоту и три в ширину).

Полученные результаты открывают перспективы для изучения наноразмерных углеродных структур различного происхождения и применения.

Литература

1. EELFS method for investigation of equilibrium segregations on surfaces in steel and alloys / A. I. Kovalev [et al.] // Vacuum. – 1990. – Vol. 41, No. 7–9. – P. 1794–1795.
2. Филиппова В. П. Изучение объемных, поверхностных и одномерных структур аллотропного углерода по дифракционным спектрам потерь энергии Оже-электронов / В. П. Филиппова [и др.] // Изв. РАН. Серия физическая. – 2018. – Т.82, № 9. – С. 1263–1273.
3. Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И КУРКУМИНА И ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Л. Н. Филиппович^{1,2}, С. Н. Шахаб^{1,2,3}, А. С. Гулин³,
С. Н. Лемешонок¹, В. Е. Агабеков¹**

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
г. Минск, ichnm-lpp@mail.ru

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
г. Минск, luda1977@list.ru

³УО «Международный государственный экологический
институт им. А. Д. Сахарова» Белорусского государственного
университета, г. Минск

Путем квантово-химического моделирования установлено, что взаимодействие углеродных нанотрубок CNT(8,0–10,0) с Curcumin повышает реакционную способность куркумина и является энергетически выгодным, что важно для контролируемого высвобождения лекарственных средств. Получены композиционные пленочные материалы с высокой удельной проводимостью до 3,05 См/см и антимикробной активностью, что имеет потенциал при создании упаковочных материалов с антибактериальными свойствами, медицинских покрытий, систем доставки лекарственных препаратов.

Актуальным направлением в современной медицине является разработка новых композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ), благодаря их биodeградируемости и высокой биосовместимости, способности проникать в различные ткани организма и переносить большие дозы лекарственных средств в область раневого дефекта, оказывая терапевтический и диагностический эффекты

[1]. Высокая тепло- и электропроводность позволяет использовать их в управляемых системах высвобождения лекарственных препаратов, реагирующих на тепловые или электрические стимулы. Одним из эффективных способов повышения эффективности УНТ является их функционализация поверхностно-активными веществами (ПАВ), что способствует улучшению их диспергирования в полимерных матрицах [2]. В качестве полимерной основы используют биосовместимые, биоразлагаемые и в то же время нетоксичные полимеры – поливиниловый спирт (ПВС) и хитозан, широко применяемые в медицинских технологиях, включая материалы для перевязки ран и системы контролируемого высвобождения лекарств [3, 4].

Цель данной работы – квантово-химическое моделирование взаимодействия УНТ с биоактивным Curcumin и разработка на их основе пленочных материалов, изучение их структуры, электропроводности и антимикробной активности в полимерных матрицах.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны пленки, полученные из 9–10%-ного раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28–99, Германия) и 1,5 %-ного раствора хитозана (200 кДа, Биопрогресс, CD = 85%, Россия), содержащие (мас.%) глицерин (пластификатор) (2,8–3,0), борную кислоту H_3BO_3 (сшивающий агент) (0,05–0,10) с добавками УНТ (Таунит-М, Россия, 10–15 нм, длина 2 мкм) (0,1), ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, ROTH, Германия) (3,0), наночастицы ZnO (~100 нм) (0,2) и Curcumin (Fluka 28260, Sigma-Aldrich) (0,2) в смесях (вода–этиловый спирт–уксусная кислота). Полученные растворы отливали в обезжиренные спиртом чашки Петри и сушили при комнатной температуре. Внешний вид полученных пленок представлен на рис. 1.

Оптимизация геометрии молекулы Curcumin и комплекса с нанотрубкой CNT(8,0–10,0) проводилась с приме-

нием методов теории функционала плотности (DFT). Использовался гибридный функционал CAM-B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G. Все квантово-химические расчеты выполнены в программном комплексе Gaussian 09W с использованием процессора Ryzen 5 7500F. Моделирование взаимодействия молекулы Curcumin с нанотрубкой CNT(8,0–10,0) проводили в среде растворителя (вода) (рассмотрены различные конфигурации комплексов с последующим сравнением их полной энергии). Наиболее стабильные состояния определялись на основании минимальной полной энергии системы [5].

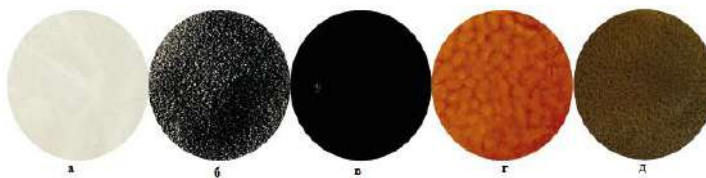


Рис. 1. Пленочные композиционные материалы различного состава: *а* – хитозан (№ 1); *б* – хитозан, УНТ, ПАВ (ЦТАВ) (№ 2); *в* – ПВС, УНТ, ПАВ (ЦТАВ) (№3); *г* – ПВС, Curcumin, ZnO (№ 4); *д* – ПВС, хитозан, УНТ, ПАВ (ЦТАВ), Curcumin (№ 5)

Результаты и выводы. В результате компьютерных расчетов установлено, что энергия (Hartree) равная 144,406368 нанотрубки CNT (8,0–10,0) выше, чем энергия (Hartree) 128,411278 комплекса CNT (8,0–10,0)/Curcumin, а энергия адсорбции (E_{ad}) соединения Curcumin на CNT(8,0–10,0) имеет отрицательное значение -33,256956 эВ, что свидетельствует о стабильности последнего (рис. 2, *в*) и его термической устойчивости.

По данным оптической люминисцентной спектроскопии (Планар Микро МБ, Беларусь) в образцах № 3 и № 5 наблюдается распределение УНТ в виде иголок размером до 10 мкм (рис. 3).

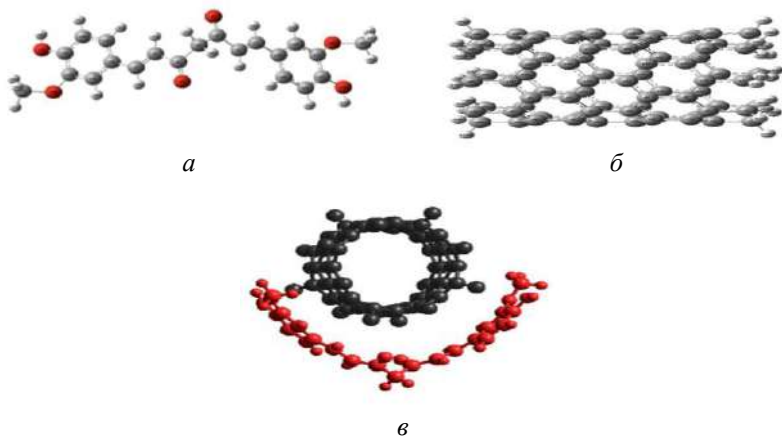
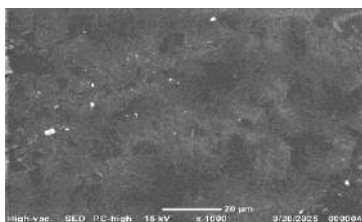
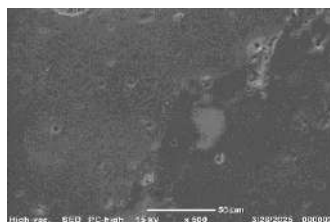


Рис. 2. Оптимизированные молекулы Curcumin (*a*),
CNT(8,0–10,0) (*б*), Curcumin и CNT(8,0–10,0) (*в*)
с помощью метода CAM-B3LYP/6-31G



Образец № 3



Образец № 5

Рис. 3. СЭМ изображение пленочных материалов

По данным импедансной спектроскопии (потенциостат-гальваностат Р45-Х) в диапазоне частот $1\text{--}10^6$ Гц полная удельная проводимость образцов пленок с различными функциональными добавками увеличивалась от $3,9 \times 10^{-6}$ (образец № 1) до 3,05 См/см (образец № 2) (таблица).

Антимикробная активность образцов пленок исследовалась методом диффузии в агар. Среднее значение зон подавления роста стандартных тест-культур микроорганизмов

для образцов № 4 и № 5, содержащих в своем составе наночастицы ZnO и Curcumin составило $13-15 \pm 0,1$ мм в отношении к тест-штаммам микроорганизмов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Таблица

Значения удельной проводимости образцов

№ образца	Состав	σ , См/см
1	Хитозан	$3,9 \times 10^{-6}$
2	Хитозан, УНТ, ПАВ (ЦТАВ)	3,05
3	ПВС, УНТ, ПАВ (ЦТАВ)	$6,61 \times 10^{-6}$
4	ПВС, Curcumin, ZnO	$9,89 \times 10^{-6}$
5	ПВС, хитозан, УНТ, ПАВ (ЦТАВ), Curcumin	0,1
6	ПВС, Curcumin, УНТ, ПАВ (ЦТАВ)	$2,8 \times 10^{-6}$
7	Хитозан, Curcumin, УНТ, ПАВ (ЦТАВ)	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Выводы. Таким образом, квантово-химические расчёты показали, что взаимодействие с УНТ повышает реакционную способность Curcumin и является энергетически выгодным, что важно для контролируемого высвобождения лекарственных средств. Варьируя состав полимерной матрицы, можно получать композиционные материалы с требуемой удельной проводимостью и антимикробной активностью, что имеет потенциал применения таких материалов для создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами, в медицинских покрытиях и системах доставки лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект T23Y3B-059 и ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», задание 8.4.2.2.

Литература

1. Митрофанова И. В., Мильто И. В., Суходоло И. В., Васюков Г. Ю. Возможности биомедицинского применения углеродных нанотрубок // Бюллетень сибирской медицины. – 2014. – Т. 13, № 1. – С. 135–144.
2. Зуева О. С., Сальников В. В., Осин Ю. Н., Зуев Ю. Ф. Влияние углеродных нанотрубок на супрамолекулярные структуры поверхностно-активных веществ. // Жидк. крист. и их практ. исп. – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 90–96.
3. Wang F., Wang R., Pan Y., Du M., Zhao Y., Liu H. Gelatin/Chitosan Films Incorporated with Curcumin Based on Photodynamic Inactivation Technology for Antibacterial Food Packaging // Polymers (Basel). – 2022. – Vol. 14, No. 8. – P. 1600.
4. Zhongguo Yi., Liao Qi., Xie Za Zhi. Research Progress of Polyvinyl Alcohol (PVA) Based on Hydrogel Dressings. // Chinese Journal of Medical Instrumentation. – 2018. – Vol. 42, No. 6. – P. 437–439.
5. Sheikhi M., Shahab S., Filippovich L., Khaleghian M., Dikumar E., Mashayekhi M. Interaction between new synthesized derivative of (E,E)-azomethines and BN(6,6-7)nanotube for medical applications: Geometry optimization, molecular structure, spectroscopic (NMR, UV/Vis, excited state), FMO, MEP and HOMO-LUMO investigations // J. Mol. Struct. – 2017. – 1146. – P. 881–888.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Р. Р. Хайдаров, О. У. Гапурова

Институт ядерной физики АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Разработка новых методов синтеза углеродных наноструктур является актуальной задачей современной материаловедческой науки, обусловленной их уникальными физико-химическими свойствами и широким спектром потенциальных применений в нанoeлектронике, биомедицине, катализе, сорбционных технологиях и т. п. Предложенный метод электрохимического окисления графитовых электродов с циклической сменой полярности в присутствии пероксида водорода представляет собой инновационный подход, позволяющий получать углеродные наночастицы с контролируемыми размерами (от 2–5 нм до 20 нм и более) и функционализированной поверхностью, содержащей карбоксильные группы (рис. 1). Такая модификация открывает новые перспективы для создания высокоэффективных сорбентов, способных решать задачи очистки окружающей среды, целевой доставки лекарств и разработки передовых композитных материалов, что подчеркивает высокую научную и практическую значимость работы в контексте современных вызовов нанотехнологий [1–4].

Наличие карбоксильных и карбонильных групп на поверхности наночастиц углерода, подтвержденное измерениями спектров поглощения в ИК области, обеспечивают гидрофильные свойства наночастиц, их отрицательный заряд в растворах, и, вследствие этого, высокую стабильность

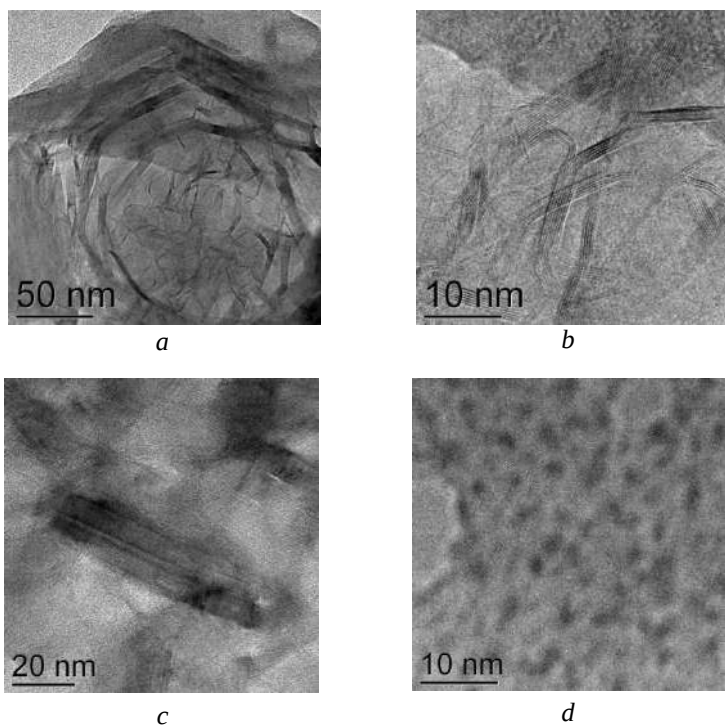


Рис. 1. Электронный снимок полученных растворов наноуглерода с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ): (*a, b* – в виде волокнистой структуры, *c* – в виде нанотрубок, *d* – в виде сферических наночастиц)

коллоидных растворов во времени, а размеры наночастиц не изменяются, по крайней мере, в течение 300 дней. Кроме того, наличие карбоксильных групп обеспечивает высокие сорбционные характеристики наночастиц углерода по отношению к некоторым одно- и двухвалентных ионов металлов, а также позволяет конструировать нанокомпозиты, обладающие новыми физическими и химическими свойствами. В качестве примера разработан способ синтеза конъюгированного наноуглеродом нанокомпозита на основе полиэтиленimina для задач водоподготовки.

Литература

1. Kiran A.V.R. Tumor microenvironment and nanotherapeutics: intruding the tumor fort / A. V. R. Kiran, G. K. Kumari, P. T. Krishnamurthy, R. R. Khaydarov // Biomaterials Science. – 2021 – No. 9, (23). – P. 7667–7704.
2. Khaydarov R. R., & Gapurova O. U. Groundwater purification and soil remediation using carbon colloids // Advances in Environmental Research. – 2024. – Vol. 102. – P. 163–181. Nova Science Publishers.
3. Ravi Kiran A. V. V. V., Kumari G. K., Krishnamurthy P. T., & Khaydarov R. R. Methods for enhancing dispersibility of carbon nanotubes // Emerging Applications of Carbon Nanotubes in Drug and Gene Delivery. – 2022. – P. 95–118.
4. Khaydarov R. R., Gapurova O. U., & Garipov I. T. Application of carbon nanoparticles for wastewater treatment // Upravlenie Tekhnosferoi. – 2024. – Vol. 2, Iss. 7. – P. 338–347.

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СМЕСЯХ

Р. М. Хуснутдинов

Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, Россия, khrm@mail.ru

В работе методом молекулярной динамики исследуются локальные структурные особенности фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области температур, включая фазу равновесной жидкости и переохлажденного расплава с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях. Выявлено наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава и определена критическая температура стеклования.

Введение. Заметным событием в области химии углерода стало открытие в XX веке новой аллотропной модификации углерода – фуллеренов [1]. Фуллерены – это устойчивые молекулярные формы углерода, которые состоят из 20 и более углеродных атомов [2]. В последнее время большое число работ посвящено изучению свойств конденсированных однокомпонентных фуллереновых систем – фуллеритов (C_n ($n \in [20, 720]$)) [3, 4]. Наиболее изученными здесь являются системы, состоящие из молекул C_{60} и C_{70} [5, 6]. В то время как исследования конденсированных фаз высших фуллеренов и их смесей затруднены сложностью их получения [7, 22].

В последнее время особый интерес у исследователей вызывает изучение полиаморфных переходов в однокомпонентных и бинарных фуллереновых системах, которые происходят при изменении термодинамических параметров:

температуры, давления, а также при облучении [8–11, 23]. В отличие от полиморфных превращений в кристаллических системах, в которых переходы обусловлены прежде всего изменением удельного объема и энтропии, полиаморфные переходы связаны в первую очередь с изменением ближнего структурного порядка (типа связи, координации ближайших соседей и т. п.). В настоящей работе исследуются локальные структурные особенности равновесного и переохлажденного расплавов фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях.

Детали моделирования. Молекулярно-динамическое моделирование расплава фуллереновой смеси выполнялось в NpT-ансамбле при давлении $p^* = 0.07$ ($p = 3.5$ МПа) в температурном диапазоне $T^* = [0.10 \div 0.60]$ ($T = [309 \div 1856]$ К)¹. Исследуемая система состояла из 32000 молекул (6400 и 25600 молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно), расположенные в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами задавалось с помощью эффективного потенциала межмолекулярного взаимодействия сферического типа – потенциала Жирифалько [12–14]:

$$U_{\alpha\beta}(r) = -\frac{\eta_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta}} \left[\frac{1}{(S_{\alpha\beta} - 1)^3} + \frac{1}{(S_{\alpha\beta} + 1)^3} - \frac{1}{(S_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})^3} - \frac{1}{(S_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta})^3} \right] + \\ + \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta}} \left[\frac{1}{(S_{\alpha\beta} - 1)^9} + \frac{1}{(S_{\alpha\beta} + 1)^9} - \frac{1}{(S_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})^9} - \frac{1}{(S_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta})^9} \right].$$

Здесь $S_{\alpha\beta} = \frac{r}{\sigma_{\alpha\beta}}$, $\frac{\sigma_{\alpha\beta}(a_{\alpha} + a_{\beta})}{2}$ – есть среднее межмолекулярное рас-

¹ Здесь и далее по тексту плотность и температура представлены в приведенных единицах.

стояние, $\delta_{\alpha\beta}=(a_{\alpha}-a_{\beta})/(a_{\alpha}+a_{\beta})$, коэффициенты $\eta_{\alpha\beta}$ и $\lambda_{\alpha\beta}$ определяются выражениями:

$$\eta_{\alpha\beta}=\frac{C_{\alpha\beta}}{48a_{\alpha}a_{\beta}(a_{\alpha}+a_{\beta})^4}, \quad \lambda_{\alpha\beta}=\frac{D_{\alpha\beta}}{36a_{\alpha}a_{\beta}(a_{\alpha}+a_{\beta})^{10}},$$

где $C_{\alpha\beta}$ и $D_{\alpha\beta}$ есть размерные постоянные, a_n – размер молекулы фуллерена C_n , определяемый как $a_n=a_{60}\sqrt{n/60}$, a_{60} есть размер молекулы C_{60} [14]. Для удобства все величины будут измеряться в приведенных единицах: длины в единицах $\sigma = 0.959$ нм, энергия – в единицах $\varepsilon = 0.444 \cdot 10^{-19}$ Дж, температура – в k_B/ε , плотность – в σ^3 , время – в единицах $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$, где m – масса молекулы фуллерена C_{60} , k_B – постоянная Больцмана. Амфорная фаза расплава была получена процедурой быстрого охлаждения со скоростью $\gamma^* = 0.0016$ ($\gamma = 10^{12}$ К/с). Интегрирование уравнений движений молекул выполнялось с помощью алгоритма Верлэ в скоростной форме с временным шагом $\tau^* = 0.001$ ($\tau = 5.0$ фс). Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия программой было выполнено 10^6 временных шагов и 10^5 шагов для вычисления структурных характеристик и функций распределения, а также для выполнения кластерного анализа. Для сокращения времени вычислений взаимодействие частиц на расстояниях $r_{\text{cut}} \geq 2.5\sigma$ не учитывалось.

Результаты моделирования. На рис. 1 представлены функции радиального $g(r)$

$$g(r)=\sum_{\alpha-\beta}W_{\alpha,\beta}g_{\alpha,\beta}(r)+2\sum_{\alpha-\beta}W_{\alpha,\beta}g_{\alpha,\beta}(r)$$

и углового $P(\theta)$ распределений ближайших соседей

$$P(\Theta)\frac{V}{N(N-1)(N-2)}\langle\sum_{i=1}^{N-2}\sum_{j=i+1k}^{N-1}\sum_{j+1}^N\delta(\Theta-\Theta_{ijk})\rangle$$

в расплаве фуллереновой смеси при различных температурах. Здесь δ есть функция Дирака, $g_{\alpha\beta}(r)$ – парциальные компоненты радиальной функции распределения молекул

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{n_{j\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad \alpha, \beta \in \{C_{60}, C_{70}\},$$

определяющие плотность вероятности расположения пары молекул в диапазоне от r до $r + \Delta r$. Величина $n_{j\beta}(r)$ определяет число молекул сорта β в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от j -й молекулы, L – длина ребра моделируемой ячейки, N_α и N_β число молекул сорта α и β соответственно. Величины $W_{\alpha,\beta} = x_\alpha x_\beta f_\alpha f_\beta / (x_i f_i^2)$ – весовые факторы, x_i и f_i – концентрации и длины рассеяния молекул фуллеренов соответственно. Длину рассеяния f_n рассматриваем как величину, соизмеримую с размером молекулы фуллерена C_n .

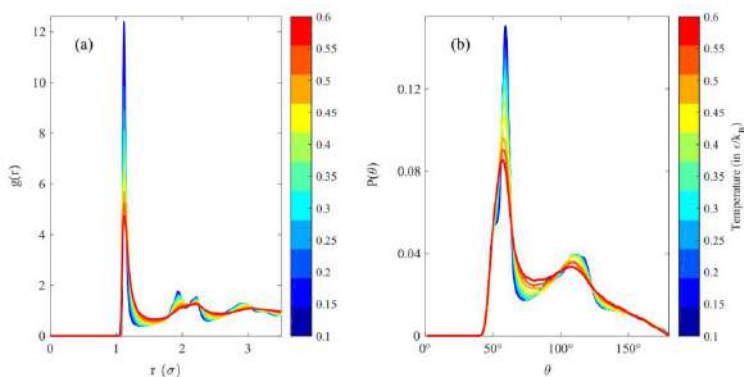


Рис. 1. Функции радиального $g(r)$ (a) и углового $P(\theta)$ распределений (b) ближайших соседей в расплаве фуллереновой смеси при различных температурах

Из рис. 1 видно, что с уменьшением температуры пики в функции радиального распределения становятся более вы-

раженными, наблюдается расщепление второго пика. Как известно, такие особенности в поведении радиальной функции свидетельствуют о формировании локальных структур и характерны для аморфных материалов [15]. Тот факт, что ближний порядок изменяется при охлаждении системы, подтверждается видом функции углового распределения $P(\theta)$ при различных температурах. Как видно из рисунка, переохлажденный расплав характеризуется более выраженными максимумами в функции распределения $P(\theta)$, а также дополнительным плечом при $\theta = 150^\circ$, который указывает на сложный политетраэдрический порядок [16].

С целью выявления изменений в ближнем порядке в бинарной молекулярной жидкости были рассчитаны температурные зависимости параметров трансляционного [17]

$$\rho = \frac{1}{r_{\max}} \int_0^{r_{\max}} |g(r) - 1| dr$$

и ориентационного порядков [18,19]

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \right|^2 \right).$$

Здесь $N_b(i)$ – число ближайших соседей для i -й молекулы, $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ – сферические гармоники, а θ_{ij} и ϕ_{ij} – полярные и азимутальные углы соответственно. Следует отметить, что каждый тип кристаллической решетки характеризуется уникальным набором значений параметров ориентационного порядка Q_l (где $l = 4, 6, 8, \dots$). Так, сравнивая рассчитанные значения Q_l со значениями Q_l^{id} для идеальных решеток, можно

определить наличие упорядоченных структур. Для идентификации кристаллической структуры обычно используются вращательные инварианты второго рода (Q_4 , Q_6), которые легко вычисляются для идеальных кристаллов. Указанные инварианты для разных типов решеток приведены в табл. 1. Для жидкости значения представленных параметров близки к нулю.

Таблица 1

Параметры ориентационного порядка для гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ), простой кубической (ПК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и икосаэдрической (ИКО) кристаллических структур

Кристаллические структуры	Q_4	Q_6
ГЦК	0.190	0.574
ГПУ	0.097	0.484
ПК	0.763	0.353
ОЦК	0.082	0.500
ИКО	0	0.663

Для оценки температуры перехода из жидкого состояния в аморфную фазу был рассчитан параметр порядка Вендта-Абрахама [20] $R^{WA} = g_{\min} / g_{\max}$. Здесь $g_{\max}$ и $g_{\min}$ представляют значения первого максимума и первого минимума радиальной функции распределения частиц соответственно.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров трансляционного (a) и ориентационного (b) порядков. Во вставке (рис. 2) представлена температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама. По пересечению

интерполяционных линий была определена критическая температура стеклования системы, которая составила $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ K).

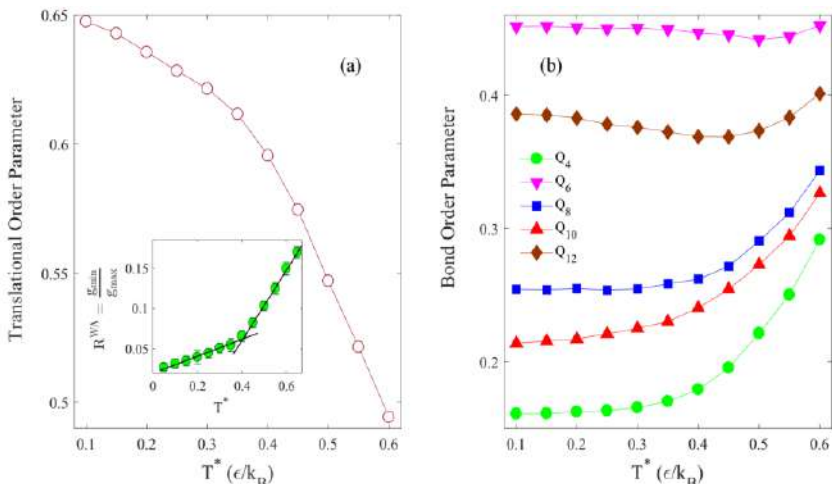


Рис. 2. Температурные зависимости параметров трансляционного (a) и ориентационного (b) порядков. Вставка: температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама. Пересечение интерполяционных линий определяет критическую температуру стеклования системы, которая составляет $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ K)

Как видно из рис. 2, с уменьшением температуры наблюдается заметное увеличение трансляционного порядка и уменьшение ориентационного порядка, что свидетельствует о формировании в системе ближнего икосаэдрического порядка.

Детальный анализ ближнего порядка в переохлажденной фуллереновой смеси был выполнен в рамках кластерного анализа, основанного на методе многогранников Вороного [21, 22]. Метод многогранников Вороного представляет собой разбиение плоскости некоторого конечного множества

точек на многоугольники. Иногда многогранники Вороного сопоставляются с многоугольниками Дирихле и ячейками Вигнера-Зейтца. Многогранник Вороного описывается индексами $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$. Здесь величина n_i обозначает количество граней с i ребрами, сумма же значений n_i определяет координационное число системы, т. е. $z = \sum_i n_i$. Преимущество

метода многогранников Вороного по сравнению с другими методами структурного и кластерного анализов заключается в способности выявлять в системе как идеальные, так и искаженные кристаллические структуры. Так, например, идеальный икосаэдрический кластер с пятилучевой симметрией описывается индексом Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, в то время как искаженные ИКО-кластеры обозначаются индексами $\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, (где $x = 1, 2, 3, 4$). Стоит отметить, что традиционный метод Вороного не способен различить идеальные или почти идеальные кристаллические структуры с ГЦК и ГПУ симметриями. Так, для обоих типов кристаллических структур (ГЦК и ГПУ) индексы Вороного принимают значения равные $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$. Для различных типов симметрии кристаллов индексы Вороного представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлено распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4, Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и синие точки отмечены при температурах $T^* = 0.60$ ($T = 1856$ К) и $T^* = 0.10$ ($T = 309$ К) соответственно) (слева) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (справа).

Как видно из рис. 3, оба метода кластерного анализа, основанные на вычислении вращательных инвариантов и расчете многогранников Вороного демонстрируют наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава фуллереновой смеси. Так, в переохлажденном распла-

ве фуллереновой смеси ближний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.3\%$) и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров ($\sim 17\%$), обозначенных индексами Вороного: $\langle 0, 1, 10, x \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, где $x = 1, 2, 3$ и 4 .

Таблица 2

Индексы Вороного для различных типов кристаллических симметрий

Кристаллическая симметрия	Индексы Вороного	Комментарии
ГЦК	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 7 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
ГПУ	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГПУ-многогранник
ОЦК	$\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$	Идеальный ОЦК-многогранник
ИКО	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	Идеальный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$.	Искаженный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 2, 8, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$.	Искаженный ИКО-многогранник

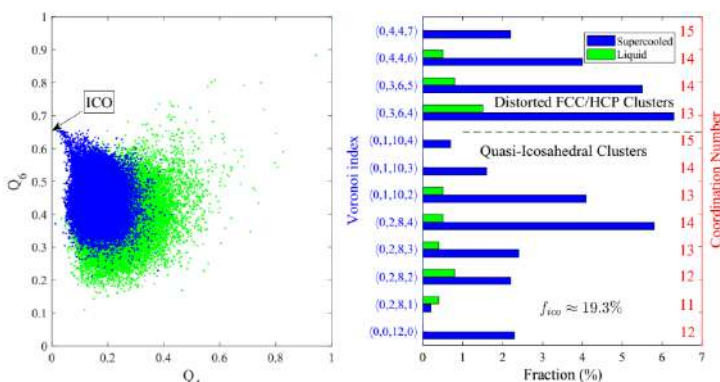


Рис. 3. Распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4, Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и синие точки отмечены при температурах $T^* = 0.60$ ($T = 1856$ K) и $T^* = 0.10$ ($T = 309$ K) соответственно) (слева) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (справа)

Закключение. В настоящей работе представлены результаты структурного и кластерного анализа на основе данных моделирования молекулярной динамики фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области температур, включающей равновесное жидкое состояние и фазу переохлажденного расплава. Показано, что с уменьшением температуры наблюдается рост значений параметра трансляционного порядка, в то время как значения параметра ориентационного порядка уменьшается. Это свидетельствует о формировании ближнего икосаэдрического порядка в переохлажденной фазе бинарной фуллереновой смеси [23]. Установлено, что структура переохлажденной бинарной молекулярной жидкости характеризуется наличием в основном искаженными икосаэдрическими кластерами (включающие фрагменты и квази-икосаэдрические кластеры), а также незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.3\%$).

Литература

1. Коваленко В. И., Хаматгалимов А. Р. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов [Текст] // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – С. 1094–1102.
2. Хаматгалимов А. Р., Коваленко В. И. Эндоедральные высшие металлофуллерены: структура и свойства [Текст] // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 28–36.
3. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C₆₀ A New Form of Carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354–358.
4. Kroto H. W., Heath J. R., O' Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162–163.
5. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. Г. Ляпин [и др.] // УФН. – 1997. – Т. 167. – С. 1019–1022.
6. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – Т. 165. – С. 977–1009.
7. Бражкин В. В., Ляпин А. Г. Превращения фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах // УФН. – 1996. – Т. 166. – С. 893–897.
8. Агафонов С. С., Глазков В. П., Кокин И. Ф., Соменков В. А. Полиаморфный переход в аморфных фуллеритах // ФТТ. – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 1245–1247.
9. Borisova P. A., Blanter M. S., Brazhkin V. V., Somenkov V. A., Filonenko V. P. Phase transformations in amorphous fullerite C₆₀ under high pressure and high temperature // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – Vol. 83. – P. 104–108.
10. Хуснутдинов Р. М., Мокшин А. В., Тахавиев И. Д. Микроскопическая динамика аморфной фуллереновой смеси C_{60x}/C_{70(1-x)} // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 2. – С. 393–398.
11. Хуснутдинов Р. М., Хайруллина Р. Р. Процессы

структурообразования в фуллереновых смесях // ФТТ. – 2023. – Т. 65, № 1. – С. 164–169.

12. Girifalco L. A. Interaction potential for carbon (C_{60}) molecules // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95. – P. 5370–5371.

13. Kni   K., Fischer J. E., Girifalco L. A., McGhie A. R., Strongin R. M., Smith A. B. Fullerene alloys // Solid State Commun. – 1995. – Vol. 96. – P. 739–743.

14. Zubov V. I., Zubov I. V. Thermal Vacancy Effects on the Thermodynamic Properties and Stability of Fullerites // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 14627–14631.

15. Хуснутдинов Р. М., Мокшин А. В. Локальный структурный порядок и одночастичная динамика в металлическом стекле [Текст] // Изв. РАН. Серия физич. – 2010. – Т. 74, № 5. – С. 677–680.

16. Jakse N., Le Bacq O., Pasturel A. Local order and dynamic properties of liquid and undercooled Cu_xZr_{1-x} alloys by ab initio molecular dynamics // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 174203(1)–174203(6).

17. Yan Z., Buldyrev S.V., Kumar P., Giovambattista N., Debenedetti P. G., Stanley H.E. Structure of the first- and second-neighbor shells of simulated water: Quantitative relation to translational and orientational order // Phys. Rev. E. – 2007. – Vol. 76. – P. 051201.

18. Steinhardt P. J., Nelson D. R., Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28. – P. 784–805.

19. Lechner W., Dellago C. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 129. – P. 114707.

20. Хуснутдинов Р. М., Хайруллина Р. Р., Юнусов М. Б. Молекулярно-динамические исследования процесса кристаллизации и роста газовых гидратов в сильно переохлажденной двухфазной системе «метан–вода» // ФТТ. – 2023. – Т. 65, № 2. – С.339–343.

21. Wang C. C., Dong K. J., Yu A. B. Analysis of Voronoi clusters in the packing of uniform spheres // AIP Conf. Proc. – 2013. – Vol. 1542. – P. 353–356.

22. Pan S.-P., Feng S.-D., Qiao J.-W., Wang W.-M., Qin J. - Y. Crystallization pathways of liquid-bcc transition for a model iron by fast quenching // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5. – P. 16956.

23. Phase Transitions in a Mixture of Amorphous C_{60} and C_{70} Fullerene Phases at High Temperatures and Pressures / M. S. Blanter [et al.] // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2018. – Vol. 82, No. 9. – P. 1096–1100.

О СТРУКТУРЕ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С АЗОТ-МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

**В. Н. Целуйкин, А. И. Трибис, А. С. Джумиева,
С. В. Брудник, А. В. Яковлев**

Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю. А.», г. Энгельс, Россия

Никелирование является одним из наиболее распространенных технологических процессов в гальванотехнике. Покрытия на основе никеля отличаются твердостью, коррозионной стойкостью и хорошей адгезией. Но зачастую функциональные свойства электрохимического никеля недостаточны для модифицирования металлических поверхностей. Эффективным методом улучшения эксплуатационных характеристик электролитических никелевых покрытий является включение в их состав различных дисперсных частиц. Для этого получают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) из электролитов-суспензий. Структура и свойства КЭП во многом обусловлены природой дисперсной фазы. Перспективными дисперсными материалами являются различные углеродные и углеродсодержащие вещества, среди которых выделяется оксид графена (ОГ). В структуре ОГ углеродные атомы связаны с оксидными функциональными группами, благодаря которым он является гидрофильным и формирует стабильные водные дисперсии. ОГ инертен в агрессивных средах, что обуславливает возможность его использования

для коррозионной защиты. Поэтому представляет интерес модификация ОГ азотом с целью усиления его антикоррозионной активности. Для этого могут быть использованы различные азотсодержащие органические соединения, среди которых выделяется триэтаноламин. Следует ожидать, что азот-модифицированный оксид графена (АМОГ), при включении в матрицу электрохимических осадков, будет способствовать улучшению их эксплуатационных характеристик.

Цель данной работы – получить КЭП никель–АМОГ, исследовать их структуру и коррозионные свойства.

ОГ синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита. Затем оксид графена диспергировали в дистиллированной воде при ультразвуковом воздействии и с триэтаноламином помещали в автоклав. Получали азот-модифицированный оксид графена методом гидротермального синтеза, промывали дистиллированной водой и сушили.

Введение порошка дисперсной фазы АМОГ в объем сульфатно-хлоридного электролита никелирования значительным образом сказывается на скорости протекания катодных реакций. В присутствии АМОГ хроновольтамперограмма смещается в сторону менее отрицательных потенциалов. Соответственно, токи осаждения КЭП никель–АМОГ возрастают по сравнению с чистым никелем, что указывает на увеличение скорости электродного процесса.

Изучение морфологии покрытий методом сканирующей электронной микроскопии позволило установить, что чистый никель характеризуется неупорядоченной аморфной поверхностью, тогда как микроструктура КЭП никель–АМОГ плотная и мелкокристаллическая. Можно предположить, что частицы азот-модифицированного оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способст-

вуют равномерному распределению никелевого осадка по катодной поверхности.

Рентгенофазовый анализ электролитического покрытия и КЭП никель–АМОГ показал, что под воздействием добавки азот-модифицированного оксида графена происходит значительное изменение кристаллической структуры никеля. Появление пика углерода на дифрактограмме КЭП никель–АМОГ подтверждает включение дисперсной фазы азот-модифицированного оксида графена в состав никелевой матрицы. В присутствии АМОГ кристаллическая решетка никеля претерпевает изменения в росте.

Потенциодинамическим методом было изучено коррозионно-электрохимическое поведение никелевых покрытий в 0.5 М растворе серной кислоты. Сравнение хроновольтамперограмм показывает значительное уширение пассивной области КЭП никель–АМОГ по сравнению с электрохимическим никелем, не модифицированным дисперсной фазой. Очевидно, уширение пассивной области композиционного покрытия определяется влиянием азот-модифицированного оксида графена. Результаты исследований в 0.5 М H_2SO_4 дали основания предположить, что скорость коррозионных процессов на КЭП никель–АМОГ будет меньше, чем на электролитических осадках чистого никеля.

Скорость коррозии определяли по потере массы исследуемыми покрытиями при выдерживании их в 3.5% NaCl в течение 24 часов. Испытания в среде хлорида натрия показали, что скорость коррозии КЭП никель–АМОГ снижается приблизительно в 1.50 раза по сравнению с осадками чистого никеля (таблица).

Улучшение коррозионных характеристик композиционных покрытий можно объяснить влиянием нескольких факторов. Частицы азот-модифицированного оксида графена в никелевой матрице будут действовать как барьер, препятствующий иницированию и распространению коррозионного

процесса. Кроме того, они будут образовывать с никелем коррозионные гальванические микроэлементы, способствующие анодной поляризации. Поскольку КЭП никель–АМОГ имеют мелкокристаллическую структуру, наличие

Таблица

Скорость коррозии никелевых покрытий, мм/год

Плотность тока i_k , А/дм ²	Никель	КЭП никель– АМОГ
7	0.656	0.430
8	0.574	0.369
9	0.451	0.287
10	0.328	0.185

указанных микроэлементов в их составе будет способствовать равномерному распределению тока коррозии по поверхности. Кроме того, влияние дисперсной фазы в структуре КЭП на коррозию проявляется лишь когда частицы на границах фаз или по всему объему образуют соединения, более коррозионностойкие, чем металлическая матрица. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход включения дисперсной фазы. Очевидно, в случае композиционных покрытий никель–АМОГ имеет место образование подобных соединений.

Таким образом, при введении дисперсии азот-модифицированного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются композиционные покрытия. Включение АМОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению их микроструктуры. Азот-модифицированный оксид графена оказывает определяющее влияние на коррозионные характеристики изученных КЭП.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И СПИНОВЫХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

**В. Л. Шапошников¹, А. В. Кривошеева¹,
В. А. Пушкарчук¹, А. Л. Пушкарчук², С. А. Кутень³,
Д. В. Ермак³, В. Е. Борисенко¹**

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

³Институт ядерных проблем, Белорусского государственного
университета, г. Минск

Выполнено квантово-химическое моделирование нанокластеров $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с точечными дефектами замещения атомов N на атомы C. Установлено, что внедрение атомов углерода приводит к появлению примесных уровней и формированию спиновой плотности. Показано, что такие модификации позволяют управлять электронной и спиновой структурой материала, что открывает перспективы для его применения в спинтронике.

Введение. Двумерные (2D) ферромагнитные материалы являются идеальными кандидатами для модулей памяти и логических элементов следующего поколения. В дополнение к традиционным переходным металлам или ферромагнитным редкоземельным материалам в последнее время предпринимаются шаги по изучению ферромагнитных материалов, не содержащих металлы, которые являются более безопасными и доступными. Однако в отсутствие локализованных спинов, такие материалы по своей природе являются диамагнетиками. Следовательно, для получения безметаллового ферро-

магнетизма требуется точная настройка электронной структуры, которая может быть достигнута путем точной модуляции магнитного взаимодействия посредством структурных оптимизаций.

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), аналог графена и типичный безметалловый 2D материал, широко исследуется из-за своих уникальных оптических и электронных свойств, а также хорошей химической и термической стабильности [1].

Модель, объект и метод. В проведенных исследованиях с использованием квантово-химических расчетов с полной оптимизацией геометрии моделировалось формирование дефектов, приводящих к спиновой поляризации в наноструктурированном (НС) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на примере одного слоя 1CN ($\text{C}_{18}\text{N}_{28}\text{H}_{12}$), структура которого после оптимизации геометрии приведена на рис. 1. Моделирование различных вариантов формирования дефектов за счет замещения атомов N на атомы C и формирования спиновых состояний проводилось в соответствии с методикой, предложенной в работе [2]. Были сгенерированы два варианта моделей дефектов, предложенных в [2], обозначим их следующим образом $g\text{-CN-c}$ – наноструктура с атомарным строением $\text{C}_{19}\text{N}_{27}\text{H}_{12}$ (рис. 2, *а*) и $g\text{-CN-j}$ – наноструктура с атомарным строением $\text{C}_{19}\text{N}_{27}\text{H}_{12}$ (рис. 2, *б*). Расчеты исследуемых наноструктур (НС) проводились методом HF-3c/MINIS/ [3] с использованием программного пакета ORCA 5.03 [4]. Для визуализации использовался программный пакет Chemcraft [5].

Отметим, что при формировании слоя 1CN происходит его «скручивание» в центральной области соединения гептазиновых колец (рис. 1).

Результаты и их обсуждение. Для данного набора НС методом HF-3с была рассчитана электронная структура. На рис. 3 представлены результаты расчета электронной структуры соответствующих НС. Для дефектных структур расчеты

проводились в приближении неограниченного метода Хартри–Фока. В данном приближении состояния со спином вверх (α) и вниз (β) рассчитывались отдельно, что позволило отслеживать изменение спиновой плотности в системе (спиновую поляризацию) при формировании дефектов.

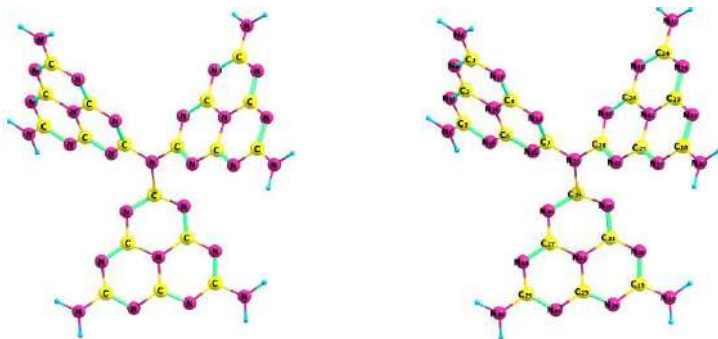


Рис. 1. Наноструктура 1CN g-C₃N₄ на основе гептазина после оптимизации геометрии

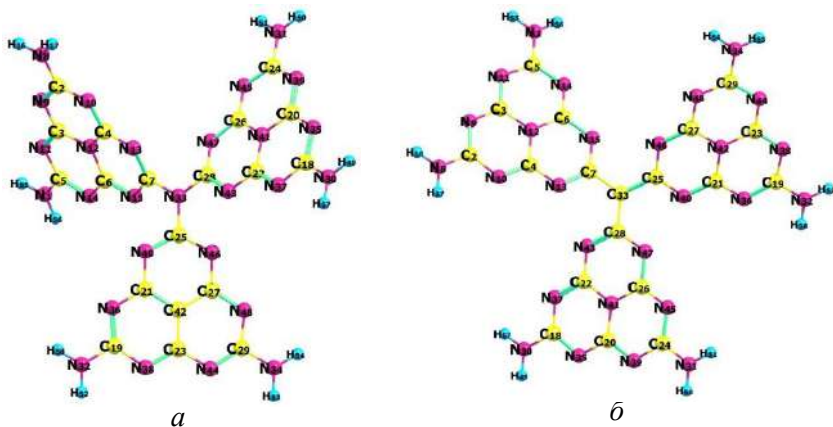


Рис. 2. Наноструктуры моделирующие дефекты: *a* – g-CN-s (дефект формируют атомы C₂₃–C₄₂); *b* – g-CN-j (дефект формируют атомы C₂₈–C₃₃) в g-C₃N₄ на основе гептазина после оптимизации геометрии

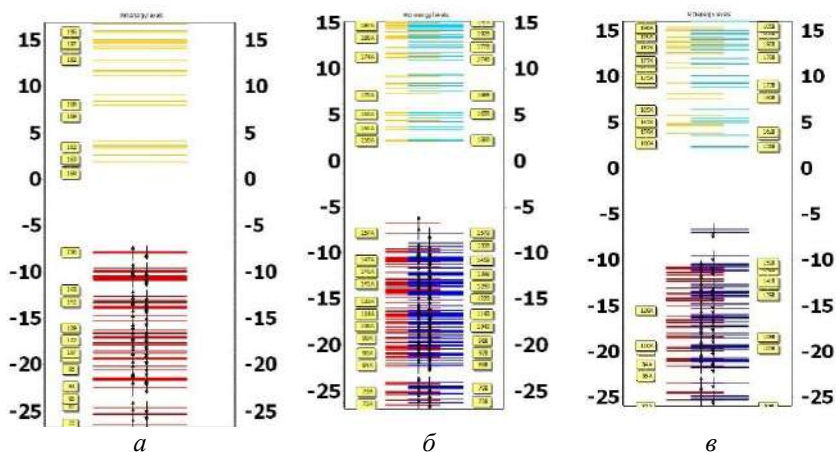


Рис. 3. Электронная структура НС 1СN моделирующей $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на основе гептазина после оптимизации геометрии (а); электронная структура НС, моделирующая дефект $g\text{-CN-c}$ (дефект формируют атомы $\text{C}_{23}\text{--C}_{42}$) (б); электронная структура НС, моделирующая дефект $g\text{-CN-j}$ (дефект формируют атомы $\text{C}_{23}\text{--C}_{42}$) (в)

В таблице указаны значения энергии высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (НОМО и LUMO соответственно), и $\Delta E = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$ соответствующих электронной структуре, приведенной на рис. 3.

Для стартовой бездефектной модели НОМО сопоставляется с краем валентной зоны, LUMO – с дном зоны проводимости, а ΔE – с запрещенной зоной.

На рис. 4 приведены результаты расчета локализации спиновой плотности $\rho_s = \rho_\alpha - \rho_\beta$ исследуемых НС в виде 3D изоповерхностей.

Симметричное расположение электронной структуры относительно центра между значениями энергий НОМО и LUMO, по аналогии с графеном, можно рассматривать как начало формирования точки Дирака. Изменение ΔE для различных конфигураций дефектов свидетельствует о возмож-

ности управления электронной структурой НС в области локализации дефекта. Край валентной зоны (НОМО) 1CN формируется за счёт волновых функций, локализованных на атомах N, а потолок зоны проводимости (LUMO) – за счёт волновых функций, локализованных на атомах С. При образовании дефектов в электронной структуре формируется ряд заполненных состояний.

Таблица

Значения энергии (эВ) исследуемых структур

Орбитали	1CN	g-CN-c	g-CN-j
НОМО α	-7.715	-6.614	-10.751
LUMO α	1.904	2.179	3.909
НОМО β		-7.860	-6.6118
LUMO β		2.184547248	2.306
ΔE	9.618	8.793	8.91794

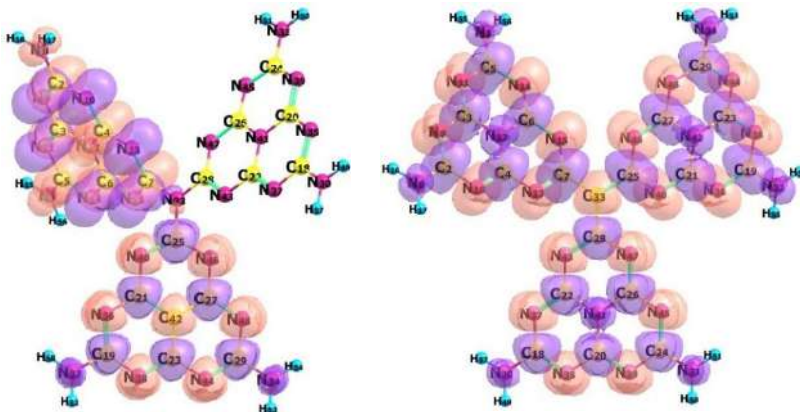


Рис. 4. Распределение спиновой плотности ρ_s исследуемых структур в виде 3D изоповерхностей. G-C-c – слева, g-CN-j – справа

Таким образом, при образовании дефектного наноструктурированного g-C₃N₄, содержащего примесные атомы С,

в запрещённой зоне формируются наборы примесных уровней, энергетическое положение и локализация которых зависит от атомарной структуры и спиновых характеристик комплекса. Для атомов, формирующих дефекты, происходит поляризация спиновой плотности, что говорит о возможности управления спиновыми свойствами НС в области локализации дефекта.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов управления электронными свойствами нано- $\text{g-C}_3\text{N}_4$, в том числе для перспективных применений в области спинтроники, где важную роль играет настраиваемая электронная и спиновая поляризация материала.

Работа выполнена в рамках проекта ГПНИ «Конвергенция 2025».

Литература

1. Collaborative enhancement of photon harvesting and charge carrier dynamics in carbon nitride photoelectrode / Huang M. [et al.] // Appl. Cat. B: Env. – 2018. – Vol. 237. – P. 783–790.
2. Spin-polarization and ferromagnetism of graphitic carbon nitride materials / X. Zhang [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol. 1, No. 39. – P. 6265–6270.
3. Sure R., Grimme S. Corrected small basis set Hartree-Fock method [HF-3c/MINIS] for large systems // J. Comput. Chem. – 2013. – Vol. 34, No. 14. – P. 1672–1685.
4. Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0 // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – P. e1606 (1–15).
5. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com>.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР

А. Г. Шеляг, М. В. Ильина

Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

За последние годы произошел большой скачок в развитии электронных технологий. В связи с чем возникает необходимость создания новых элементов памяти, характеризующихся высокой эффективностью и быстродействием [1]. Одной из перспективных структур для создания энергонезависимой памяти являются мемристоры, которые могут быть использованы для хранения информации [2]. Проблемой является поиск материалов для создания мемристоров, обеспечивающих стабильное резистивное переключение. Предварительные исследования показали перспективность использования углеродных материалов для решения поставленной задачи [3, 4].

Целью данной работы является исследование резистивного переключения в легированных азотом углеродных нанотрубках (N-УНТ) для создания мемристорных структур.

В качестве экспериментальных образцов выступали массивы вертикально ориентированных N-УНТ, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) при температуре 575 °С в потоках ацетилена и аммиака в соотношении 1 : 3 (70 и 210 см³/мин), время роста 30 мин. Длина нанотрубок – 1,7 мкм, диаметр – 67 нм. Концентрация азота составляла около 10%. В качестве нижнего контакта выступала пленка молибдена толщиной 100 нм.

Исследования выполнялись методом атомно-силовой микроскопии с использованием зонда с проводящим покрытием Pt. В процессе измерения на нижний контакт подавалась серия прямоугольных импульсов с амплитудой от 0 до 10 В, от 0 до 6 В и обратно. АСМ зонд был заземлен.

Исследование образца вертикально ориентированных N-УНТ показало (рис. 1), что проводимость N-УНТ зависит от силы прижима острия зонда к вершинам нанотрубок. Так, при подаче отрицательных импульсов напряжения от -10 до -3 В N-УНТ находится в высокоомном состоянии и в системе «нижний контакт–N-УНТ–АСМ зонд» протекает ток близкий к нулю, что обусловлено высокой силой прижима зонда к N-УНТ, равной 2 мкН, и соответствующей ей величине положительного поверхностного потенциала (рис. 1, а).

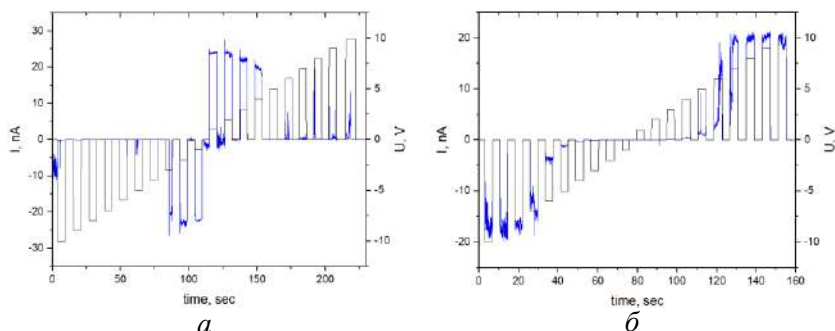


Рис.1. Экспериментальные токовременные зависимости тока, протекающего в системе «нижний контакт–N-УНТ–АСМ зонд», при приложении прямоугольных импульсов напряжения: при силе прижима 2 мкН (а) и при силе прижима 1,8 мкН (б)

При подаче отрицательных импульсов до 0 В, а также в области положительных до 4 В система переключается в низкоомное состояние, что связано с высоким внутренним полем N-УНТ, полностью не компенсируемым внешним электриче-

ским полем. При уменьшении силы прижима острия зонда к вершинам нанотрубок до 1,8 мкН N-УНТ в области напряжений от -10 до -7 В, а также в области от 7 до 10 В находится в низкоомном состоянии (рис. 1, б). Данная зависимость объясняется уменьшением исходной деформации и соответствующего внутреннего поля N-УНТ при меньшей силе прижима. Как результат, при данных напряжениях не наблюдается полная компенсация внешнего электрического поля и в системе «нижний контакт–N-УНТ–АСМ зонд» протекает ток до 20 нА (рис. 1, б).

Также были проведены исследования зависимости проводимости N-УНТ от направления внешнего электрического поля и величины предшествующего импульса напряжения. Так, при подаче серии прямоугольных импульсов с амплитудой от 10 до -10 и от 6 до -6 В анализ полученных результатов (рис. 2) показал, что в области положительных импульсов напряжения от 10 до 7 В N-УНТ находится в низкоомном состоянии и в системе «нижний контакт– N-УНТ–АСМ зонд» протекает ток, пропорциональный величине внешнего электрического поля (рис. 2, а). Затем при напряжении 7 В наблюдается переключение N-УНТ в высокоомное состояние, которое сохраняется до приложения импульса отрицательного напряжения -7 В ток в системе близок к нулю, что вызвано изначальной деформацией изгиба нанотрубки под действием прижима зонда и соответствующей ей величине положительного поверхностного потенциала (рис. 2, а).

Затем при подаче положительных импульсов напряжения от 6 В переключения не происходит и N-УНТ остается в низкоомном состоянии, что связано с недостаточным значением внешнего электрического поля (рис. 2, б). Таким образом, мы наблюдаем линейную зависимость тока от напряжения.

Далее исследовалась зависимость резистивного переключения от времени между импульсами. Подавалась серия

тех же импульсов напряжения, при той же силе прижима. Увеличив время между импульсами до 10 с, были получены результаты, представленные на рис. 2, в, г.

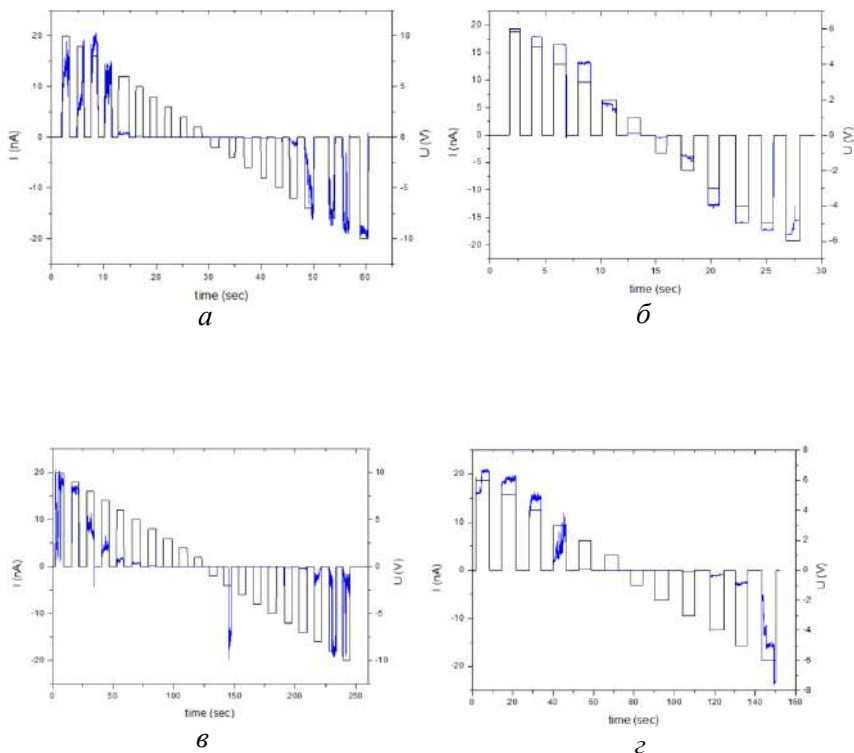


Рис. 2. Экспериментальные токовременные зависимости тока, протекающего в системе «нижний контакт–N-УНТ–АСМ зонд», при приложении прямоугольных импульсов напряжения: от 10 до -10 В (а, в) и от 6 до -6 В (б, г). Время между импульсами – 1 с (а, б) и 10 с (в, г)

Анализ полученных результатов показал, что при подаче серии импульсов от 10 до -10 В наблюдается токо-

временная зависимость (рис. 2, в), аналогичная зависимости, полученной при времени между импульсами 1 с (рис. 2, а). При этом при подаче импульсов от 6 до -6 В наблюдается высокоомное состояние N-УНТ в области напряжений от 2 до -4 В, что обусловлено частичной релаксацией деформации N-УНТ за время между подаваемыми импульсами (рис. 2, з). В результате чего в системе «нижний контакт–N-УНТ–АСМ зонд» протекает ток, близкий к нулю (рис. 2, з).

Таким образом, в данной работе представлены экспериментальные исследования зависимости резистивного переключения в легированных азотом углеродных нанотрубках от силы прижима острия зонда к нанотрубке, последовательности импульсов прикладываемого напряжения и времени между ними. Показана перспективность использования N-УНТ для создания мемристорных структур на их основе. Полученные результаты также могут быть использованы при разработке энергонезависимых элементов памяти и нейроморфных систем.

Литература

1. Carbon-based memristors for RRAM and neuromorphic applications / F. Yang, Z. Liu, X. Ding [et al.] // *Chip*. – 2024. – Vol. 3. – P.100086.
2. Resistance random access memory / T. Chang, K. Chang, T. Tsai [et al.] // *Materials Today*. – 2016. – Vol. 19. – P. 254–264.
3. Memristors based on strained multi-walled carbon nanotubes / М. Илина, О. Илин, О. Осотова [et al.] // *Diamond & Related Materials*. – 2022. – Vol. 123. – P. 108858.
4. Мемристивный эффект в легированных азотом углеродных нанотрубках / М. В. Ильина [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2021. – Том 16, № 6. – С. 857– 864.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЫСТРО ЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЫГ АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА С ВОДОЙ

В. Г. Шепелевич¹, Ю. В. Максимов²

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

²Московский государственный технический университет
им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

Запасы органического топлива на Земле незначительны, что привело к поиску других эффективных источников энергии. К их числу относится водород, получаемый из воды, запасы которой огромны. В работах [1–3] показана возможность получения водорода при взаимодействии сплавов алюминия, содержащих галлий, индий и олово, но запасы их руд ограничены в земной коре. Алюминий является распространенным элементом, но его получение связано с большим расходом энергии, что определяет его высокую стоимость. Алюминиевый лом, содержащий $\approx 0,3$ мас.% Fe и Si, сплавлялся с висмутом в тигле и после перемешивания заливался в графитовую изложницу. Концентрация висмута в сплаве 7,5 мас.%. Затем кусочек сплава ($\approx 0,2$ г) плавился, и капля инжигировалась на внутреннюю полированную поверхность быстро вращающегося медного цилиндра, где и происходило затвердевание расплава в виде фольги. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет, не менее $10^5 \dots 10^6$ К/с. В связи с этим целью данной работы является исследование микроструктуры быстро затвердевших фольг сплава толщиной 40–80 мкм, изготовленных из алюминиевого лома, легированного висмутом.

Поверхность фольги, находящаяся в контакте с кристаллизатором, имела блестящий вид, однако на ней

образовывались раковины микронных размеров. Исследование поперечного сечения быстро затвердевших фольг с помощью растрового электронного микроскопа показало неоднородное распределение выделений висмута (рис. 1).

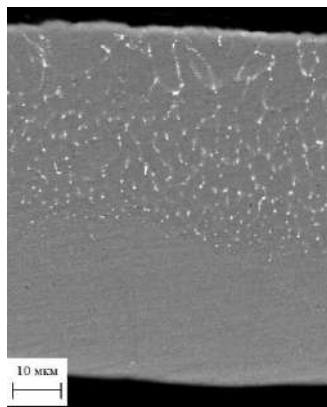


Рис. 1. Поперечное сечение быстро затвердевшей фольги сплава

Слой фольги, контактирующий с кристаллизатором, имеет сплошной серый фон, обусловленный дисперсностью частиц висмута. Выделения висмута имеют шарообразную форму. Их диаметр составляет несколько десятков нанометров. По мере перемещения фронта кристаллизации от слоя к слою, средняя хорда случайных секущих на выделениях висмута увеличиваются от 0,07 до 0,17 мкм, а удельная поверхность межфазной границы уменьшается от 0,52 до 0,57 мкм.

Быстро затвердевшие фольги сплава $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Si}) - 7,5 \text{ мас.}\% \text{ Bi}$ взаимодействуют с водой при комнатной температуре, и при этом происходит выделение водорода и образование осадка белого цвета на дне пробирки. На его дифрактограмме (рис. 2) наблюдаются дифракционные отражения, соответствующие соединениям $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (индексы расположены горизонтально) и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (индексы расположены вертикально).

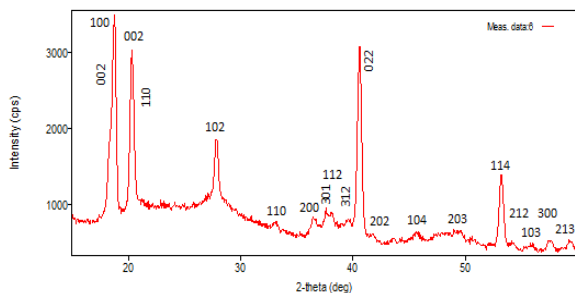
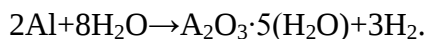
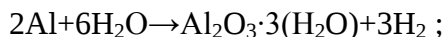


Рис. 2. Дифрактограмма осадка

Получение водорода и образование вышеуказанных соединений подтверждается протеканием химических реакций:



Многие выделения осадка имеют четкую огранку (рис. 3), что свидетельствует об их кристалличности.

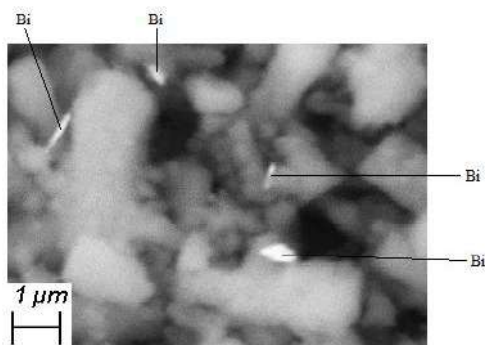


Рис. 3. Структура осадка

В осадке наблюдаются дисперсные частицы висмута, способствующие взаимодействию быстро затвердевших фольг алюминиевого сплава с водой. Авторы работ [4, 5],

считают, что висмут выполняет роль катализатора при взаимодействии воды с быстро затвердевшей фольгой.

Таким образом, взаимодействие быстро затвердевших фольг сплава $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Si})\text{--}7,5 \text{ мас.}\% \text{ Bi}$ при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении и без использования щелочных добавок сопровождается выделением водорода и образованием соединений $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$. При этом, для получения фольг использовалась высокоскоростная кристаллизация, относящаяся к ресурсо- и энергосберегающим технологиям, а также вместо чистого алюминия – алюминиевый лом, что способствует понижению стоимости получения водорода и расширению возможностей применения в различных областях деятельности человека.

Литература

1. Способ активации алюминия для получения водорода : патент RU 2606449 / Е. И. Школьников, И. Н. Атманюк, А. В. Долженко, И. В. Якилкин.
2. Power Generation from Solid Aluminium : Patent US 20080063597 / M. J. Woodall, T. Z. Jeffrey, R. A. Charles.
3. Ziebarth J. T., Woodall M. J., Kramer R. A. Liquid Phase-enabled Reaction of Al-Ga and Al-In-Sn Alloys with Water // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, No. 9. – P. 5271–5279.
4. Кинетика и механизм коррозионного растрескивания алюминия / Л. Ф. Козин, С. В. Волков, С. Г. Гончаренко [и др.] // Украинский химический журнал. – 2009. – Т. 75, № 11. – С. 3–11.
5. Кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния тройной системы Al-Mg-Bi / Л. Ф. Козин, С. В. Волков, С. Г. Гончаренко [и др.] // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 144–153.

КОЛЛЕКТИВИЗМ И ИНДИВИДУАЛИЗМ В РАЗВИТИИ ЛИЧНОСТИ И ОБЩЕСТВА

Э. М. Шпилевский

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Проведен анализ толкования терминов «коллективизм» и «индивидуализм» в некоторых современных публикациях. Рассмотрены вопросы взаимодействия и роль коллективизма и индивидуализма как черт характера на развитие личности и общества. Показано, что в информационном обществе, требуется смещение акцентов коллективизма и индивидуализма в сторону повышения личной ответственности и учета интересов общества.

Введение. Коллективизм и индивидуализм – важнейшие философские категории и личные качества любого человека, которые относятся к сфере нравственного совершенствования, формирования убеждений, устремлений, идеалов личности. Заявленной теме во все времена посвящалось немало публикаций философов, педагогов, психологов и общественных деятелей. В них можно найти как гимны коллективизму [1–4], так и анафемы ему [4, 5]. То же можно сказать и об индивидуализме [4–6]. Правда, приверженцев коллективизма все же больше, хотя лет двадцать тому назад было наоборот. Можно сказать, начиная с 90-х, велась борьба с коллективизмом как пороком. Тогда обосновывался тезис о том, что переход постсоветского общества на принципы рынка и частной собственности обуславливает также переход в духовно-идеологической сфере от ценностей коллективизма к ценностям индивидуализма. Утверждалось, что

традиционные институты социализации молодежи – семья, школа – утратили безусловную социализирующую роль, тем самым ослабили общественные связи и поспособствовали усилению роста социальных рисков.

В современных публикациях часто коллективизм и индивидуализм представляются антиподами [6–8]. В то же время коллективизм как черта характера человека помогает в полной мере раскрыться индивидуальным способностям, а активная реализация индивидуальных способностей обогащает общественную жизнь коллектива и способствует развитию и личности, и общества [9, 10].

В представленной работе проанализированы толкования терминов «коллективизм» и «индивидуализм» и рассмотрены их моральные основы. Показана важность черт коллективизма и индивидуализма, как для отдельной личности, так и общества в целом. Обсуждены функции коллективизма и индивидуализма в современном обществе, формирующем экономику, основанную на информационных технологиях.

Коллективизм и индивидуализм как категории морали. Коллективизм и индивидуализм в той или другой мере присущи каждому человеку и имеют глубокие гносеологические корни. На протяжении всей истории развития человек ощущал свои личные (индивидуальные) потребности, которые диктовала ему сначала физиология, а потом сознание и предпочтения. Но человек слаб, а природа сурова. Чтобы удовлетворить потребности даже в пище, требовались коллективные действия в организации охоты, а потом учитывать интересы соплеменников при дележе добычи. Коллективизм помогал в построении жилища, защиты территории от посягательств и грабежей. С развитием умственных способностей требовались коллективные действия и личная индивидуальность для создания орудий труда, передачи опыта. Разумное сочетание коллективистских и индивиду-

альных качеств в одном человеке или коллективе приводит к гармонии в построении отношений с другими людьми и обществом. Однако разумность указанного сочетания часто нарушается. Подавление интересов личности или пренебрежение общественными интересами вызваны двумя причинами: несправедливое устройство общества и личные отрицательные качества конкретных личностей. Более того, именно пороки человека (зависть, жадность, эгоизм, лживость, неоправданные амбиции и т. д.) являются источниками и несправедливого устройства мира, и нарушения гармонии в отношениях между людьми и странами, между личностью и обществом.

Коллективизм и индивидуализм являются категориями общечеловеческой морали. Основу морали составляют толкования таких понятий как добро, зло, долг, справедливость, совесть, честь и т. п., которые меняются со временем и господствующей идеологией. Поскольку мораль есть совокупность исторически меняющихся принципов, правил, норм, регулирующих поведение людей по отношению друг к другу и к обществу, то формы проявления коллективизма и индивидуализма менялись с развитием общества и со сменой идеологий.

В современной научной литературе коллективизм трактуется как система отношений, включающая справедливость, свободу, сотрудничество, взаимопомощь, толерантность, возможность самореализации и самоутверждения личности. Развитие этой черты нравственности благоприятствует формированию нравственно целостной личности.

В XX веке сознание разделилось на две политические системы мировоззрения. Первое основано на приоритете прав личности, второе – на приоритете коллективного и общественного. В нынешнее время наше сознание формируется благодаря совместному действию двух факторов – личностного и коллективного.

Коллективизм выражается в способности человека осознавать общественный долг, взаимодействовать друг с другом, проявлять солидарность и взаимопомощь, единство и общность интересов людей, их преданность гуманистическим идеалам. Индивидуализм – в противопоставлении интересов отдельной личности интересам общества [1].

Коллективизм как черта общечеловеческой морали включает представления, понятия, идеалы, убеждения, чувства и волю, направленные на утверждение в личности взаимной ответственности перед членами данной общности, на развитие отношений доверия и уважения между людьми. Индивидуализм, как мировоззрение, подчеркивающее важность личности и ее свободы, может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на развитие общества. С одной стороны инновации, творчество, талант, а также стремление к самореализации личности есть проявление индивидуализма. С другой стороны, чрезмерный индивидуализм может привести к ослаблению социальных связей, снижению уровня солидарности и возникновению проблем в управлении обществом.

Формирование коллективизма и индивидуализма.

Формирование коллективизма возможно только в коллективе, основанном на принципах свободы, равноправия, справедливости, общности интересов и стремления в достижении цели. В коллективе приобретается умение взаимодействовать с людьми, способность к самовыражению, проявлению творческого и интеллектуального потенциала. При этом важно суметь оценить индивидуальность и уникальность каждой отдельно взятой личности.

В формировании индивидуализма кроме личных потребностей, устремлений и предпочтений большое влияние оказывают личные качества и влияние коллективов, в которых конкретный индивидуум проводит время. К таким коллективам относятся: семья и родственники, школа,

друзья, группы дополнительного образования, «улица», производственная среда, которые и создают условия и примеры возвращения моральных качеств и потребностей. Мнение и пример окружающих является фоном, который включает или снимает «тормоза» в мыслях, действиях и поступках молодых людей. Важно, чтобы коллективы, в которых вращается молодой человек, помогали раскрыться его способностям, а устремления были направлены на пользу не только себе, но и другим людям. Индивидуализм, направленный на потребительство (брать больше, чем нужно, да еще и незаслуженно), на вычурность внешнего вида или поступков, говорит лишь о никчемности человека.

Вопросам воспитания коллективизма как черты характера молодых людей наиболее полно разработаны в трудах советских педагогов. В первую очередь среди известных педагогов следует назвать А. С. Макаренко, разработавшего стройную педагогическую систему, заключающуюся в формировании единого трудового коллектива педагогов и воспитанников. На практике он создал такой коллектив, деятельность которого служила питательной средой для развития личности и индивидуальности. В работах С. Т. Шацкого показано важное значение соединения обучения с общественно полезным трудом. При этом одновременно не упускается внимание к нравственному, физическому и эстетическому воспитанию, которое естественным образом переплетается с учебной и трудовой деятельностью. Затем, его последователя И. П. Иванова, который выявил пять условий педагогического успеха:

- первое условие – общая забота (наша цель – счастье людей);

- второе условие – товарищество (воспитатель должен всегда проявлять внутреннее, духовное отношение к воспитаннику как младшему товарищу;

- третье условие – единство мыслей и действий, воли и чувств (развивать в единстве все три стороны личности

растущего человека: познавательно-мировоззренческую, эмоционально-волевую и действенную; возбуждать и укреплять высокие чувства, стремления, интересы, потребности);

– четвертое условие – единый коллектив (чтобы воздействия воспитателей на воспитанников влияло на самих воспитателей, а воздействия воспитанников – друг на друга, воспитателей и каждого из воспитанников на самого себя);

– пятое условие – объединение четырех звеньев воспитательного процесса: самовоспитания воспитателей, воспитания воспитателями воспитанников, самовоспитания воспитанников и воспитания воспитателей воспитанниками.

Б. Т. Лихачев впервые в педагогике раскрыл особенность процесса эстетического воспитания, обусловленную спецификой восприятия человеком мира прекрасного. Под процессом воспитания у учащихся эстетической культуры он понимал ход последовательного и целенаправленного воздействия на их сознание, чувства и волю с целью приобщения их к миру прекрасного, формирования духовных потребностей, мировоззренческих установок восприятия красоты во всех сферах ее проявления.

Известные советские педагоги П. П. Блонский, В. В. Сухомлинский, Б. С. Гершанский в своих работах показали, что коллектив формирует тождественность ощущений деятельности и обстоятельств с окружающим миром. В коллективе человек приобретает способности ощущать себя равноправным членом коллектива и общества, осознанно сочетать личные интересы и интересы общества, брать на себя ответственность и право профессионально выполнять работу. Личность, входящая в состав любого коллектива находится с ним в определенных отношениях, характер которых зависит от рода и вида его деятельности и социальной среды. На индивида влияет социально обусловленная потребность быть личностью, возможность проявляется в социально значимой деятельности, что определяет его развитие.

В созданной ими системе стержнем образования всегда являлось единство обучения и воспитания, достигаемое за счет реализации в школах программ дополнительного образования, функционирования детских и юношеских общественных организаций, удовлетворяющих естественную тягу молодых людей к деятельности по интересам.

Раскрытые, названными выше педагогами, содержание и основные направления воспитания коллективизма не потеряли своей значимости в наши дни. Их идеи способствуют формированию личности, свободной духовно, социально востребованной, признающей абсолютные ценности, в том числе моральные, и видящей свой долг в достижении и отстаивании этих ценностей в собственном поведении. В настоящее время доминирующим фактором поведения индивида становится возможность расширения и увеличения объема потребления. Человек перестает выбирать объект потребления в соответствии со своими предпочтениями, а потребляет в зависимости от навязанного ему «стиля жизни». Но на индивида влияет социально обусловленная потребность быть личностью и возможность появляется в социально значимой деятельности, когда человек поступает в противовес не только навязываемым стандартам, но и в направлении изменения и преобразования этих стандартов. Коллектив помогает определить нормы и принципы поведения, уравновесить мышление, деятельность и обстоятельства.

Индивидуализм в мышлении молодых и дерзких, которым нужно доказывать, что они имеют право на место в жизни, есть явление естественное и требующее понимания. Когда государственные или общественные структуры угнетают личность, сдерживают её развитие, тогда отстаивание интересов личности выходит на передние позиции, при этом в защите интересов личности важнейшая роль отводится коллективизму коллег и сотоварищей.

Индивидуализм современной молодежи часто ассоциируется не с творчеством, талантом, проявлением поэтического или музыкального дарования, а с объемами потребления товаров и услуг, превышающими нужды, вычурностью одежды, с неадекватными нормами морали. [11]. При этом принятые меры общественного или административного воздействия на носителей такого индивидуализма трактуются как нарушения прав и свобод личностей.

В молодежной среде ценности индивидуализма ассоциируются не с трудом и различными формами реализации духовных сил личности, а с демонстративным потреблением. В целом общество представляет собой совокупность организованных или неорганизованных групп, институтов, социальных образований. При этом действия больших социальных групп учитывают в своей деятельности интересы, цели других социальных образований независимо от того, созидательные или негативные цели преследуются ими. Знания и навыки, полученные в процессе социализации индивида, имеют огромное значение для последующей деятельности человека в рамках той или иной социальной группы. В результате социализации фундаментальные культурные ценности, накопленные человечеством, становятся основой для свободного выбора индивида в процессе жизнедеятельности. Самостоятельные действия индивида являются следствием выбора, т. е. проявлением его свободы, но основаны эти действия на знаниях, умениях и навыках, которые были приобретены им при социализации. Развитие ассортимента товаров создает новые возможности для контролируемого и манипулируемого потребления.

Индивидуализм относят к отрицательным качествам, когда его связывают не с талантом или с индивидуальными способностями, с чувством собственного достоинства, с творчеством и красотой человека и его поступков, возвышающие в нем личность, а с пороками (жадностью,

завистью, стяжательством, вычурностью, безвкусицей), выдаваемые за индивидуальность и настаивая на праве их проявления. Но неправильно пороки связывать с индивидуальностью. Ведь, встречаясь с ватагой хулиганов или с группой подгулявших собутыльников, мы не связываем их поведение с отрицательным проявлением коллективизма. В то же время, наблюдая пошлость на сцене театра, крикливую косметику, безвкусицу татуировок, ранее выделяющие бывших зеков, мы хотя и с сарказмом, но называем это проявлением индивидуальности.

Не редки случаи, когда специально созданная подобная ситуация используется в политических целях. Такого рода информацией изобилуют сообщения СМИ из разных стран. Безграничный эгоизм и жадность проникли в аристократические слои общества, стали трагической реальностью ряда стран. Защиту, якобы личностных свобод, стали использовать как ширму самых гнусных дел ради корысти и амбиций. В этих условиях коллективизм становится надеждой на спасение человечества. Поскольку коллективизм, как ни одно другое свойство человека, учитывает интересы других людей и народов, именно это качество становится оружием выживания, формой установления безопасности.

Продолжающееся накопление странами разрушительных средств и развитие искусственного интеллекта только усиливают назревшую опасность стран и народов.

Работать, создавать, творить – это значит не только двигаться вверх по карьерной лестнице, но и создавать что-то, что важно для вас и для окружающих. Для человека важно оставить след в жизни других людей, и способность к этому – один из признаков психологического здоровья. Наличие осознанной системы ценностей, уравновешенное соотношение коллективистских и индивидуальных качеств дают нам ощущение безопасности и стабильности, хотя могут меняться со временем и в зависимости от ситуации.

С развитием технологий роль человеческого фактора усиливается в любых действиях (на работе, в быту, на отдыхе), ответственность индивидуума перед обществом возрастает. Огромные запасы оружия массового поражения, интенсивное развитие технологий, включая искусственный интеллект, потеря ответственности и нравственности у ряда индивидуумов (в том числе политиков) обострили проблему сохранения жизни на Земле. Неоднократно не только звучавшая, но и осуществленная угроза: «У вас нет свободы слова. Высылаем бомбардировщики!» – перевели проблему из разряда теоретических рассуждений в практическую опасность. В перечне прав и свобод личности права на жизнь и безопасность человека стали первейшими и важнейшими. Сохранение жизни человека и обеспечение развития общества в этом направлении являются целью существования как государства, так и общественных структур и лично каждого.

Заключение. Проведен анализ толкования терминов «коллективизм» и «индивидуализм» в некоторых современных публикациях. Показана важность черт коллективизма и индивидуализма, как для отдельной личности, так и общества в целом.

Рассмотрены вопросы взаимодействия и роль коллективизма и индивидуализма как черт характера на развитие личности и общества. Отмечено, что нынешнее время в списке прав и свобод требует перемещения на первые позиции права на жизнь и безопасность человека, его ответственности за свои обязанности, дела и поступки. Анализируя приоритетность в разных слоях общества, автор приходит к выводу, что в информационном обществе требуется смещение акцентов коллективизма и индивидуализма в сторону повышения личной ответственности и учета интересов общества.

Литература

1. Российская педагогическая энциклопедия. В 2-х томах. Т. 1. – М.: БРЭ, 1993. – С. 451–426.
2. Педагогическая инноватика XX века / Л. И. Богомолова [и др.] ; ответ. ред. С. И. Дорошенко. – Владимир: ВиТ-принт, 2014. – 368 с.
3. Лихачев Б. Т. Философия воспитания. – М.: Прометей, 1985. – 189 с.
4. Наумчик В. Н. Воспитание творческой личности: учеб.-метод. пос. – Минск.: Універсітэцкае, 1998. – 189 с.
5. Дмитриева Ю. П., Демков М. И. О воспитании коллективизма // Страницы истории педагогики. – Пятигорск: ПГЛУ, 2002. – Вып. 19. – С. 88–96.
6. Бочавер С. К. Введение в психологию развития : учеб. пособие / С. К. Бочавер, А. В. Потапова. – М. : Флинта, 2022. – 216 с.
7. Пуйман С. А. Педагогика. Основные положения курса. – Минск: ТетраСистемс, 2001. – 256 с.
8. Гапоненко Л. Б., Симонова Н. А. Возрастание индивидуализма и его влияние на развитие общества // Самара: Институт изучения общественных явлений, 2024. – С. 76–82.
9. Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Современные проблемы подготовки кадров, способных к разработке и реализации высоких технологий // Углеродные наноструктуры. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 225–231.
10. Шпилевский Э. М. Образовательная среда и проблемы университетского образования // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. – Минск : ИТМО имени А. В. Лыкова, 2024. – С. 375–388.
11. Дмитриева Ю. П. Соборность и проблема воспитания коллективизма // Страницы истории педагогики. – Пятигорск: ПГЛУ, 2000. – Вып. 15. – С. 71–77.

ПУТЬ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТА

Э. М. Шпилевский

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Проведен анализ тенденций развития современного общества, которые необходимо учитывать при подготовке специалистов любого профиля, выделены этапы их подготовки, для каждого из которых отмечены наиболее важные вопросы.

Предложено изменить нынешние сроки и структуру обучения, соединив две формы образования: с отрывом от производства (2–3 года) и без отрыва от производства (3–5 лет).

Введение. Проблемами подготовки специалистов, от создания образовательной системы, определения номенклатуры и потребности специалистов, финансирования, программ обучения, до материальной базы, учебников и кадрового состава, профессионально занимается государство. Этим проблемам посвящены многие публикации ученых, педагогов и практиков [1–4]. В большинстве работ главное внимание уделяется учебным программам, учебникам, компьютеризации учебного процесса, разработке учебно-методических комплексов, контролю знаний, другим организационным процессам. И адресуются статьи, как правило, коллегам (административным работникам и преподавателям). Вся дидактика, как раздел педагогики, направлена на преподавателей: чему и как учить.

Однако будущие специалисты (учащиеся, студенты, практиканты) являются не объектами, а субъектами процесса обучения. Уровень их профессионализма, как будущих специалистов, зависит от правильности выбора направления

подготовки, их целеустремленности при учении, проявленного трудолюбия и усердия, ответственности [5, 6]. Указанные зависимости, как правило, в большей мере являются определяющими, чем зависимости от уровня преподавания, качества учебников и оснащенности учебного процесса современным оборудованием.

В настоящей работе проанализированы важнейшие изменения и тенденции развития современного общества, которые необходимо учитывать в подготовке специалистов, а также важнейшие этапы подготовки специалистов.

Тенденции в развитии современного общества. Анализ текущей информации отраслевых журналов и СМИ показывает, что в первой четверти XXI века произошли важные тенденции в развитии современного общества, часть из которых радует, а часть – огорчает. Первое: улучшение качества жизни и успехи медицины увеличили продолжительность жизни людей и период их трудоспособности. Второе: наука прочно вошла в категорию производительных сил, что повлекло частую смену технологий. Третье: ассортимент и объем продукции стали наращиваться не за счет увеличения численности работников, а за счет роботизации производств. Четвертое: цифровизация процессов управления охватила все сферы человеческой деятельности. Пятое: создание искусственного интеллекта стало осуществленной мечтой и новой проблемой человечества. Шестое: резко увеличился поток информации, при этом часто засоренной ошибками или специально сфабрикованными «шутниками» ложными посылками. Седьмое: увеличение значимости денег снизило мотивацию приобретения знаний. Восьмое: возможность смартфонов дать сиюминутный ответ на любой вопрос породил у части молодых людей «иллюзию знаний», что хуже незнания. Девятое: фрагментарность знаний у молодых специалистов и неумение пополнять и применять знания на практике. Десятое: обострились экономические войны между поли-

тическими блоками, усилилась борьба за умы молодежи, что повышает значимость нравственного и патриотического воспитания молодежи. Одиннадцатое: современные молодые люди имеют повышенные требования к своему комфорту и, как правило, не имеют навыков упорного труда. Двенадцатое: наблюдается отход от парадигмы подготовки специалиста, как всесторонне развитой личности, способной творить, к парадигме подготовки специалиста, способного выполнять определенные функции. Тринадцатое: в информационном обществе, в которое мы объективно интенсивно входим, на ведущие позиции выдвигается идеологема обязанностей и ответственности, а не прав человека, как считалось ещё недавно.

При подготовке современных специалистов учет особенностей состояния общества и приоритетов молодежи стали первостепенной задачей [1, 2, 5]

Этапы подготовки специалистов. Подготовка специалистов не отрывается от других сторон жизни человека ни государством, ни конкретной личностью. Семейные, родственные, дружеские отношения, а также забота о здоровье, расширение общего кругозора и саморазвитие, включая спорт, чтение литературы, кружки по интересам и т. д. В жизни все переплетается, дополняя одно другим и обогащая её палитру красок. В пути подготовки специалистов можно выделить несколько этапов.

Рассмотрим последовательно этап за этапом. *Начнем с выбора профессии.* Выбор профессии формируют условия жизни человека и те ориентиры, которые соответствуют его устремлению. Выбор профессии – это не просто удачно или неудачно принятое в юности решение, а зачастую сложившаяся или разбитая судьба, активная, творческая, радостная жизнь или пассивное, равнодушное существование, наконец, это одно из важнейших слагаемых и условий человеческого счастья, осознание своей необходимости людям. Обретая

любимую профессию, человек реализует свои устремления, предназначение, тогда труд и достижения – в радость, тогда творческая энергия усиливает человека, открываются новые горизонты творчества, тогда человек живет своей яркой неповторимой судьбой, которую строит сам! Мы ведь все имеем свое призвание, оно основано на нашей уникальности. В течение жизни мы, безусловно, меняем свои приоритеты и потребности творческой реализации, накапливаем новый опыт и приобретаем новые профессии и новые компетенции. Однако выбор деятельности, в которой можешь вполне оставаться самим собой, оправдывает свое существование, крайне важен. Лиц и целых структур, призванных помочь молодым людям сделать правильный выбор у нас много. Но известный факт, что менее 50% выпускников учреждений образования работает по полученной специальности, указывает на нерешенность проблем в этом вопросе.

По мнению автора, мотивированный выбор направления деятельности более важен в подготовке к поступлению на учебу, чем знание программного материала по учебным предметам. Мотивация выбора профессии должна основываться на природных данных, устремлениях, информированности о профессии, любви к избранной профессии, на примерах из окружения. А пока на выбор профессии молодых людей более сильное влияние оказывают внешние факторы (родители, друзья, знакомые), которые, как правило, не учитывают особенности личности и её внутренние устремления. Хотелось бы повышения личной ответственности школьников за выбор направления своей деятельности. Но наблюдаемое значительное увеличение срока детства [6] не позволяет на это надеяться.

Возможен ряд ошибок: недостаточный объем знаний о существующих профессиях; попадание под влияние мнения знакомых, друзей или подруг, кумира или яркой личности, общественного мнения или моды; концентрация усилий ис-

ключительно на выборе вуза, а не специальности. Ещё не редки случаи, когда к диплому стремятся ради «корочек» или за компанию с товарищем. Чтобы к 30–35 годам было меньше молодых людей, чувствующих себя несчастными или ненужными, необходимо их близким оказать помощь в выборе профессии, основываясь на их не всегда осознанных способностях. И здесь без подключения профессиональных психологов не обойтись. Ибо осознанный мотивированный выбор профессии определяет вектор развития личности в течение жизни. Выбирающему профессию необходимо соединять глубину своего внутреннего мировосприятия, ценностей, вложенных его семьей, с внешними условиями жизни, запросами общества, тенденциями нового времени. Надо помочь молодому человеку узнать себя, свои склонности и способности.

Приобретение знаний и развитие кругозора. Учеба – это труд, требующий дисциплины и постоянства, понимания особенностей изучения предметов. Каждый изучаемый предмет имеет свою специфику. Например, нельзя изучать иностранный язык так, как физику или математику.

При передаче знаний и умений молодым преподаватель заботится о глубине понимания нового материала и его связи у обучаемых с ранее известными знаниями, учит получать информацию и её сепарировать, увлеченных не только ищет, но воспитывает.

Учащемуся важно уяснить, что знания и его личные качества нужны ему, его семье и обществу (государству), которые материально обеспечивают этот процесс и надеются на отдачу. А эта отдача – место в обществе, уважение как специалиста и личности зависят от уровня профессиональной подготовки и приобретенных личных качеств. Для успешного учения необходимо научиться учиться: систематически работать, распределять нагрузку, планировать дела, вовремя ликвидировать пробелы и непонимание, обновлять в памяти

термины (пользоваться словарями), формулировать вопросы и не бояться спрашивать преподавателя, если что-то не ясно и т. д. Осваивать чужое знание, перерабатывать его, рационально использовать – здесь одного запоминания, выучивания, повторения недостаточно. Необходимо управлять своим образованием, постоянно тестировать самого себя, пытаться воспроизвести то, что было пройдено.

С образованием неразрывно связано воспитание. При этом и образование, и воспитание предполагают внешнее воздействие (учитель) и внутренняя работа учащегося (самообразование и самовоспитание). Внешнее воспитание – это личный пример воспитателя в действиях, в проявлении гражданской позиции, в словах и молчании, уважении к личности воспитуемого, помощь и поддержка. Для воспитывающего недопустимы: нотации, разнос, унижение и публичные укоры в адрес воспитуемого.

Предложенный А. М. Горьким метод социалистического реализма, заключающийся в видении личности человека «не сегодняшним, каким он есть, а каким он должен быть» – дал огромный положительный результат в поведении советского человека, явил пример образа действий миллионам юношей и девушек СССР, и не только.

На всех этапах учебы, чтобы стать компетентным специалистом, необходимо постигать новое, приобретать знания и навыки, всесторонне развиваться. На всех этапах учебы важны два компонента: вера и сомнение. Должна быть вера слову учителя, вера написанному в авторитетных изданиях, ибо человечеством накоплен огромный объем информации, проверка которого неоправданно займет много времени. Но должно быть сомнение, его надо соотносить с уровнем выдвигающего сомнение. Познующий сомневается «правильно ли я понял?», а знающий сомневается «во всём ли прав учитель?», однако задать этот вопрос может человек, сравнившись с багажом знаний учителя.

Проблемы нравственных ориентиров и привития любви к избранной профессии остаются актуальными на всем пути подготовки специалистов и требуют пристального внимания и кропотливой работы как самого обучаемого, так и преподавателей и общества в целом. Эффективность учебной деятельности зависит от слаженной работы учащегося с преподавателями, осознанного использования учащимся своего личностного потенциала.

Вхождение в профессию. В учебных планах учреждений образования всех уровней на практические занятия и производственную практику возлагаются большие задачи как в направлении изучения конкретных методов и режимов технологических процессов, так и в организации производства, использовании оборудования и современных технологий, а также в привитии профессиональных навыков и коллективизма. Для решения этих задач создаются программы практики, назначаются руководители от учреждения образования и производства, организуется наставничество. Важность этой части учебного плана подчеркнута тем, что в случае незачёта по производственной практике, право на пересдачу может дать только ректор по ходатайству ученого совета факультета, в отличие от экзамена по предмету, для пересдачи которого достаточно разрешения декана или его заместителя. К сожалению, серьезность задач производственной практики не всегда осознают не только студенты, но и преподаватели, руководящие практикой студента. Снижение требований, которые иногда допускаются по отношению к практикантам, якобы по уважительным причинам, (участие в спортивных соревнованиях, строительных отрядах, репетициях, рождение ребёнка и т. д.), выливается в будущие профессиональные издержки. Это относится и к дипломным работам и проектам.

Чтобы избежать достаточно часто встречающихся ситуаций, требующей «гуманности» и ведущей к снижению

качества подготовки специалистов, автор предлагает изменить сроки и структуру пути подготовки специалиста. Суть предложения заключается в том, что после 2-х или 3-летней общеобразовательной подготовки с отрывом от производства (по принципу: поток–группа) должна следовать индивидуальная подготовка (продолжительностью от 3 до 5 лет) без отрыва от производства при обязательной работе по специальности. Индивидуальная подготовка сопровождается обзорными лекциями, консультациями, лабораторным практикумом.

По мнению автора, реализация этого предложения обеспечит повышение качества подготовки специалистов, решит проблему вхождения молодых специалистов в коллектив и их закрепления на рабочих местах, снизит дефицит рабочей силы (на 2 года уменьшаем обучение с отрывом от производства), обеспечит более раннее включение молодых людей в производственную деятельность, что повысит их ответственность и положительно повлияет на другие моральные качества.

Молодой специалист. Главные заботы молодого специалиста: освоение рабочего места и обязанностей по должности, вхождение в коллектив, изучение опыта коллег и всестороннее саморазвитие. Для молодого специалиста характерны трудности в соединении теоретических знаний с их применением на практике. Мелкие недоработки при прохождении учебных практикумов, при выполнении курсовых и дипломной работ, а также при прохождении производственной практики вызывают неуверенность молодого специалиста и оборачиваются профессиональными и нравственными потерями. Здесь важную роль играет институт наставничества, который хорошо себя зарекомендовал и широко используется. А молодому специалисту нужно плотно и доверительно взаимодействовать со своим наставником, проявлять инициативу в работе и общественных делах, интересоваться

и жить успехами своего коллектива.

Приобретение компетенций. Компетенция – круг вопросов, в котором данное лицо обладает знаниями, опытом и правом по своим знаниям или полномочиям их решать [7].

Качественное образование дает преимущества на рынке труда в том случае, если оно базируется на профессиональных интересах, склонностях и способностях и подкреплено хотя бы небольшим, но успешным опытом работы.

Концептуальная позиция работника любой специальности заключается в ответственности за порученное дело, в сочетании работы с учебой и расширением своего кругозора, в профессиональном росте, в помощи коллегам, в умении получать удовольствие от самого процесса работы и её результатов. Быть успешным специалистом означает: верить – сомневаться – постигать – приобретать знания и навыки – стать компетентным специалистом – продолжать учебу, всесторонне развиваться. Нынешнее время характеризуется частой сменой технологий, поэтому необходимо быть готовым к восприятию новых технологий и смене своей профессии. Таким образом, все пять, условно выделенных здесь этапов, важны, ибо от их прохождения зависит успех человека и радость его жизни.

Заключение. Проведен анализ информации периодической печати последних двух десятилетий, позволивший выявить тенденции развития современного общества, которые необходимо учитывать при подготовке специалистов любого профиля, а также важнейшие этапы подготовки специалистов. Обобщен многолетний опыт педагогической работы в университетах Беларуси и за рубежом. В пути подготовки компетентного специалиста выделено пять этапов: 1) выбор мотивированного направления деятельности и подготовка к поступлению на учебу; 2) учеба; 3) вхождение в профессию, производственная практика; 4) молодой специалист; 5) приобретение компетенций. Для каждого этапа вы-

делены вопросы, требующие особого внимания педагогов, учащихся и общества в целом. Предложено изменить сроки и структуру пути подготовки специалиста, соединив две формы образования: с отрывом от производства (2–3 года) и без отрыва от производства (3–5 лет).

Литература

1. Хрусталеv Б. М. Интеграционный путь подготовки инженерных кадров / Б. М. Хрусталеv, Д. М. Кукуй // *Литье и металлургия*. – 2008. – Т. 47, № 3. – С. 44–46.
2. Демчук М. И. Высшее образование как инструмент формирования инновационной культуры общества / М. И. Демчук // *Наука и инновации*. – 2005. – № 11. – С. 61–65.
3. Чумаченко Б. Стратегическое управление научно-технологическим развитием: опыт США / Б. Чумаченко, К. Лавров // *Проблемы теории и практики управления*. – 2000. – № 2. – С. 58–62.
4. Шпилевский Э. М. Образовательная среда и проблемы университетского образования / Э. М. Шпилевский // *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах*. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова. – 2024. – С. 375–388.
5. Шпилевский Э. М. Дидактика развития личности / Э. М. Шпилевский // *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах*. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова. – 2024. – С. 363–374.
6. Шпилевский Э. М. Современные проблемы подготовки инженеров и ученых / Э. М. Шпилевский // *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах*. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова. – 2021. – С. 303–308.
7. Энциклопедический словарь. В 2-х томах. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – Т.1. – 522 с.

СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ (C₆₀, ГРАФЕН, МУНТ)

Э. М. Шпилевский¹, Г. Шилагарди², С. А. Филатов¹

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

²Национальный университет Монголии,
г. Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yandex.com

Установлены зависимости трибологических, адгезионных и механических характеристик полиэтилена высокого давления от концентрации введенных углеродных наполнителей. Обнаружен эффект малых доз, заключающийся в том, что при увеличении концентрации углеродного наполнителя до 1,5–2,0 мас.% предел прочности и адгезионная прочность увеличиваются, а коэффициент трения уменьшается, дальнейшее увеличение концентрации приводит к обратному явлению. Увеличение концентраций наполнителей свыше 3,0–4,0 мас.% не приводит к существенным изменениям свойств композитов.

Показано, что длительное нахождение композитных образцов в щелочной и кислотной средах практически не влияет на исследованные свойства.

Введение. Композиционные материалы на основе полимерных связующих и углеродных наполнителей обладают рядом важных свойств (например, высокой пластичностью и малой скоростью износа) [1]. Такие материалы востребованы современной отечественной промышленностью, в том числе в производстве изделий точного электронного машиностроения. Себестоимость таких материалов невысока, а экономический эффект

достигается за счет прироста рыночной стоимости изделий, высокое качество которых обеспечивается применением покрытий, содержащих новые углеродные наноструктуры: фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), многослойный графен. В настоящей работе исследовались трибологические, адгезионные и механические свойства композиционных материалов, в которых наполнителями являлись фуллерены C_{60} , МУНТ и графены, изучена также устойчивость свойств к щелочной и кислотной средам.

Используемые материалы и методики. Для изготовления образцов в качестве матрицы композита использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) с химической формулой: $[-CH_2 - CH_2 -]_n$ ($n \geq 1000$). Наполнителями служили: фуллерены C_{60} , многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) (от 4 до 7 стенок) и графены (от 3 до 6 слоев). Наполнители, а затем раствор фуллеренов и суспензии ПЭВД, МУНТ и графенов приготавливали в толуоле по известным методикам [1–5]. Введение наполнителей в слои ПЭВД осуществлялось пропиткой при температуре 80 °С в течение 10 ч. Долевой состав введенного наполнителя определялся расчетным путем из данных о массе высаженных на единицу поверхности ПЭВД наночастиц наполнителя, толщины и плотности слоя ПЭВД. Образцы подвергались охлаждению в течение 2 ч и последующей медленной сушке на воздухе в течение 5 суток (быстрая сушка приводит к высокой пористости получаемого материала). В качестве агрессивных сред использовали 15%-ный раствор КОН, 10%-ный раствор HCl.

Механические свойства плёнок модифицированного ПЭВД, отделенных от подложек, определяли на разрывной машине «Инстрон» при скорости движения подвижных захватов 60 мм/мин.

Адгезионная прочность определялась из зависимости

силы отрыва от радиусов штифтов, аналогично [6].

Трибологические исследования проводились на машине трения МТ-ХД-1 при двух скоростях скольжения 12,5 и 25,0 см·с⁻¹. В качестве противотела использовался титановый стержень.

Результаты экспериментов. Механические свойства. Прочностные характеристики ПЭВД с углеродными наполнителями приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Механические свойства композита ПЭВД + С₆₀

С, мас.% С ₆₀	Предел упругости при растяже- нии, σ_y , МПа	Прочность при разры- ве, σ_p , МПа	Относитель- ное удлине- ние при пре- деле упру- гости, ε_y , %	Модуль упругос- ти, E , МПа
0,00	5,2	8,8	4,1	131
0,01	7,4	10,1	5,0	147
0,05	6,6	10,6	4,1	166
0,1	5,2	9,0	3,6	147
0,25	6,0	9,4	5,6	113

Из данных табл. 1 и 2 следует, что прочностные характеристики ПЭВД, модифицированного фуллеренами, зависят от концентрации введенных фуллеренов.

Во всех экспериментах наблюдалось немонотонное изменение предела прочности при разрыве в зависимости от содержания наполнителя. При содержании 0,05 мас.% фуллеренов С₆₀ ПЭВД имел максимальные значения предела прочности и модуля Юнга.

Адгезионная прочность. Большое значение для определения прочностных характеристик покрытий имеет прочность адгезионной связи (энергия взаимодействия)

Таблица 2

Прочность при разрыве (σ_p , МПа) образцов ПЭВД,
модифицированных углеродными
наполнителями (2,0 мас.%)

Композит	A	A ₁	A ₂
ПЭВД	8,8	8,7	8,8
ПЭВД + C ₆₀	10,6	10,4	10,5
ПЭВД + МУНТ	10,9	10,7	10,8
ПЭВД + ТРГ	11,0	10,8	10,9

Примечание: A – образцы после изготовления и сушки; A₁ – образцы, находившиеся 100 ч в 10 %-ном растворе КОН; A₂ – образцы, находившиеся 100 ч в 10 %-ном растворе HCl

Таблица 3

Адгезионная прочность покрытий ПЭВД,
модифицированных углеродными
наполнителями (2,0 мас.%)

Тип покрытия	Адгезионная прочность*, МПа		
	A	A ₁	A ₂
ПЭВД + C ₆₀	22	20	21
ПЭВД + МУНТ	30	25	28
ПЭВД + ТРГ	26	22	25

***Примечание:** A – образцы после изготовления и сушки; A₁ – образцы, находившиеся 100 ч в 15%-ном растворе КОН; A₂ – образцы, находившиеся 100 ч в 10%-ном растворе HCl.

полимера и наполнителя на границе раздела. Поэтому поверхностная обработка наполнителя, в результате которой изменяется природа взаимодействия на границе раздела, оказывает большое влияние на прочностные свойства.

Значения адгезионной прочности покрытий ПЭВД, модифицированных углеродными наполнителями, приведены в табл. 3.

Полученные результаты могут быть объяснены структурированием полимера у границ наполнителя. Межфазная прослойка между полимером и наполнителем имеет повышенные механические характеристики по сравнению с исходным полимером.

Трибологические свойства. На рис. 1 приведены экспериментальные результаты по определению трибологических свойств покрытий разного типа.

Обсуждение результатов экспериментов. Исследованные композиционные материалы с углеродными наполнителями обладают повышенной прочностью по сравнению с чистыми полимерами. Зависимости прочностных характеристик от массовой доли наполнителя немонотонны. Полученные результаты могут быть объяснены структурированием полимера у границ наполнителя. Межфазная прослойка полимером и наполнителем имеет повышенные механические характеристики по сравнению с исходным полимером, поскольку углеродные наноструктуры обладают структурирующими свойствами [7, 8]. Это объясняется тем, что при малых концентрациях наполнителя структурирование полимера происходит не по всему объёму. При высоких концентрациях поверхности наполнителя не полностью смачиваются связующим, а контакт частиц наполнителя между собой не обеспечивает прочной связи.

Таким образом, при малых концентрациях наполнителя имеем структурную цепочку «наполнитель – межфазная граница – связующее – межфазная граница – наполнитель». При увеличении концентрации структурная цепочка упрощается («наполнитель – межфазная граница – наполнитель»). При высоких концентрациях наполнителя структурная цепочка

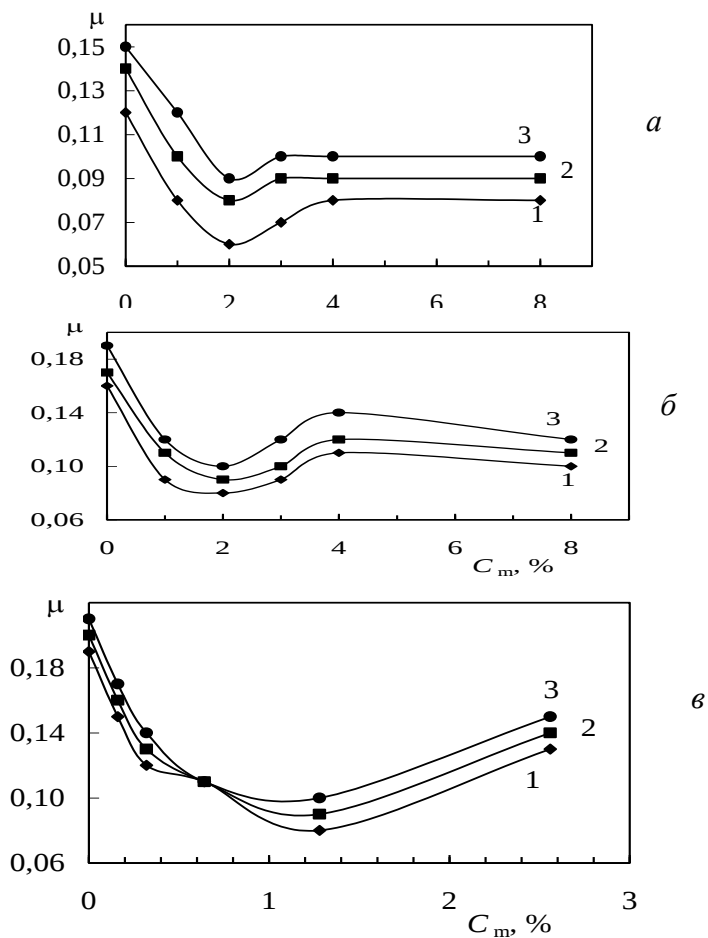


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от массовой доли наполнителей: 1 – исходные образцы; 2 – образцы, находившиеся 100 ч в 15%-ном растворе КОН; 3 – образцы, находившиеся 100 ч в 10%-ном растворе НСl: *a* – фуллерен C_{60} в ПЭВД; *б* – МУНТ в ПЭВД; *в* – графен в ПЭВД; скорости скольжения $12,5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (*a*, *б*) и $168 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (*в*):

изменяется, ибо не все границы частиц наполнителя соприкасаются с матрицей. При этом связь на границе «наполнитель – наполнитель» слабее связи «наполнитель – матрица». Механические свойства ПЭВД, модифицированного фуллеренами, в конечном счете зависят от строения молекул и их структурной организации: взаимного расположения, плотности упаковки молекул, характера надмолекулярных образований.

Основным свойством полимерных молекул является их гибкость. Механизм гибкости макромолекул сводится к вращению звеньев цепи вокруг ординарных С–С связей. Гибкость полимерных макромолекул приводит к тому, что благодаря тепловому движению они могут принимать различные пространственные формы – конформации. Если макромолекулу растягивать, то вследствие гибкости она будет развертываться и принимать вытянутые конформации [9, 10].

Разрушение материала начинается с микродефектов или неоднородностей, которыми обуславливается возникновение локализованных напряжений, значительно превышающих среднее напряжение в массе материала. Если локализованные напряжения достаточно велики, они приводят к разрастанию дефектов и разрушению материала. Поэтому наряду с другими факторами прочность материала определяется природой и размерами дефектов, обуславливающих напряжение в вершине трещины, а упрочнение может быть связано с релаксацией напряжения и перераспределением их на большое количество микротрещин.

Зависимости прочностных свойств углеродно-полимерных композитов, хотя и определяются многими факторами, в большинстве случаев механическая прочность возрастает пропорционально содержанию и степени дисперсности наполнителя [2, 9]. Доля наполнителя, при которой достигается максимум прочностных характеристик, обеспечивает заполнение границ введенных частиц и

структурирование матрицы. Упрочнение полимеров при введении дисперсных наполнителей происходит благодаря образованию в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом непрерывного каркаса. Улучшение трибологических характеристик обусловлено структурированием полимеров, при-водящим к повышению твёрдости. Низкий коэффициент трения у образцов, содержащих фуллерены C_{60} , может быть объяснён изменением механизма трения – с трения скольжения на трение качения.

Заключение. Проведены экспериментальные исследования свойств (трибологических, механических и адгезионных) ПЭВД, модифицированного углеродными наполнителями, а также покрытий на стали С45. Исследованные композиты и покрытия на стали С45 отличаются низкими коэффициентами трения, повышенной механической и адгезионной прочностью, которые нелинейно зависят от концентрации наполнителя. Выявлен эффект малых доз, заключающийся в том, что при увеличении концентрации углеродного наполнителя до 1,5–2,0 мас.% предел прочности и адгезионная прочность увеличиваются, а коэффициент трения уменьшается, дальнейшее увеличение концентрации приводит к обратному явлению. При достижении значений концентраций наполнителей 3,0–4,0 мас.% дальнейшее увеличение концентраций наполнителей не приводит к существенным изменениям свойств композитов.

Длительное нахождение композитных образцов в щелочной и кислотной средах (15% КОН, 10% НСl) практически не повлияли на исследованные свойства, что указывает на их устойчивость к агрессивным средам.

Литература

1. Астапчик С. А. Трибологические и механические свойства композитов с углеродным наполнителем и полимер-

ным связующим / С. А. Астапчик, С. Н. Бондаренко, И. И. Васильев, Н. Г. Кирий, Э. М. Шпилевский // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. – Минск: УП «Технопринт». – 2002. – С. 169—170.

2. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров – М. : Химия, 1991. – 259 с.

3. Пенязьков О. Г. Полимеры, модифицированные фуллеренами / О. Г. Пенязьков, Э. М. Шпилевский, Г. Шилагарди // Наночастицы в конденсированных средах: сб. науч. статей. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. – 2015. – С. 14 – 29.

4. Шпилевский Э. М. Конструирование металл-фуллереновых материалов / Э. М. Шпилевский, С. А. Жданок, М. Э. Шпилевский // Тонкие пленки в электронике. – М.: АО ЦНИТИ «Техномаш». – 2007. – С. 114–120.

5. Шпилевский Э. М. Наноматериалы и нанотехнологии: успехи, надежды и опасения / Э. М. Шпилевский // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Т. 3. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2010. – С. 301 – 308.

6. Шпилевский Э. М. Адгезия титан-фуллереновых покрытий к титану / Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. статей. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. – 2024. – С. 355–362.

7. Shpilevsky E. M. Modification of materials by carbon 4nanoparticles / E. M. Shpilevsky, O. G. Penyzkov, S. A. Filatov // Solid State Phenomena Shweizarland. – 2018. – V. 271. – P.70–75.

8. Шпилевский Э. М. Структурирующая роль фуллеренов при совместной кристаллизации с металлами / Э. М. Шпилевский, О. Г. Пенязьков, С. А. Филатов, Ж. Даваасамбуу, Г. Шилагарди // Фуллерены и наноструктуры в

конденсированных средах: сб. науч. статей. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. – 2023. – С. 411–418.

9. Shilagardi G. Shpilevsky E. M., Tuvshintur P., Ulam-Orgikh D. Changes in the properties of polymers with the inclusion of small fractions of fullerenes / G. Shilagardi, E. M. Shpilevsky, P. Tuvshintur, D. Ulam-Orgikh // Mongolian journal of Physics. Supp. 2. – 2023. – P. 8–14.

10. Shpilevsky E. M. Metal-fullerenon materials for electronics / E. M. Shpilevsky, P. Tuvshintur, S. Filatov, Zh. Davaasambuu, G. Shilagardi// Nanoscience and Technology. – 2019. – No. 4. – P. 303 – 309.

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МОНОЛИТА
АЭРОГЕЛЯ ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА
В РЕЗУЛЬТАТЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ**

**Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, Е. Н. Кабачков,
М. В. Жидков, Н. Н. Дрёмова, П. П. Куш,
А. В. Альперович, Г. А. Кичигина, Ю. В. Баскакова,
Н. Ю. Шульга, С. С. Красникова, Д. П. Кирюхин**

ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, г. Черноголовка, yshulga@gmail.com

Крупные монолиты на основе оксида графена являются хорошими сорбентами для нефти и нефтепродуктов [1], поэтому интересны любые сведения о свойствах этого материала. В настоящем сообщении мы представляем данные об изменениях в строении монолита аэрогеля из оксида графена (АОГ), произошедшие в результате его облучения гамма-квантами. В литературе таких данных для АОГ мы не обнаружили. Впервые здесь также сообщается о сорбционных свойствах монолита оксида графена.

Для приготовления аэрогеля 300 мл водной суспензии ОГ с концентрацией 11 мг/мл помещали в стеклянный стакан и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Полученную дисперсию замораживали в цилиндрических формах объемом 5 мл, установленных на охлаждаемую жидким азотом медную пластину. После замораживания гидрогели извлекали из форм и сушили лиофильно в аппарате лиофильной сушки IIShinBioBase FD5512 (Сеул, Республика Корея) при температуре -62 °С и давлении 5 мТорр. Полученные монолитные образцы аэрогеля из оксида графена

(АОГ) – всего было получено 50 образцов – использовали в качестве исходных объектов для исследования влияния на них гамма-излучения.

Радиолиз образцов проводили на воздухе γ -лучами ^{60}Co на УНУ «Гамматок-100», мощность дозы облучения 1.8 Гр/с. Доза облучения составляла 10, 20, 40, 80 или 220 кГр. Далее доза облучения включается в название образца. Так обозначение АОГ-40 означает, что образец облучен дозой 40 кГр. Температура образцов при облучении увеличивалась от комнатной температуры до $\sim 43^\circ\text{C}$.

Элементный состав некоторых образцов был рассчитан с использованием аналитических линий обзорного спектра РФЭС. Как видно из табл. 1, содержание кислорода в облученных образцах меньше, чем в исходном образце. Содержание углерода в облученных образцах несколько выше (на 1,6–2,6 ат.%), чем в исходном АОГ.

Таблица 1

Состав образцов (ат.%) согласно данным РФЭС

Тип образцов	Элементный состав			
	C	O	N	S
АОГ-00	70.82	26.16	0.72	2.30
АОГ-20	73.44	23.84	0.49	2.22
АОГ-40	73.24	23.88	0.55	2.34
АОГ-220	72.46	25.23	0.46	1.84

ИК спектры оксида графена хорошо известны. На ИК спектре АОГ (рис. 1, *a*) показано отнесение некоторых пиков согласно общепринятым литературным данным [2]. После облучения образца АОГ гамма-квантами с суммарной дозой

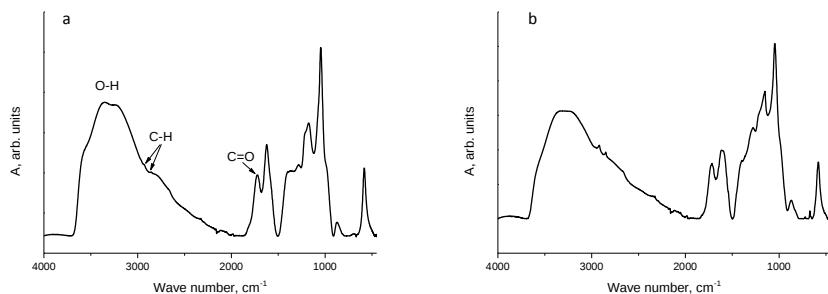


Рис. 1. ИК спектры АОГ до облучения (а)
и после облучения дозой 220 кГр (б)

220 кГр характер спектра в целом сохраняется, меняются только относительные интенсивности отдельных пиков (рис. 1, б).

На рис. 2 представлены фотографии поверхностей аэрогелей, полученные с помощью оптического микроскопа. Видно, что поверхность исходного образца представляется достаточно гладкой. После облучения дозой 220 кГр поверхностная пленка начинает отслаиваться от монолита аэрогеля.

На рис. 3 показаны СЭМ изображения отслоенной поверхностной пленки. Внешняя и внутренние стороны пленки различаются. Полости на внутренней стороне пленки больше, чем на внешней.

Для некоторых из образцов (АОГ-00, АОГ-20 и АОГ-220) были исследованы сорбционные свойства по отношению к гексану. Полученные данные представлены в табл. 2. Видно, что в процессе облучения сорбционная емкость аэрогеля или параметр Qm ($Qm = m_s/m_a$, где m_s – масса сорбированного гексана (г); m_a – масса исходного аэрогеля (г) вначале падает, а затем возрастает. В целом, сорбционная емкость всех исследованных образцов



Рис. 2. Оптическая фотография поверхности монолита АОГ до облучения (1) и после облучения дозой 220 кГр (2)

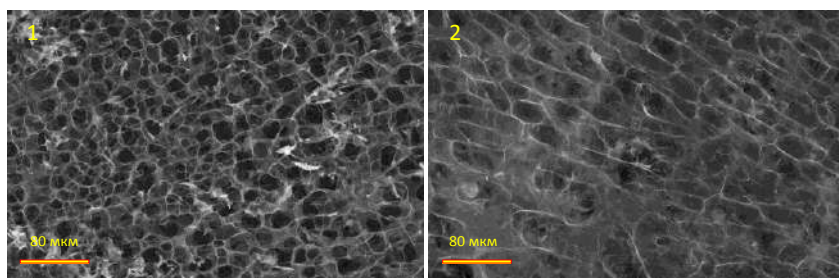


Рис. 3. СЭМ изображение поверхностной пленки, отслоенной от аэрогеля из ОГ. 1 – внешняя сторона; 2 – внутренняя сторона

неплохая, однако рекомендовать АОГ мы бы не стали. Дело в том, что после удаления гексана все изученные монолитные образцы резко уменьшаются в объеме и этот процесс необратимый. Повторная обработка гексаном ничуть не увеличивает размеры монолита аэрогеля. Сорбционная емкость таких усохших образцов также резко уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Результаты исследования сорбционных свойств АОГ

Сорбционные свойства	Образец		
	АОГ-220	АОГ-20	АОГ-00
Нач. вес АОГ	0,0492	0,041	0,0481
1-й цикл: вес с гексаном (время сорбции 15 мин)	2,9715	1,9996	2,7738
Q_m : сорбц. ёмкость (г/г)	59,4	47,7	56,7
2-й цикл: вес с гексаном (время сорбции 5 суток)	0,26313	0,15920	0,33860
Q_m : сорбц. ёмкость (г/г)	4,3	2,9	6,0

В результате проделанной работы было установлено:

1. Монолит из оксида графена (АОГ) достаточно устойчив при облучении гамма-квантами на воздухе.
2. При дозах облучения 10 и 20 кГр в ИК спектрах наблюдается небольшое увеличение относительной интенсивности пика при 1725 см^{-1} , который был отнесен к валентному колебанию карбонильной группы.
3. Вместе с тем, уменьшение в результате облучения отношения О/С, определенное методом РФЭС, свидетельствует о небольшом восстановлении образцов АОГ.
4. Данные, вытекающие из анализа спектров КР, указывают на увеличение доли sp^3 -связей в облученных образцах АОГ.
5. При дозе облучения 40 кГр начинается видимое невооруженным глазом вспучивание поверхностного слоя АОГ. При дозе 220 кГр поверхностный слой отслаивается от монолита АОГ.
6. Впервые установлено, что размеры пор на внешней стороне отслоенного поверхностного слоя монолита АОГ

меньше, чем на внутренней.

7. Сорбционные свойства АОГ после длительного облучения гамма-квантами, в принципе, могут быть лучше таковых для исходных образцов.

8. Монолит из АОГ вне зависимости от дозы облучения легко разрушается при контакте с водой.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер государственной регистрации 124013000757-0).

Литература

1. Hydrophobization of Reduced Graphene Oxide Aerogel Using Soy Wax to Improve Sorption Properties / S. A. Baskakov, Y. V. Baskakova, E. N. Kabachkov [et al.] // Materials. – 2024. – Vol. 17. – P. 2538.

2. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of Water-Soluble Graphene // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – P. 1679.

**КОМБИНИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ
ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
ОКИСЛЕНИИ ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА
И ОБРАБОТКЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ
УЛЬТРАЗВУКОМ**

**А. В. Яковлев¹, А. А. Алферов¹, С. В. Брудник¹,
Е. В. Яковлева¹, В. В. Петров², Е. С. Прихожденко³,
Мохаммед Альшайба Альмазруэй⁴**

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», г. Саратов, Россия

²ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

³Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

⁴Medad Holding LLC, Dubai, United Arab Emirates

Получение интеркалированных соединений графита и оксида графена (ОГ) возможно при электрохимическом интеркалировании графита в серной или азотной кислотах, что обеспечивает получение однородных по составу и структуре соединений. Однако полученный эдектрохимическим методом оксид графена имеет малый выход целевого продукта. Для повышения выхода требуется дополнительное воздействие, например применение ультразвукового воздействия.

Данная работа посвящена исследованию электрохимического синтеза многослойного оксида графена в дисперсной системе графит/серная кислота и влияния ультразвуковой обработки на характеристики полученного продукта.

Многослойный оксид графена был синтезирован по ранее отработанной методике [1, 2] с масштабированием геометрических размеров для загрузки суспензии 4 г графита/5.2 г 83% H_2SO_4 . Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 0.8 А ($0.2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ графита) с пропусканьем количества электричества $0.7 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и контролем потенциала (рис. 1). Ход гальваностатической кривой коррелирует с результатами, описанными в [1, 2], что говорит об идентичности протекающих анодных процессов и показывает возможность масштабирования электрохимического синтеза многослойного оксида графена.

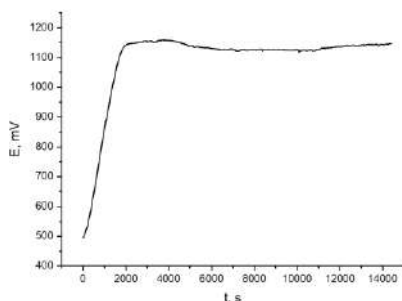


Рис. 1. Изменение потенциала дисперсного графитового электрода при анодной поляризации с плотностью тока $0.2 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$ графита

Синтезированный многослойный оксид графена после гидролиза делился на две равные части, одна из которых подвергалась ультразвуковой обработке. УЗ излучение для воздействия на многослойный оксид графена генерировалось стержневым одноэлементным магнитострикционным излучателем, с центральной частотой излучения 22 кГц с регулируемой выходной мощностью. УЗ воздействие производилось в течение 4 ч при объемной плотности ультразвука 5 Вт/см^3 . Температура обрабаты-

ваемой суспензии поддерживалась не выше 50 °С. Затем проводились параллельные исследования двух образцов (исходного многослойного оксида графена и многослойного оксида графена после ультразвуковой обработки).

Спектр комбинационного рассеивания образцов многослойного оксида графена характеризуется интенсивными полосами D и G и широкой 2D-полосой (рис. 2), положение которых приведены в таблице.

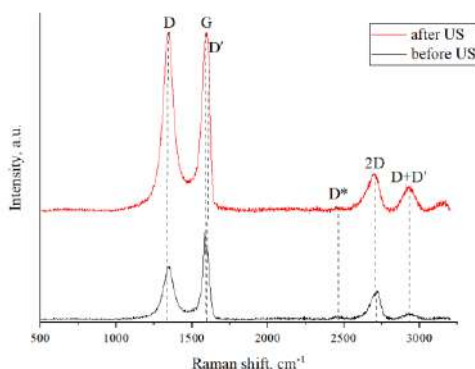


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеивания многослойного оксида графена до и после обработки ультразвуком

Интенсивная G полоса описывает колебания системы sp^2 -гибридизированных углеродных связей, D полоса указывает на образование sp^3 -гибридизированных связей в результате окисления графита и повышенную дефектность структуры, как следует из таблицы. Наличие атомов кислорода вызывает как увеличение межплоскостного расстояния, так и изменение в характеристиках колебаний в решетке материала (рис. 2). G-полоса характеризует колебания sp^2 -гибридизированных углеродных связей, а D-полоса – дефектность структуры и образование sp^3 -гибридизированных связей при окислении. Наличие

кислорода влияет на межплоскостное расстояние и колебания. 2D-полоса свидетельствует об упорядоченной укладке слоев. Форма 2D-полосы с пиками D*, 2D, D + D' (наиболее интенсивным) и 2D' подтверждает многослойную структуру оксида графена (GO).

Таблица

Характеристики спектров комбинированного рассеивания оксида графена до и после обработки ультразвуком

Состояние ОГ	KP- полоса	Положение полосы, см ⁻¹ ₁	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	L _a (нм)
До обработ- ки ультра- звуком	D	1344	0.61	3.28	31.52
	G	1582			
	2D	2714			
	D*	2444			
	D+D'	2929			
	D'	1599			
После обработки ультразвуком	KP- полоса	Положение полосы, см ⁻¹ ₁	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	L _a (нм)
	D	1349	1.00	0.2	19.22
	G	1593			
	2D	2703			
	D*	2453			
	D+D'	2920			
	D'	1599			

Отношение интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G) служит мерой хаотичности в углеродной sp^2 -матрице. Данную величину можно применять также для оценки размера sp^2 -доменов L_a в оксиде графена, с помощью соотношения Туинстра и Кёнига:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-4}) \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} .$$

Как видно из расчётов средний латеральный размер кристаллита для оксида гарфена, обработанного ультразвуком, уменьшился в 1,64 раза по сравнению с образцом не обработанным ультразвуком.

Диапазон распределения размеров частиц для многослойного оксида графена составляет 0.1–700 мкм (рис. 3, *а*). Некоторое увеличение верхней границы распределения размеров ОГ, по сравнению с максимальным размером исходного графита связано с увеличением межплоскостных расстояний при образовании интеркалированных и переоxygenных структур.

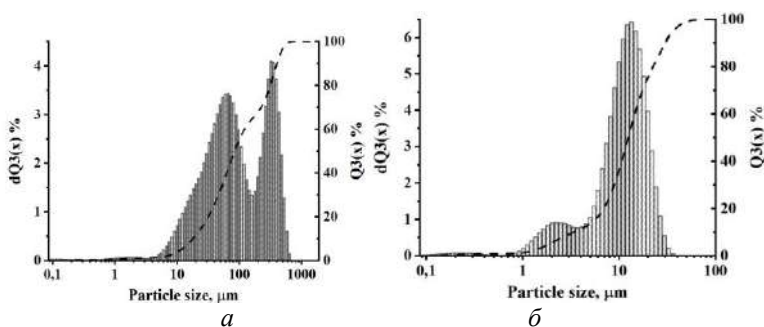


Рис. 3. Распределение частиц по размерам оксида графена; *а* – до обработки ультразвуком; *б* – после обработки ультразвуком

Частицы графита с увеличенными межплоскостными расстояниями, хорошо отслаиваются под действием ультразвука, что подтверждается значительным уменьшением размера частиц ОГ до 0.1–45 мкм (рис. 3, *б*). Модальный размер ОГ после ультразвукового воздействия составляет 14 мкм. Сушка при комнатной температуре ОГ, подвергнутого УЗ обработке, приводит к образованию

пленок толщиной до 10 мкм, состоящих из плоскоориентированных частиц, толщина которых не превышает 10–100 нм (рис. 4).

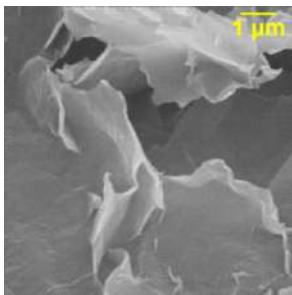


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия оксида графена после УЗ обработки

Исследовано влияние ультразвуковой обработки многослойного оксида графена на его структурные характеристики и размер частиц. После ультразвуковой обработки размер частиц ОГ уменьшается более чем в 40 раз, при этом толщина отдельных частиц ОГ не превышает 10 нм, а средний латеральный размер кристаллита уменьшается в 1,64 раза по сравнению с исходным ОГ.

Литература

1. Synthesis of Multilayer Graphene Oxide in Electrochemical Graphite Dispersion in H_2SO_4 / A. V. Yakovlev, E. V. Yakovleva, V. N. Tseluikin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 93, No. 2. – P. 219–224.
2. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite / A. V. Yakovlev, E. V. Yakovleva, V. N. Tseluikin [et fl.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2019. – Vol. 55, No. 12. – P. 1196–1202.

СОДЕРЖАНИЕ

Авдейчик И. А., Оводок Е. А., Рагойша Г. А., Гаевская Т. В. Емкостные характеристики электродов суперконденсаторов на основе углеродных нанотрубок.	3
Авилова И. А., Черняк А. В., Краевая О. А., Трошин П. А., Волков В. И. Зависимость размера частиц, образованных производными фуллерена C ₆₀ , с присоединенными остатками флурбипрофена и пролина, от pH водного раствора.....	9
Андреева Т. А., Бедрина М. Е., Егоров Н. В., Куранов Д. Ю. Моделирование влияния конденсированных сред на ассоциаты 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) в жидкокристаллической фазе.....	12
Арабей С. М., Слонская С. В., Павич Т. А., Новиков М. А. Люминесцентный нанопористый силикатный материал для ближней ИК области.....	18
Барайшук С. М., Павлович И. А., Кленницкий Я. Л., Вертель М. Влияние потенциал-индуцированной деградации на структуру поверхности кремниевых фотоэлементов.....	24
Белко А. В., Никитин А. В. Расчет колебательных частот и термодинамических свойств фуллереноподобных нанообъектов на основе теории функционала плотности.....	30
Большакова В. С., Синегубова Е. О., Есаулкова Я. Л., Перегудов А. С., Хакина Е. А., Слесаренко Н. А., Шестаков А. Ф., Зарубаев В. В., Трошин П. А., Краевая О. А. Синтез и противовирусная активность водорастворимых производных фуллерена с присоединенными остатками аминокислот.....	35
Борщ Н. А. Модификация правила Уэйда–Мингоса для описания закономерностей формирования металл-германиевых кластеров.....	38

Борщ Н. А. Стратегия выбора оптимального DFT-функционала для поиска основных изомеров кремний-металлических кластеров.....	44
Войтович А. П., Калинов В. С., Костик О. Е. Прикластерные центры окраски в кристаллах, подвергнутых механическому или лазерному воздействию.....	50
Гайдук Ю. С., Луговский А. А., Тарасов Д. С. Фотокаталитическая активность композита оксида графена с ферритом кобальта-цинка.....	55
Гарипов И. Т., Хайдаров Р. Р., Гапурова О. У. Нанокompозит КУ-2-8/Ag для решения задач водоподготовки.....	61
Гольцев М. В., Зерница Д. А., Кляузо А. С., Шепелевич В. Г. Фазовая структура сплава Zr–2 масс.% Вi.....	64
Григорьева Д. В., Антонюк В. М., Крапичкая А. А., Ивашкевич Д. Е., Янчарский В. А., Сак Е.В., Симакин А. В., Горудко И. В. Исследование биосовместимости наночастиц гидроксиапатита кальция, полученных методом лазерной абляции.....	70
Григорьева Д. В., Ивашкевич Д. Е., Луговский А. А., Самцов М. П., Гусаков Г. А., Горудко И. В. Взаимодействие наноалмазов детонационного синтеза с эритроцитами и нейтрофилами в присутствии белков сыворотки крови.....	76
Гусинский А. В., Певнева Н. А., Касперович М. М., Кашко И. А., Оводок Е. А., Позняк С. К., Гаевская Т. В. Защитные экранирующие радиопоглощающие покрытия на основе 2D-наночастиц карбида титана.....	82
Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Акишина Е.А., Безъязычная Т. В., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Ермак Д. В., Пивоварчик Т. С., Мигас Д. Б.,	

Низовцев А. П., Килин С. Я., Поткин В. И. Моделирование методом <i>HF-3C</i> электронных и топологических свойств трехкомпонентной системы: карбоплатин–аминолевулиновая кислота–фуллеренол.....	89
Дронина Е.А., Ковальчук Н. Г., Прищепа С. Л. Сравнение разных способов переноса графена.....	94
Ермолович А. Л., Воробьева Ю. Б. Внедрение наноструктур в материалы для фиксации несъемных ортопедических конструкций на примере стеклоиономерных цементах.....	100
Ершов И. В., Лаврентьев А. А., Романов Д. Л. Влияние эпоксидных функциональных групп на энергетическую стабильность и оптические свойства графеновых квантовых точек.....	106
Зеленко А. В. Влияние параметров электрического взрыва меди и алюминия в воде на свойства синтезированных наночастиц.....	112
Зерница Д. А., Шепелевич В. Г. Структурно-фазовые состояния быстрозатвердевшего многокомпонентного сплава $\text{Sn}_{55,18}\text{Zn}_{44,50}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,09}$	118
Зноско К. Ф., Тарковский В. В. Размерные особенности наночастиц биметаллов, синтезированных в плазме электровзрывного разряда.....	122
Казьмин А. А., Тарковский В. В. Особенности электровзрывного диспергирования никеля на наноструктуры в жидкости.....	128
Ковтун В. А., Пасовец В. Н., Горбачевич Р. Л. Триботехнические и физико-механические характеристики самосмазывающегося многокомпонентного композиционного материала на основе медной матрицы....	134
Козодоев С. В., Гайдук П. И. Влияние температуры осаждения SiNx на поглощение ИК излучения структурами $\text{SiNx}/\text{NiCr}/\text{SiNx}$	140

Кокатев А. Н., Горелов Д. К., Яковлева Н. М., Чупахина Е. А., Степанова К. В. Особенности формирования анодно-оксидных покрытий на литейных алюминиевых сплавах системы Al–Si.....	145
Конаков А. О., Коростик Н. В., Ярных А. С., Дремова Н. Н., Мальтанова А. М., Дронина Е. А., Ковальчук Н. Г., Золотухина Е. В., Прищепа С. Л. Сенсорные свойства модифицированных углеродных материалов наноструктурами кобальта, никеля, смешанного оксида меди-полипиррол в отношении формальдегида.....	151
Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Чижов И. В., Зайков В. А. Влияние режимов нанесения на структурно-фазовые состояния покрытий TiAlN, TiAlCuN, TiAlCuCN, TiAlSiN, TiAlSiCN для задач космического риборостроения.....	157
Кот В. А. Альтернативный гомотопический метод: решение начальной задачи типа Брату в приложении электроспиннинга.....	163
Кот В. А. Об одной модификации метода гомотопического анализа: начальная задача Брату в приложении процесса электроспиннинга.....	181
Крюков В. В., Романенко А. А. Синтез нанокристаллов перовскитов CsPbBr _x Cl _{3-x} анионным обменом из водной среды.....	194
Кузьмар И. И., Кушнер Л. К., Гиро А. М., Гульпа Д. Ю. Особенности формирования поликомпозиционных электрохимических покрытий при воздействии нестационарного электролиза и ультразвука.....	200
Кулакович О. С., Муравицкая А. О., Романенко А. А., Ефимова Т. А., Кулак А. И., Гапоненко С. В. Роль диэлектрического компонента в плазмонных светоизлучающих наноструктурах.....	205

Курапцова А. А., Данилюк А. Л. Влияние степени легирования на спектрально-зарядовые свойства гетероструктуры: пленка углеродных нанотрубок/кремний при облучении ИК-излучением.....	211
Махманов У. К., Чулиев Т. А., Аслонов Б. А. Наноструктура серебро–фуллерен C_{60} : синтез и характеристика.....	216
Мискевич А. А., Лойко В. А., Лойко Н. А. Влияние структурных параметров монослоя сферических частиц на формирование ближнего поля на их поверхности в областях резонансов.....	219
Мискевич С.А., Ювченко В. Н., Комаров Ф. Ф. Моделирование работы силовой части iGBT транзистора при протонном облучении.....	225
Низовцев А. П., Пушкарчук А. Л., Салказанов А. Т., Кукин Н. С., Мурадова А. Р., Никитин А. К., Бухтияров А. А., Семенов П. А., Васильев А. Н., Сухарев В. Г., Каргин Н. И., Килин С. Я. Наноразмерная векторная магнитометрия с использованием индивидуальных спиновых систем $^{14}NV-^{13}C$ в алмазе: эксперимент и теория.....	229
Низовцев А.П., Пушкарчук А. Л., Кутень С.А., Ермак Д. В., Килин С. Я. Моделирование влияния электрического поля на сверхтонкие взаимодействия в гибридных электронно-ядерных спиновых системах $NV-^{13}C$ в алмазе.....	236
Новиков В. П., Рязанов И. В., Сергеев К. Э., Казаченко В. П., Ломоносов В. А., Васютченко П. П. Композиты на основе графеноподобного углерода и меди: синтез, структура и свойства.....	242
Пацинко О. И. Сравнительный анализ стабильности белых пленочных люминофоров нанокристаллов $CdSe/CdZnS$ и перовскита $CsPbCl_xBr_{3-x}$ в матрице ПММА.....	248

Подрябинкин Д. А., Мельникова В. В., Трафименко А. Г., Данилюк А. Л. Магнитопроводимость пленок моносилицидов переходных металлов.....	254
Подрябинкин Д. А., Фам В. Т. Роль зернистости и межслойных границ в переключении RRAM-элементов.....	260
Полывянова М. Р., Хомленко Д. Н., Ильина М. В. Моделирование поверхностного потенциала вертикально ориентированных углеродных нанотрубок при деформации под действием верхнего электрода.....	266
Пушкарчук В. А., Низовцев А. П., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Ермак Д. В., Каргин Н. И., Килин С. Я. Электронные и спиновые свойства комплекса состоящего из NV- и P1-центров в наноалмазе: квантово-химическое моделирование.....	271
Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Дикусар Е. А., Солдатов А. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Ермак Д. В., Пивоварчик Т. С., Мигас Д. Б., Lyakhov D., <u>Кульчицкий В. А.</u> Моделирование методом DFT/B3LYP-D3/cc-pvdz/LanL2DZ структурных и электронных свойств конъюгата цисплатина с фуллереном.....	277
Пушкарчук А. Л., Пивоварчик Т. С., Низовцев А. П., Килин С. Я., Кутень С. А., Ермак Д. В., Мигас Д. Б. Моделирование методом DFT электронных свойств конъюгатов доксорубина с нанографеном, оксидом нанографена и наноалмазом.....	283
Радкевич Л.В., Гайдук Ю.С., Журавский Н. А., Усенко А. Е., Паньков В. В. Функциональный наполнитель для магнитореологических материалов на основе феррита бария, полученного методом соосаждения.....	290

Рыжевич А. А., Балыкин И. В., Железнякова Т. А., Казак Н. С. Метод сортировки малых частиц с помощью кольцевого лазерного поля.....	296
Сидорова Т. Н., Подрябинкин Д. А., Костров А. И., Данилюк А. Л. Ячейка спиновой памяти на эффекте туннельного магнитосопротивления.....	302
Сидский В.В., Семченко А. В., Тюленкова О.И., Малютина-Бронская В. В., Айвазян Г. Ю. Синтез и исследование тонкопленочных структур ZnO, полученных золь-гель методом, для применения в фотоэлектрических устройствах.....	308
Соболева О. И., Ильин О. И., Ильина М. В. Исследование чувствительности углеродных нанотрубок к деформациям для разработки сенсоров деформации..	313
Томилин О. Б., Фомина Л. В. Электронные свойства углеродных нанотрубок с траннуленовыми фрагментами.....	318
Ульянова Т. М., Шевченко А. А., Витязь П. А., Овсенок Л. В., Лученок А. Р. Влияние дисперсности и способов консолидации порошков тугоплавких оксидов на структуру и свойства керамики.....	324
Филатов С. А., Долгих М.Н., Пас Эстевес Э. А., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В., Юринок Е. И., Гункевич А. А., Савчина-Имбро Н. И. Механизмы программируемой деградации трехмерных конструкций тканеинженерных PLA матриц с наноразмерными аддитивами.....	332
Филатов С. А., Батырев Е. В., Грищенко В. М., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Пашкевич М. А. Наноразмерные структуры оптического кварцевого стекла.....	336
Филатов С. А., Батырев Е. В., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А. Микроструктура поверхности оптического кварцевого стекла.....	345

Филатов С. А., Долгих М. Н., Пас Эсте- вес Э. А., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В., Юринок Е. И., Гункевич А. А., Сав- чина-Имбро Н. И. Формирование композиционных градиентных структур тканеинженерных матриц на основе PLA с использованием наноразмерных аддитивов.....	350
Филатов С. А., Кернасовский Ю. М., Тара- тын И. А., Сафрошкина И. В., Долгих М. Н., Баты- рев Е. В., Гавриленко Н. А., Филатова О. С. Преоб- разователи теплового потока с поглощающей метапо- верхностью.....	359
Филиппова В. П. Особенности исследования объемных, поверхностных, линейных и наноразмерных углеродных структур по спектрам потерь энергии Оже-электронов.....	366
Филиппович Л. Н., Шахаб С. Н., Гулин А. С., Лемешонок С. Н., Агабеков В. Е. Квантово- химическое моделирование углеродных нанотрубок и куркумина и пленочные материалы на их основе.....	374
Хайдаров Р. Р., Гапурова О. У. Электрохимиче- ский синтез углеродных наноструктур и их применение.....	380
Хуснутдинов Р. М. Процессы структурообразо- вания в аморфных фуллереновых смесях.....	383
Целуйкин В. Н., Трибис А. И., Джумиева А. С., Брудник С. В., Яковлев А. В. О структуре и коррози- онных свойствах композиционных покрытий на основе никеля с азот-модифицированным оксидом графена.....	396
Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Пуш- карчук В. А., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Ермак Д. В., Борисенко В. Е. Квантово-химическое моделирование электронных и спиновых свойств нанокластеров g-C₃N₄.....	400

Шеляг А. Г., Ильина М. В. Исследование резистивного переключения в легированных азотом углеродных нанотрубках для создания мемристорных структур.....	406
Шепелевич В. Г., Максимов Ю. В. Взаимодействие быстро затвердевших фольг алюминиевого лома с водой.....	411
Шпилевский Э. М. Коллективизм и индивидуализм в развитии личности и общества.....	415
Шпилевский Э. М. Путь подготовки специалиста.....	426
Шпилевский Э. М., Шилагарди Г., Филатов С. А. Свойства полиэтилена высокого давления с углеродными наполнителями (C ₆₀ , графен, МУНТ).....	436
Шульга Ю. М., Баскаков С.А., Кабачков Е. Н., Жидков М. В., Дрёмова Н. Н., Куш П. П., Альперович А. В., Кичигина Г. А., Баскакова Ю. В., Шульга Н. Ю., Красникова С. С., Кирюхин Д. П. Модификация свойств монолита аэрогеля из оксида графена в результате γ -облучения.....	446
Яковлев А. В., Алферов А. А., Брудник С. В., Яковлева Е. В., Петров В. В., Прихожденко Е. С., Мохаммед Альшайба Альмазроуэй. Комбинированный синтез оксида графена при электрохимическом окислении дисперсного графита и обработке высокоинтенсивным ультразвуком.....	452

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Компьютерная верстка Н. А. Гавриленко, С. И. Сауляк

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

Подписано в печать 28.10.2025 г.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 27,1. Уч.-изд. л. 21,01.
Тираж 50 экз. Заказ 36.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/275 от 04.04.2014.
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск