

*К 90-летию
Национальной академии наук Беларуси
и 25-летию МААН СНГ*

НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



Минск 2018

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

Белорусский республиканский фонд
фундаментальных исследований



НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Минск 2018

УДК 531.4:621.3

Представлены наиболее значимые результаты исследований ученых разных стран (СНГ, Монголии, Канады, Ирана) по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, графены, эндодральные фуллериды, ультрадисперсные порошки).

Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

чл.-корр. НАН Беларуси В. А. Бородуля
канд. физ.-мат. наук В. С. Урбанович

ISBN 978-985-7138-13-5

© Институт тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2018

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДАТЧИКОВ
И УСТРОЙСТВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ
ЭНЕРГИИ В СВЧ ДИАПАЗОНЕ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ
МФУНТ**

**В. А. Лабунов¹, Л. С. Прищепа¹, Н. В. Любецкий²,
В. А. Карпович², В. Н. Родионова², И. В. Комиссаров¹,
Г. И. Волынец², О. В. Танана³**

¹УО «Белорусский государственный университет радиоэлектроники
и информатики», г. Минск

²НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, г. Минск,
Республика Беларусь, liubetski@inp.bsu.by

³УО «Полоцкий государственный университет», г. Полоцк,
Республика Беларусь

Разработан технологический процесс введения скрайбированных и измельченных массивов МФУНТ в композиционные материалы. Определены необходимые режимы и условия введения МФУНТ для различных типов связующих. Измерены электрофизические свойства этих материалов в диапазоне частот от 0,1 до 78 ГГц различными СВЧ методами. Полученное поглощение электромагнитной энергии превышает величину 98% в широком частотном диапазоне при величине коэффициента стоячих волн (КСВ) не более 1,1. Создан ряд СВЧ устройств на основе МФУНТ, которые превосходят известные аналоги по своим конструкторско-технологическим и электрофизическим характеристикам.

Углеродные наноматериалы представляют миниатюрные электропроводящие образования, среди которых выделяют графены, фуллерены, луковичные структуры, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). В силу своего строения МУНТ имеют ряд уникальных физических свойств по сравнению с традиционными материалами на основе углерода. В частности, они характеризуются высокой прочностью на разрыв, превышающей прочность стали, и при этом высокой гибкостью, высокой тепло- и электропроводностью. Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается

в том, что они могут иметь проводимость по металлическому или полупроводниковому типам в зависимости от их диаметра и хиральности. Именно эти свойства вызывают повышенный интерес специалистов в области радиоэлектроники в связи с перспективами применения МУНТ в микроволновых устройствах [1–3]. Практически единственным источником информации, необходимым для создания композиционного материала с заданными свойствами, является экспериментальное исследование электромагнитных характеристик в широкой полосе частот. Согласованное поглощение электромагнитной энергии, необходимое для подавления отраженных от нагрузки волн, является одной из наиболее распространенных и важных задач техники СВЧ. Устройства согласованного поглощения электромагнитной энергии, применяемые в современной СВЧ технике, являются узкополосными и обладают большими вносимыми потерями. Особенностью МФУНТ является комбинация электрических свойств самих нанотрубок и магнитных свойств частиц инкапсулированных в каналы этих трубок. Такая особенность дает возможность получить необходимые параметры поглощения электромагнитного излучения в широком диапазоне частот в зависимости от матрицы носителя композита, коэффициента заполнения композита МФУНТ и магнитных параметров частиц инкапсулированных в нанотрубки [4, 5].

Образцы магнитно-функционализированных массивов углеродных нанотрубок (МФУНТ) были получены с помощью синтеза, который осуществлялся высокотемпературным пиролизом жидкого углеводорода – *p*-ксилола [C₈H₁₀] в смеси с летучим катализатором – ферроценом [Fe(C₅H₅)₂]. Массивы УНТ синтезировали при атмосферном давлении с использованием аргона в качестве газа-носителя на поверхности ситалловой, либо кремниевой подложки, помещённой в трубчатый реактор из кварца. В процессе синтеза концентрация ферроцена в *p*-ксилоле составляла 1, 5 и 10%. При этом скорость инъекции смеси в зону реактора была равна 1 мл·мин⁻¹; температура – 870 °С; скорость потока аргона – 100 см³·мин⁻¹; длительность процесса – 5 мин.

В процессе синтеза, как на подложках, так и на стенках реактора формировались плотно упакованные массивы вертикально ориентированных УНТ. Электронные микрофотографии массивов УНТ, синтезированных на подложке, показаны на рис. 1.

С точки зрения изменения условий распространения электромагнитного излучения и исследования экранирующих характеристик

УНМ представляют интерес два типа образцов – упорядоченные вертикально ориентированные УНТ и неупорядоченные УНТ. Особенности технологии формирования таких массивов позволяют управлять процессами роста и формировать структуры с заданной геометрией на различных подложках, изменять их электрические и магнитные свойства. Они могут быть перспективны для разработки конструкций и технологий создания микроминиатюрных систем обработки электромагнитных сигналов. Размеры УНТ и анизотропия композитов на их основе являются важными факторами, определяющими эффективность экранирования электромагнитного излучения данными материалами.

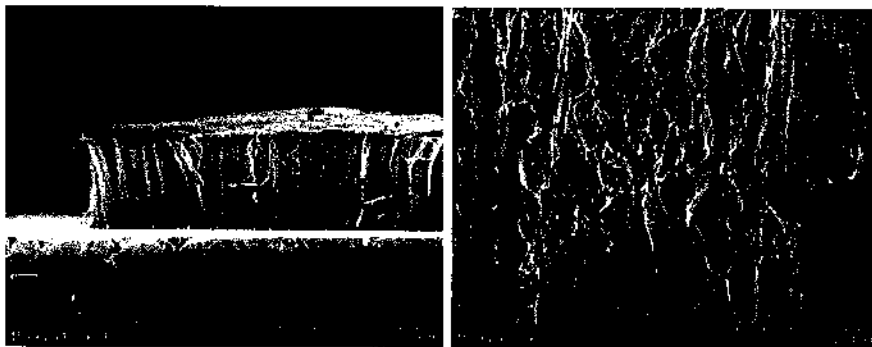


Рис. 1. Электронные микрофотографии массивов УНТ

Для поглощения электромагнитной энергии в СВЧ диапазоне использовались углеродные наноматериалы на основе массивов МФУНТ, которые были получены в процессе синтеза на стенках реактора (см. рис. 1). После скрайбирования массивов МФУНТ со стенок реактора последние подвергались измельчению до размеров 50–70 нм.

В результате материал теряет упорядоченность и становится порошком. Таким образом, использованная методика гарантированно изменяет только структурные свойства, но не химический состав образцов. Поэтому проведение таких экспериментов позволило надежно выявить влияние ряда структурных особенностей на электродинамические характеристики исследуемых материалов. Для создания сформированных нанокомпозитов была создана полимерная матрица с массивами скрайбированных МФУНТ, позволяющая реализовать механическую прочность и климатическую устойчивость данных масси-

вов при практическом использовании в СВЧ технике. Данная работа была выполнена совместно с коллегами из лаборатории интегрированных микро- и наносистем БГУИР. В качестве полимера для матрицы носителя был выбран полиэтилен высокого давления в силу своей технологичности и распространенности. Основная идея заключается в перемешивании мелкодисперсного полиэтилена высокого давления (с размерами гранул сопоставимыми с линейными размерами УНТ) с порошком из МФУНТ. Затем жидкий нанокомпозит заливается в специальные формы (например, цилиндрические) и прессуется. На рис. 2 показаны образцы полимерных матриц из полиэтилена с массивами скрайбированных МФУНТ, изготовленные в виде цилиндрических шайб диаметром 30 мм и толщиной 1 мм, предназначенные для создания опытных образцов СВЧ устройств. Партия образцов, показанная на рис. 2, состоит из 12 шайб содержащих массивы скрайбированных МФУНТ и одну шайбу (сверху) без МФУНТ. Каждая шайба содержит 500 мг полиэтилена и 50 мг МФУНТ. Результаты изучения микроструктуры матриц с помощью просвечивающего электронного микроскопа позволили сделать вывод об относительной равномерности УНТ в полимере.

Измеренные с помощью векторного анализатора цепей E5061B значения коэффициентов отражения и прохождения электромагнитного излучения образцов полимерных матриц из полиэтилена с массивами скрайбированных МФУНТ в частотной области от 1 до 3 ГГц приведены на рис. 3.

Для изготовления радиопоглощающих слоев покрытий в качестве наполнителя (связующего) использовались эпоксидная смола с отвердителем и латекс ПВА. Композиционные радиопоглощающие слои покрытий содержали от 3 до 15% МФУНТ и были изготовлены следующим образом: агломераты МФУНТ первоначально в течение 20–25 мин диспергировались в растворителях (в дистиллированной воде или спиртах различного типа) при использовании ультразвукового генератора. Затем эти подготовленные дисперсии смешивали с соответствующим количеством латекса ПВА или эпоксидной смолы. Изготовленные суспензии наносились на металлические подложки. В качестве подложек использовались металлические пластины 100x100 мм толщиной 1–2 мм. Толщины радиопоглощающих слоев покрытий (РПП) варьировались в диапазоне от 1 до 5 мм.

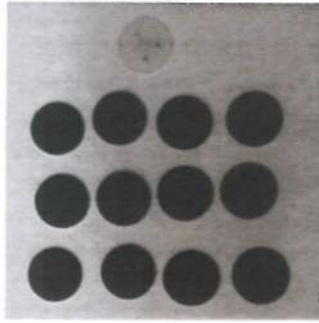


Рис. 2. Образцы 12 полимерных матриц из полиэтилена с массивами скрайбированных МФУНТ и одна (сверху) без МФУНТ

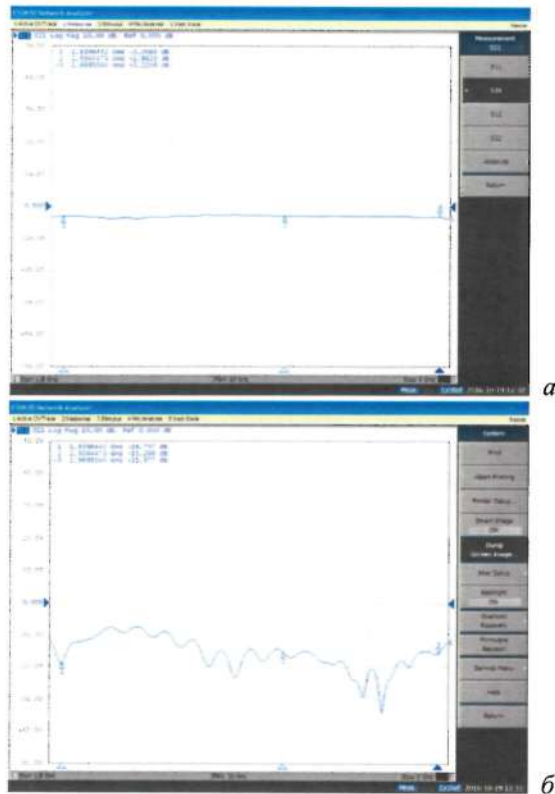


Рис. 3. Зависимость коэффициента прохождения через образцы, содержащие МФУНТ с концентрацией ферроцена в *p*-ксилоле 5% в частотной области от 1 до 3 ГГц (*a*), и коэффициента отражения от образцов, содержащих МФУНТ с концентрацией ферроцена в *p*-ксилоле 5% в частотной области от 1 до 3 ГГц (*б*)

На основе полученных РПП был создан ряд экспериментальных образцов датчиков и устройств поглощения электромагнитной энергии, в частности, волноводных согласованных нагрузок. Они были изготовлены из эпоксидной смолы ЭД-20 для сечения волновода $23 \times 10 \text{ мм}^2$ и латекса ПВА для сечения волновода $7,2 \times 3,4 \text{ мм}^2$ с содержанием 9% скрайбированных массивов МФУНТ. Согласованные волноводные нагрузки представляли собой прямоугольные параллелепипеды с сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщинами 3,1 и 2,9 мм для работы в диапазоне частот 8–12 ГГц, а также с сечением $7,2 \times 3,4 \text{ мм}^2$ и толщинами 1,0 и 0,9 мм для работы в диапазоне частот 26–37,5 ГГц, внешний вид которых показан на рис. 4.

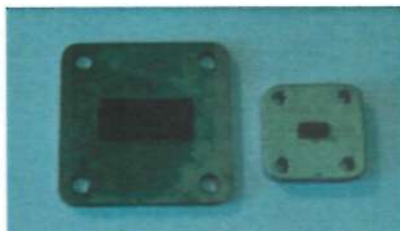


Рис. 4. Внешний вид согласованных нагрузок

Экспериментально измеренная величина коэффициента стоячих волн (КСВ) разработанной согласованной нагрузки сечением $23 \times 10 \text{ мм}$ не превышает значения 1,40 в диапазоне частот от 8 до 11,5 ГГц.

Также были выполнены исследовательские испытания образцов № 313Б и №317М массивов МФУНТ на воздействие СВЧ различной мощности. Образцы устанавливались в латунный фланец волновода с сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$ (рис. 5), который помещался в волноводный тракт.



Рис. 5. Внешний вид массива МФУНТ, разделенного на три части с нанесенными серебряными контактными площадками между ними, и установленного в латунный фланец волновода с сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$

Во время испытаний к образцу подводилось постоянное напряжение через проводники, располагавшиеся по узкой стенке волновода. Контролировался ток и подаваемое напряжение. Измерялось ослабление и КСВ образца при изменении уровня мощности СВЧ и подаваемого напряжения. Ток и напряжение контролировались цифровыми мультиметрами M890G. КСВ и ослабление измерялось панорамным измерителем КСВ Р2-61 (8–12 ГГц).

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2 для образцов №317М и №313Б соответственно. Анализ полученных результатов показал, что с ростом высоты массивов МФУНТ увеличивается поглощение и КСВ, а сопротивление электрическому току уменьшается.

Таблица 1

Измеренные значения ослабления образцом № 317М

Ток, мА	0	1	10	30	50	62	0
Напр., В	0	0,0798	0,788	2,34	3,85	4,81	0
КСВ	3,3-3,9	3,3-3,9	3,4-4,0	3,4-4,0	3,5-4,1	3,5-4,1	3,5-4,1
Ослаб. дБ (11ГГц)	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5

Таблица 2

Измеренные значения ослабления образцом № 313Б

Ток, мА	0	1	10	30	50	62	0
Напр., В	0	0,0798	0,788	2,34	3,85	4,81	0
КСВ	4,3-4,7	4,5-4,9	4,4-5,0	4,4-4,0	4,5-5,1	4,5-5,1	4,5-5,1
Ослаб. дБ (11ГГц)	21,6	22,5	22,5	22,7	23,1	23,3	23,3

На основе созданных в БГУИР МФУНТ были изготовлены две партии экспериментальных образцов полимерных матриц. Образцы были созданы в виде цилиндрических шайб диаметром 30 мм и толщиной 1 мм. В качестве композиционной матрицы был использован полиэтилен высокого давления с введенными МФУНТ.

На основе разработанной методики создания поглощающих покрытий были разработаны и изготовлены волноводные согласованные нагрузки. Они были изготовлены из эпоксидной смолы ЭД-20 для се-

чения волновода $23 \times 10 \text{ мм}^2$ и латекса ПВА для сечения волновода $7,2 \times 3,4 \text{ мм}^2$ с содержанием 9% скрайбированных массивов МФУНТ. Полученное поглощение электромагнитной энергии превышает величину 98% в широком частотном диапазоне при величине коэффициента стоячих волн (КСВ) не более 1,1. Апробирован универсальный метод создания ряда СВЧ устройств на основе МФУНТ, которые превосходят известные аналоги по своим конструкторско-технологическим и электрофизическим характеристикам.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ ««Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задания 3.3.01 и 3.5.02).

Литература

1. Нанотехнологии в электронике/ Под. ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. – 445 с.
2. Быстров Р. П., Гуляев В. А. и др. Микро- и наноэлектроника применительно к системам радиолокации и радиосвязи // Успехи современной радиоэлектроники. 2010. № 9. С. 11–50.
3. Казанцева Н. Е. и др. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона // Радиотехника и электроника. 2003. Т. 43, № 2. С. 196–209.
4. Карпович В. А., Любецкий Н. В., Прокопчук Н. Р., Родионова В. Н., Становой П. Г. Создание радиопоглощающих материалов с использованием наноструктурированного углерода // VII междунар. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». Минск, 2012. С. 146–152.
5. Liubetski N., Karpovich V., Rodionova V., Rabinovich O., Malinowski A. Creation a radar absorbing materials and coatings on the basis of nanostructured carbon // MSMW'2016, 21–24 June 2016, Kharkiv, Ukraine, 978-1-5090-2267-0/16/2016 IEEE.

**НОВЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ
SiV, GeV и SnV В АЛМАЗЕ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

**А. П. Низовцев¹, С. Я. Килин¹, А. Л. Пушкарчук^{2,3}
С. А. Кутень³, В. А. Пушкарчук⁴, Ф. Железко⁵**

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск
kilin@dragon.bas-net.by, apniz@ifanbel.bas-net.by

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск,
alex51@bk.ru

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, г. Минск, kuten@inp.bsu.by

⁴БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь, vadim@nv-center.com

⁵Institute for Quantum Optics, Ulm University, Germany

Методом DFT рассчитаны структурные, электронные и спиновые характеристики парамагнитных центров окраски (ПЦО) «кремний-вакансия» (SiV центр), «германий-вакансия» (GeV центр) и «олово-вакансия» (SnV центр) в алмазе и ближайшим к вакансии атомом ¹³C. Изучена эволюция электронной и спиновых характеристик таких систем, в зависимости от их структуры.

Возможность создавать, контролировать и считывать когерентность многоспиновых систем в твердых телах принципиально важна для создания устройств квантовой обработки информации, квантовой магнитометрии, метрологии и т. п. Особенно перспективными для этих целей являются [1] системы электронных и ядерных спинов в алмазе, где электронный спин $S = 1$ центра окраски «азот-вакансия» (NV-центра).

Вместе с тем, в различных лабораториях активно проводится поиск других аналогичных парамагнитных центров окраски в алмазе, способных по своим свойствам и перспективам применения сравниться или даже превзойти таковые для NV центров. В частности, уже достаточно давно были обнаружены, идентифицированы и наблюдаемы в качестве одиночных ПЦО «кремний-вакансия» центр SiV [2], ведется

активное исследование «германий–вакансия» центра (GeV) [3] и «олово–вакансия» центра (SnV центр) [4].

Для моделирования использовались кластеры $C_{128}[SiV]H_{98}$, $C_{128}[GeV]H_{98}$ и $C_{128}[SnV]H_{98}$, в которых ПЦО были расположены в центральной части кластера (рис. 1). Для сравнения рассматривался также бездефектный кластер $C_{130}H_{98}$. После оптимизации геометрической структуры кластеров были рассчитаны электронная структура и распределение спиновой плотности по кластеру методом DFT с использованием функционала B3LYP1 и базиса MINI/6-31G. Расчеты производились для однократно отрицательно заряженного кластера в дублетном основном состоянии, соответствующим спину $S = 1/2$. Результаты расчета структуры изучаемых кластеров приведены на рис. 1.

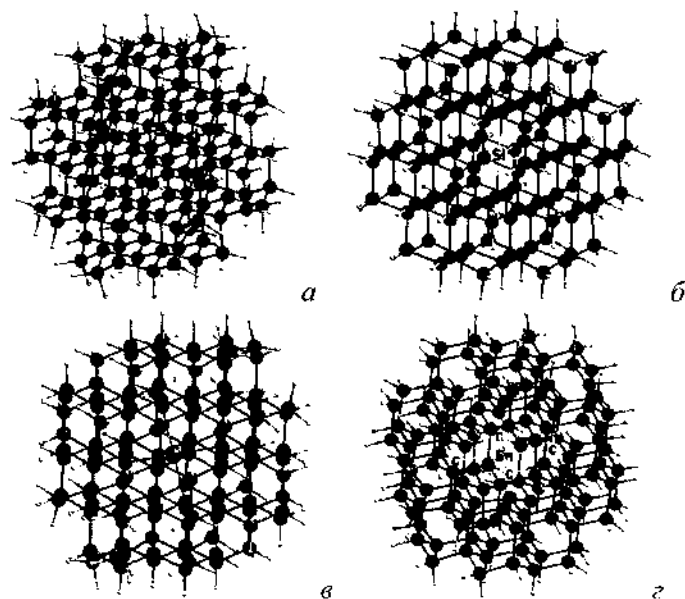


Рис. 1. Кластеры $C_{130}H_{98}$ (а), $C_{128}[SiV]H_{98}$ (б), $C_{128}[GeV]H_{98}$ (в), $C_{128}[SnV]H_{98}$ (г) после оптимизации геометрии методом DFT

На рис. 2 приведены результаты расчета электронной структуры изучаемых кластеров в рамках метода DFT. По оси OY приведены значения энергий МО в эВ. Стрелками отмечены заселенные электронами МО, направления стрелок обозначают соответствующую ориентацию спина.

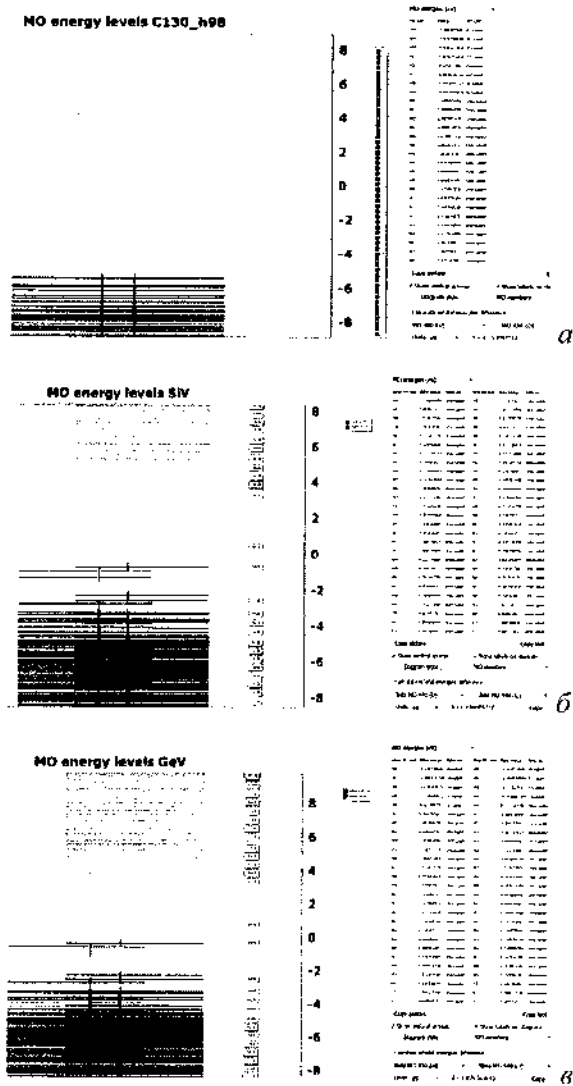


Рис. 2. Электронная структура кластера $C_{130}H_{98}$ (a), $C_{128}[SiV]H_{98}$ (б), $C_{128}[GeV]H_{98}$ (в)

На рис. 3 представлены результаты расчета распределения спиновой плотности ρ^S для изучаемых кластеров в виде 3D изоповерхностей, рассчитанные методом DFT.

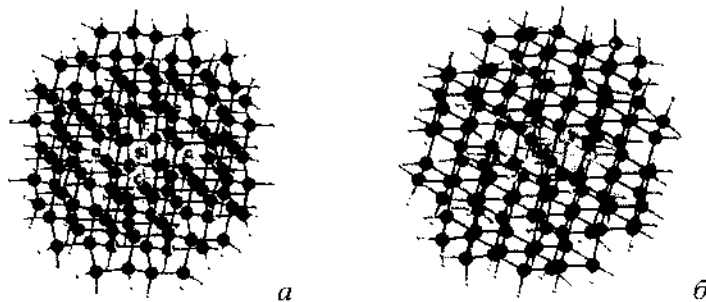


Рис. 3. Распределение спиновой плотности для кластеров $C_{128}[\text{SiV}]\text{H}_{98}$ (а), $C_{128}[\text{GeV}]\text{H}_{98}$ (б)

Заключение. В работе показано, что SiV, GeV, и SnV центры в наноструктурированном алмазе имеют электронные и спиновые характеристики достаточные для организации квантовой обработки информации на первых соседях ПЦО. Следовательно, данные центры необходимо использовать при конструировании квантовых процессоров, а также при создании сенсоров магнитного поля и температуры наноалмаза.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция–2020».

Литература

1. Jelezko F. and Wrachtrup J. NV defect centres in diamond: a review // *Phys. Status Solidi A*. 2006. Vol. 203. P. 3207.
2. Wang C. et al. Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. Vol. 39. P. 37.
3. Екимов Е. А., Кондрин М. В. Примесно-вакансионные комплексы в алмазе: перспективы синтеза и применений // *УФН*. 2017. Т. 187, № 6. С. 577–598.
4. Takayuki Iwasaki, Yoshiyuki Miyamoto, Takashi Taniguchi, Petr Siyushev, Mathias H. Metsch, Fedor Jelezko, and Mutsuko Hatano Tin-Vacancy Quantum Emitters in Diamond // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Vol. 119. P. 253601.

СТРУКТУРА ТОНКОЙ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ Ti-Nb-Ta-Zr

Е. О. Насакина¹, С. В. Кошушкин¹, М. И. Баскакова¹,
К. В. Сергиенко¹, М. А. Севостьянов¹, А. Г. Колмаков¹,
П. А. Витязь², С. А. Чижик², М. Л. Хейфец²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, nasakina@mail.ru

²Президиум НАН Беларуси, г. Минск

*Проведены комплексные исследования структуры сплава памяти
формы Ti-Nb-Ta-Zr в виде образцов различной конфигурации от слит-
ков до проволоки диаметром 280 мкм.*

Материалы с памятью формы находят обширное применение в современном мире в разнообразных областях. Наиболее известным из них является TiNi. Однако данный сплав обладает спорным уровнем коррозионной стойкости и биосовместимости из-за содержания токсичного никеля, что ограничивает его применение [1–3].

Целью работы – получение и комплексные исследования структуры безникелевого сплава памяти формы Ti-Nb-Ta-Zr в виде образцов различной конфигурации от слитков до проволоки диаметром 280 мкм.

Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Навески массой 15, 20, 30 г помещались в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывалась и вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. После этого в камеру напускался аргон до давления 2 атм. Для выбора оптимального количества переплавов в вакуумной электродуговой печи, были сделаны навески всех масс выбранных составов и переплавлены 3, 5 и 7 раз. Стремилась получить единый слиток, по форме представляющий двояковыпуклую линзу диаметром 15–30 мм и высотой 5–15 мм. Длительность каждой плавки одного слитка 1–1,5 мин. Перед плавкой слитка расплавлялся геттер. В качестве геттера исполь-

зовался слиток йодидного циркония массой 15–20 г. Далее в этих условиях полученные удачные слитки сплавлялись в единый слиток весом 60 г за два переплава, как требовала технология дальнейшего перевода в прутки. Конечный слиток имел длину 60–70 мм, ширину 20–25 мм, высоту 10–12 мм.

Прокатка происходила на реверсивном стане ДУО-300. Выплавленные слитки деформировали на воздухе до сечения 10x10 мм². Заготовки подогревали на воздухе. Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER с максимальной температурой 1350 °С.

Отжиг прутков осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо".

Ротационная ковка заготовок последовательно проводилась на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Россия) с последовательной сменой бойков. Диаметры последовательно сменяющихся бойков: 13; 12; 11; 10; 9;8; 7,2; 6,5; 5,8; 5; 4,7; 4,25. Конечный диаметр заготовки составлял 4 мм, длина – 600–700 мм. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 (Россия) до 600–650 °С.

С диаметра прутка 4 мм до диаметра проволоки 2 мм (прутка цилиндрического сечения) проводилась ротационная ковка. До диаметра 3–3,2 мм процесс вели на ковочной машине В2127.01: условия немного отличались в зависимости от состава сплава, что подбиралось непосредственно в ходековки. Диаметры последовательно сменяющихся бойков были: 3,8; 3,4. Далее переходили на ковочную машину В2123.01. Диаметры последовательно сменяющихся бойков были: 3; 2,7; 2,45; 2,2; 2,0; 1,6. Проводили подогрев при 600 °С на воздухе. Конечный диаметр заготовки составлял 2 мм. Перед волочением осуществляли отжиг в течение 10 мин при 600 °С на воздухе.

С диаметра проволоки 2 мм до диаметра 0,4 мм волочение производилось на машине С7328/ZF фирмы «THE NORTHWEST MACHINE CO.LTD» (Китай). Волочение проходило на воздухе. В качестве смазки использовался аквадаг. Скорость волочения составляла 2–6 м/мин. Шаг диаметра фильер был 0,1 мм.

Проволоку диаметра 0,4 мм волочили до диаметра 0,28 мм на станке UDZGW 100/8 (Германия). Скорость волочения 0,7 м/мин, шаг фильер составлял 0,02 мм. Волочение проходило на воздухе. В качестве смазки использовался аквадаг.

Морфологию и послойный элементный состав (в том числе с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов, микроструктуру сечений исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Фазовый анализ осуществлялся в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD.

Заметно довольно равномерное распределение элементов по объему слитков, а также хорошее совпадение полученных величин концентраций металлов в сплаве с расчетными величинами, ожидаемыми на основании подобранных навесок шихтовых материалов. Отмечено, что равномерная структура получена для всех составов, до и после гомогенизирующего отжига. Оптимальная температура отжига сплавов $\text{Ti-(20-30)Nb-(10-13)Ta-5Zr}$ отмечена в диапазоне от 600 до 900 °С.

Слиткам присуща дендритная структура, характерная для сплавов полученных литьем (рис. 1). При этом ниобий и цирконий распределены равномерно по всему объему образцов, тантал сконцентрирован в самих дендритах, титан преимущественно находится в областях между осями дендрита, но встречается и в нем. Рентгеновская дифрактометрия свидетельствует, что элементы сплава не распределены в нем отдельными фрагментами, а соединены в единую структуру.

Границы зерен после пластической деформации не протравливаются при микроструктурном анализе, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации (рис. 2). С учетом предыдущих исследований по созданию тонкой проволоки из сплавов памяти [1] были сделаны выводы о формировании наноструктуры.

Морфология проволок любого состава после волочения проявляет высокую неоднородность, в том числе перемежаются 2 типа поверхности различного состава – наблюдаются участки с высоким содержанием углерода, предположительно оставшегося после волочения, и с высоким содержанием кислорода. После шлифовки поверхности возрастает ее однородность.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

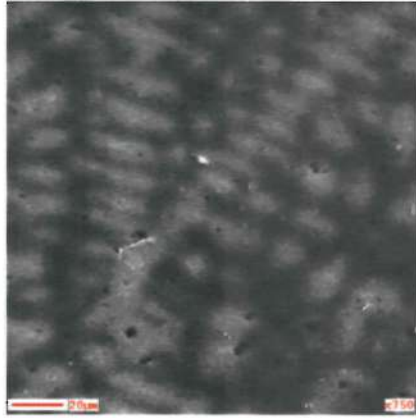


Рис. 1. Дендритная структура сплава Ti-30Nb-13Ta-5Zr после семикратного переплава, полученная с помощью СЭМ

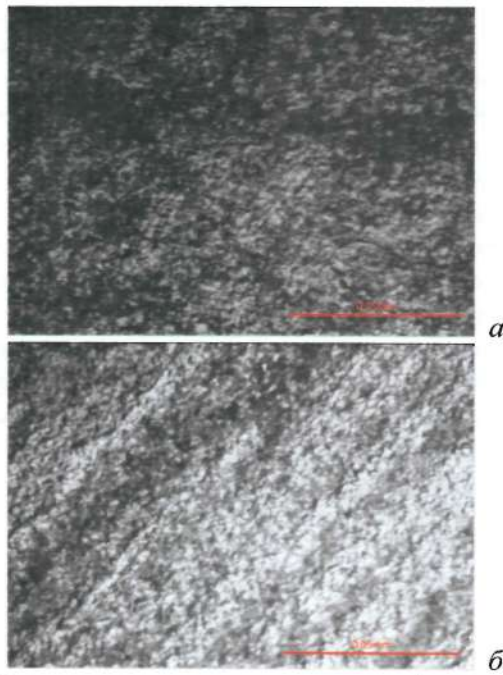


Рис. 2. Микроструктуры прутков диаметром 4 мм: *а* – сплав Ti-25Nb-13Ta-5Zr, поперечное сечение; *б* – сплав Ti-25Nb-13Ta-5Zr, продольное сечение

Литература

1. Насакина Е. О., Севостьянов М. А., Гольдберг М. А., Демин К. Ю., Баикин А. С., Гончаренко Б. А., Черкасов В. А., Колмаков А. Г., Заболотный В. Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. состав и структура до и после коррозии // *Материаловедение*. 2014. № 8. С. 40–45.
2. Заболотный В. Т., Колмаков А. Г., Севостьянов М. А., Насакина Е. О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций // *Интеграл*. 2013. № 4. С. 42–45.
3. Насакина Е. О., Севостьянов М. А., Гончаренко Б. А., Леонова Ю. О., Колмаков А. Г., Заболотный В. Т. Методы исследования коррозионной стойкости медицинского сплава нитинол с эффектом памяти формы. Способы изменения коррозионной стойкости // *Перспективные материалы*. 2014. № 9. С. 19–33.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФУЛЛЕРЕНОЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОТРЕКСАТА
И 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ
АГЕНТОВ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

**Е. А. Дикусар¹, А. Л. Пушкарчук^{1,3}, Т. В. Безъязычная¹,
В. И. Поткин¹, А. Г. Солдатов^{1,2}, С. А. Кутень³, С. Г. Стёпин⁴,
С. Я. Килин⁵, А. П. Низовцев⁵**

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
dikusar@ifoch.bas-net.by, alexp51@bk.ru,

potkin@ifoch.bas-net.by, tbezyazychnaya@gmail.com

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

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, г. Минск, kuten@inp.bsu.by

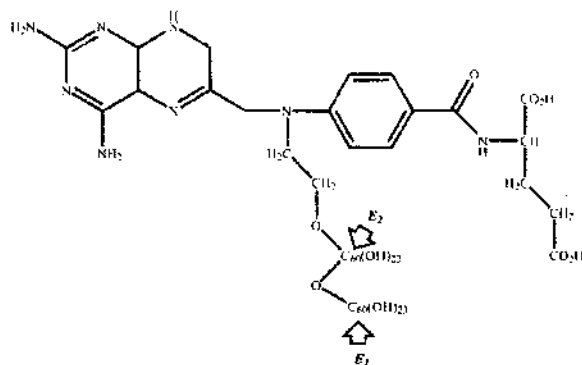
⁴Витебский государственный ордена Дружбы народов
медицинский университет, г. Витебск,
Республика Беларусь, stepins@tut.by

⁵Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, г. Минск
kilin@dragon.bas-net.by

*Проведено DFT-моделирование строения и электронной структуры
фуллереноловых производных метотрексата и 5-аминолевулиновой
кислоты в качестве агентов терапии онкологических заболеваний.*

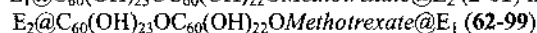
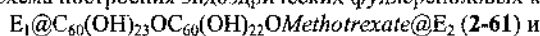
Кроме традиционной – лучевой терапии (строго дозированных пучков нейтронов или протонов) [1], в практику клинической радиационной онкологии интенсивно внедряются новые современные технологии лечения опухолевых заболеваний, таких в частности, как триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способных в них селективно накапливаться или вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием определенных сенсibiliзирующих внешних воздействий [2].

Представлены результаты квантово-химического моделирования [3] строения и электронной структуры фуллереноловых кластерных систем – производных метотрексата и 5-аминолевулиновой кислоты, изучаемых с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований [3–5]. Для повышения эффективности данных препаратов перспективным является введение в состав их молекул структурных фрагментов протокольных лекарственных противоопухолевых средств, например метатрексата (рис. 1) [6] или 5-аминолевулиновой кислоты (рис. 2) [7].



E_1 и E_2 отсутствуют 1; $E_1 = \text{Po}$, E_2 отсутствует 2; E_1 отсутствует, $E_2 = \text{Po}$ 3; $E_1 = E_2 = \text{Po}$ 4; $E_1 = \text{Rn}$, E_2 отсутствует 5; E_1 отсутствует, $E_2 = \text{Rn}$ 6; $E_1 = E_2 = \text{Rn}$ 7; $E_1 = \text{Li}$, $E_2 = \text{F}$ 8, Cl 9, Br 10, I 11, At 12; $E_1 = \text{Na}$, $E_2 = \text{F}$ 13, Cl 14, Br 15, I 16, At 17; $E_1 = \text{K}$, $E_2 = \text{F}$ 18, Cl 19, Br 20, I 21, At 22; $E_1 = \text{Rb}$, $E_2 = \text{F}$ 23, Cl 24, Br 25, I 26, At 27; $E_1 = \text{Cs}$, $E_2 = \text{F}$ 28, Cl 29, Br 30, I 31, At 32; $E_1 = \text{Fr}$, $E_2 = \text{F}$ 33, Cl 34, Br 35, I 36, At 37; $E_1 = \text{F}$, $E_2 = \text{Li}$ 38, Na 39, K 40, Rb 41, Cs 42, Fr 43; $E_1 = \text{Cl}$, $E_2 = \text{Li}$ 44, Na 45, K 46, Rb 47, Cs 48, Fr 49; $E_1 = \text{Br}$, $E_2 = \text{Li}$ 50, Na 51, K 52, Rb 53, Cs 54, Fr 55; $E_1 = \text{I}$, $E_2 = \text{Li}$ 56, Na 57, K 58, Rb 59, Cs 60, Fr 61; $E_1 = \text{At}$, $E_2 = \text{Li}$ 62, Na 63, K 64, Rb 65, Cs 66, Fr 67; Po 68; Rn 69; LiF 70, LiCl 71, LiBr 72, LiI 73, LiAt 74; NaF 75, NaCl 76, NaBr 77, NaI 78, NaAt 79; KF 80, KCl 81, KBr 82, KI 83, KAt 84; RbF 85, RbCl 86, RbBr 87, RbI 88, RbAt 89; CsF 90, CsCl 91, CsBr 92, CsI 93, CsAt 94; FrF 95, FrCl 96, FrBr 97, FrI 98, FrAt 99

Рис. 1. Схема построения эпидоэдрических фуллереноловых кластеров



Расчеты соединений (1-100) были проведены методом DFT/B3LYP1/MIDI с использованием программного пакета GAMESS [8]. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров. Для соединений (1-100) были рассчитаны полные энергии систем и дипольные моменты. Необходимость предварительных исследований по моделированию такого рода объектов

(1-100) обусловлена очень высокой трудоемкостью, стоимостью и сложностью их практического синтеза [9].

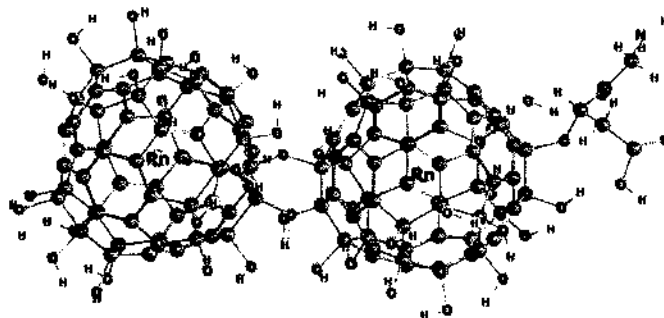


Рис. 2. Модель эндоэдрического радонсодержащего бисфуллеренолового кластера – производного 5-аминолевулиновой кислоты $Rn@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}O(5\text{-Aminolevulinic acid})@Rn$ (100)

Квантово-химическое моделирование позволяет сделать выводы об устойчивости и возможности существования фуллереноловых кластеров (1-100) и распределении в них электронной плотности.

Из данных квантово-химических расчетов следует, что энергия взаимодействия ($\Delta E_{\text{взаим}}$) эндоэдрических кластеров (2-100), полученная по формуле

$$\Delta E_{\text{взаим. (кластер)}} = E_{\text{(кластер)}} - [E_{\text{(«пустой»)}} + E_{\text{(атомы включения)}}]$$

показывает, что термодинамическая устойчивость эндоэдрических фуллереноловых кластерных систем C_{60} (2-100) на $\sim 150\text{--}350$ кДж/моль ниже, чем устойчивость систем, состоящих из «пустых» фуллереноловых кластеров C_{60} (1) и изолированных недиссоциированных молекул галогенидов щелочных металлов $M\text{H}aI$ [9–12]. Для фторидов (E_1 или $E_2 = F$) полученные данные не столь однозначны, что связано с возникновением ковалентных связей C-F внутри фуллереноловых сфер этих соединений.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2020».

Литература

1. Mayles P., Nahum A., Rosenwald J. C. Handbook of Radiation Therapy Physics: Theory and Practice. Taylon & Francis, 2007. – 1450 p.

2. Vorst A.V., Rosen A., Kotsuka Y. RF/Microwave Interaction with Biological Tissues. IEEE Press, Wiley Interscience, A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 346 p.
3. Dikumar E. A., Zelenkovskii V. M., Pushkarchuk A. L. et al. Quantum chemical designing of endohedral containing Po^{210} derivatives of buckminsterfullerene C_{60} – C_{80} for development of radionuclide nanosized agents for cancer therapy // Nonlinear Dynamics and Applications: Proceedings of the 21th Annual Seminar (NPCS'2014) / Ed. by Babichev L. F., Kuvshinov V. I., Shaparau V. V. Minsk, May 20–23, 2014. Vol. 20. P. 50–55.
4. Dikumar E., Potkin V., Zelenkovskii V. et al. Quantum Chemical Simulation of the Structure of the Endohedral Buckminsterfullerene Derivatives // Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics (FANEM'12). 25th anniversary of the Research Institute for Nuclear Problems BSU. Conference Proceedings. May 22–25, 2012. Minsk, Belarus: Belarussian State University, 2012. P. 15.
5. Dikumar E. A., Zelenkovski V. M., Potkin V. I. et al. Quantum-chemical modeling of endohedral derivatives of fullerenes $\text{Gd}@C_{60}(\text{CHR})_2$ and $\text{Gd}@C_{80}(\text{CHR})_2$ // Theoret. and Experiment. Chem. 2010. Vol. 46, No. 4. P. 213–217.
6. Huennekers F. M. The methotrexate story: a paradigm development of cancer therapeutic agents // Adv. Enzyme Regulation. 1994. Vol. 34, No. 1. P. 392–419.
7. Inoue K. 5-Aminolevulinic acid-mediated photodynamic therapy for bladder cancer // Intern. J. Urology. 2017. Vol. 24, No. 2. P. 97–101.
8. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A. et al. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14, No. 7. P. 1347–1363.
9. Orlova M. A., Trofimova T. P., Orlov A. P. et al. Perspective of Fullerene Derivatives in PDT and Radiotherapy of Cancers // British Journal of Medicine & Medical Research. 2013. Vol. 3, No. 4. P. 1731–1756.
10. Sandler, S.I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics. A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 760 p.
11. Demcrel Y. Nonequilibrium Thermodynamics. 3rd Ed. Elsevier Science, 2014. – 792 p.
12. Хельтье Х.-Д., Зипль В., Роньян Д. и др. Молекулярное моделирование: теория и практика М.: Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ МЕДЬ–УГЛЕРОДНЫЕ
НАНОТРУБКИ**

В. Н. Пасовец¹, В. А. Ковтун², Ю. М. Плескачевский³

¹Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, г. Минск,
pasovets_v@mail.ru

²Гомельский филиал Университета гражданской защиты МЧС
Беларуси, г. Гомель, vadimkov@yandex.ru

³ИММС им. В. А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель

Исследованы электрические свойства композиционных материалов на основе порошковых систем медь–углеродные нанотрубки. Установлены зависимости изменения удельного электрического сопротивления композитов от количественного содержания в них наноструктурного наполнителя.

Введение. Медь и алюминий являются двумя доминирующими проводниковыми материалами на протяжении последних столетий. При производстве высоконагруженных и ответственных изделий иногда используется серебро, поскольку его электропроводность на ~5% выше, чем у меди. Однако серебро является достаточно дорогим материалом [1].

Одним из перспективных направлений материаловедения является разработка композиционных материалов, содержащих в своем составе наноразмерные компоненты, например, углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие высокими физико-механическими и триботехническими характеристиками. УНТ проявляют стабильность на воздухе, при механических, электрических и тепловых нагрузках. Их вводят в составы высокоэффективных многофункциональных композитов в качестве упрочняющей и антифрикционной добавки [2].

Постоянное совершенствование методов получения УНТ, таких как химическое осаждение из паровой фазы, дуговой разряд, лазерная абляция и т. д., позволило наладить массовое производство УНТ и

значительно снизить их стоимость [3]. Результаты теоретических и экспериментальных исследований показали, что образцы очищенных УНТ по величине допустимой электрической токовой нагрузки в 1000 раз превосходит медные провода [4]. Однако высокая электропроводность характерна только для очищенных однослойных УНТ и, в конечном счете, представляет собой наномасштабное явление.

На сегодняшний день синтезирован ряд композитов на основе оксидов металлов и УНТ, а также чистых металлов и УНТ с улучшенными показателями электропроводности [5, 6]. В работе [6] представлены результаты проведенных исследований композитов на основе порошковых смесей металлов, оксидов металлов и УНТ, полученные методом горячего прессования. При этом было обнаружено, что данные материалы обладают анизотропией, а электрические проводящие свойства данных композитов повышаются по сравнению с композитами, не содержащими УНТ, что обусловлено, по-видимому, созданием электропроводящими многостенными УНТ взаимосвязанной перколяционной сети проводящих путей через матрицу.

Однако в литературе представлено ограниченное количество исследований металлматричных композитов, содержащих в своем составе наноразмерный наполнитель, что обусловлено в основном сложными условиями изготовления данных материалов и возможностью разрушения УНТ. Технологии, используемые при изготовлении металлматричных композитов с УНТ, используют методы порошковой металлургии [7, 8], литья [9] и плазменного напыления [10]. При этом в процессе литья и плазменного напыления УНТ подвергаются воздействию высокой температуры.

Исследования, проведенные на композитах с медной матрицей и добавками наноструктур углерода, указывают на высокие электрические, триботехнические и тепловые свойства данных материалов, что обеспечивает возможность их использования в качестве электрических контактов, в том числе скользящих [11]. При этом композиты на основе порошковых систем медь–УНТ сочетают положительные характеристики обоих компонентов, то есть хорошие тепловые и электрические проводимости меди, низкий коэффициент теплового расширения и высокие смазывающие свойства углерода.

Важными проблемами, возникающими при получении медноматричных композиционных материалов с УНТ являются получение однородного распределения УНТ в матрице и достижение высокой

межфазной связи между УНТ и матрицей [12]. При этом проблема получения однородного распределения УНТ в медной матрице подробно рассмотрена в работе [13].

На основании проведенного анализа литературных источников можно сделать вывод о том, что введение УНТ в состав композиционных материалов позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства, показатели долговечности и технико-экономические характеристики. В этой связи исследование электропроводности композитов, наполненных УНТ, представляет значительный интерес и является актуальной задачей. Таким образом, цель исследования состояла в получении зависимости изменения удельного электрического сопротивления композитов на основе порошковых систем медь–УНТ от количественного содержания в них УНТ.

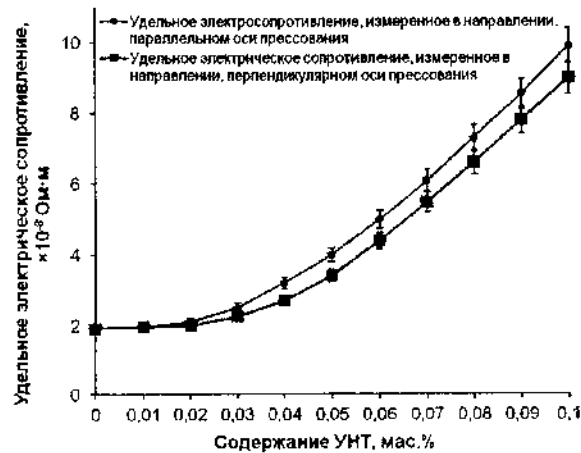
Материалы и методы исследования. В работе использовались многослойные углеродные нанотрубки, предоставленные ООО НПК «Современные технологии синтеза» (г. Санкт-Петербург, РФ). Медный порошок ПМС-1 ГОСТ 4960-2009, произведенный АО «Уралэлектро-медь» (г. Верхняя Пышма, РФ), использовался без дополнительной очистки.

Распределение УНТ на поверхности и внутри дендритных частиц медного порошка осуществлялось в процессе механоактивации в течение 60 мин в специальном смесителе-активаторе [14]. Композиционные порошковые материалы получали методом электроконтактного спекания с использованием опытно-промышленной установки УНП 684, изготовленной на базе машины шовной сварки МШ 3207. Образцы формировались путем предварительного прессования при давлении 500 МПа в специальной пресс-форме. Спекание производилось путем пропускания электрического тока силой 18 кА в течении 2 с.

Для каждого содержания УНТ в медной матрице было изготовлено по 3 образца композиционных материалов в виде параллелепипеда со сторонами основания 10×10 мм и высотой 20 мм. Измерение электрического сопротивления образцов проводилось при температуре 20 °С и атмосферном давлении цифровым микроомметром DLRO10X фирмы Megger (Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Анализ результатов проведенных исследований показал, что значения удельного электрического сопротивления композиционных материалов на основе порошковых систем медь–УНТ, получаемых методом электроконтактного спекания, заме-

ренные в направлении оси прессования и в направлении, перпендикулярном оси прессования, отличаются, что свидетельствует о наличии анизотропии электрических свойств (рисунок). При этом анизотропия электрических свойств начинает проявляться при содержании УНТ порядка 0,03–0,04 мас. %.



Удельное электрическое сопротивление композиционного материала на основе порошковой системы медь–УНТ

Также необходимо отметить, что с ростом концентрации УНТ в композиционном материале ухудшаются электрические свойства медной матрицы. При этом с повышением концентрации УНТ в композитах с 0,01 до 0,1 мас. % значения удельного электрического сопротивления композиционных материалов увеличивались: в направлении, параллельном усилию прессования, от $1,95 \cdot 10^{-8}$ до $9,9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; в направлении, перпендикулярном усилию прессования, от $1,95 \cdot 10^{-8}$ до $9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Таким образом, удельное сопротивление композитов с добавлением 0,1 мас. % УНТ в 4,6–5,1 раза превышает удельное сопротивление спеченного образца, не содержащего УНТ. Данное ухудшение электрических свойств обусловлено значительно более высоким удельным электрическим сопротивлением УНТ по сравнению с медью и большим отношением поверхности УНТ к ее объему, что ведет к формированию более крупной поверхности раздела матрица–наполнитель. Данная поверхность раздела создает рассеяние при переносе

электронов в процессе протекания электрического тока, что также приводит к увеличению удельного электрического сопротивления материала.

Также можно отметить, что оптимальное содержание УНТ в композитах на основе порошковых систем медь-УНТ с точки зрения улучшения физико-механических свойств составляет порядка 0,06–0,07 мас.% [5, 7, 8]. При таком содержании наноструктурного наполнителя значения удельного электрического сопротивления данных композиционных материалов сопоставимы с удельным электрическим сопротивлением вольфрама, цинка, молибдена. При этом значения удельного электросопротивления данных материалов, измеренные в направлении, перпендикулярном приложению усилия прессования, на 10–11% ниже, чем значения удельного электросопротивления, измеренные в направлении, параллельном усилию прессования.

Выводы. Результаты проведенных исследований показали наличие анизотропии электрических свойств композиционных материалов на основе порошковых систем медь-УНТ. Установлено, что увеличение концентрации УНТ в данных композитах с 0,05 до 0,1 мас.% значительно ухудшает электропроводящие свойства материалов по сравнению со спеченной медной матрицей.

Литература

1. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
2. Harris P. Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Application. – Cambridge: University Press, 2009. – 314 p.
3. Mubarak N. M. [et al.]. An overview on methods for the production of carbon nanotubes // J. of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – Vol. 20, Is. 4. – P. 1186–1197.
4. Pyrhönen J. [et al.]. Replacing copper with new carbon nanomaterials in electrical machine windings // Intern. Review of Electrical Engineering. – 2015. – Vol. 10, No 1. – P. 12–21.
5. Пасовец В. Н. [и др.]. Порошковые нанокompозиты триботехнического назначения. – Минск: КИИ, 2016. – 295 с.
6. Peigney A. [et al.]. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix composites prepared by high-temperature extrusion // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 352. – P. 20–25.

7. Kovtun V., Pasovets V., Pieczonka T. Investigation of structure and physico-mechanical properties of composite materials based on copper – carbon nanoparticles powder systems // Archives of metallurgy and materials. – 2015. – Vol. 60, Is. 1. – P. 51–55.
8. Пасовец В. Н., Ковтун В. А., Плескачевский Ю. М. Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктур углерода. – Гомель: БелГУТ, 2011. – 200 с.
9. Mansoo M. Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting // J. of Applied Research and Technology. – 2016. – Vol. 14, Is. 4. – P. 215–224.
10. Laha T. [et al.]. Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite // Materials Science and Engineering. A. – 2004. – Vol. 381. – P. 249–258.
11. Ковтун В. А., Пасовец В. Н., Плескачевский Ю. М. Металлоуглеродные композиционные порошковые материалы для ответственных узлов машин и механизмов. – Гомель: БелГУТ, 2013. – 283 с.
12. Silvestre N. State-of-the-art Review on Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites // Intern. J. of Composite Materials. – 2013. – Vol. 3, No. 6. – P. 28–44.
13. Пасовец В. Н., Ковтун В. А. Влияние механоактивации исходных порошковых компонентов на структурообразование и свойства композиционных материалов на основе систем медь–наноструктуры углерода // Материалы, технологии, инструменты – 2008. – Т. 13, № 3. – С. 87–93.
14. Ковтун В. А., Пасовец В. Н. Активирующее устройство композиционных порошковых смесей: пат. 11036 Респ. Беларусь // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2016. – № 2. – С. 141.

ЭЛАСТОМЕРНЫЙ ПОЛИУРЕТАН С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

М. А. Ксенофонтов, Ф. Ф. Комаров, Л. Е. Островская,
В. С. Васильева

НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, г. Минск, Республика Беларусь,
lab_dozator@mail.ru

Разработана технология IN SITU синтеза полиуретанового композита. Присутствие наполнителя на стадии поликонденсации сказывается на межмолекулярных и межфазных взаимодействиях в полимере. Электропроводность композита увеличивается на 5 порядков при концентрации (таунит-МД + шунгит) в интервале 0,06–5,83 мас. %.

Исследования последних лет позволяют выделить углеродные нанотрубки (УНТ) как наиболее перспективные объекты, позволяющие создавать материалы с принципиально новыми свойствами. Причем даже небольшие добавки УНТ (1–2%, а иногда и на уровне 0,1–0,3%) увеличивают модуль упругости и разрывную прочность полимера в разы с одновременным увеличением теплопроводности и электропроводности композита.

При получении полимерных композитов существуют примерно три основных способа введения наночастиц в полимеры: диспергирование наночастиц в растворе с последующим испарением растворителя, совместная полимеризация (*in situ*), смешение полимера с наполнителем в расплаве. Наиболее подходящим способом введения в полиуретан УНТ является осуществление способа совместной (*in situ*) поликонденсации, так как полиуретаны относятся к сшитым полимерам, они не плавятся и не растворяются.

Для синтеза эластомерного полиуретанового композита была использована двухкомпонентная полиуретановая система, состоящая из компонента А (олигоэфирный компонент системы) и компонента Б (изоцианатный компонент). При использовании в качестве наполнителя таунит-МД для снижения агрегации наночастиц перед добавлением его в компонент А разбавляли хлористым метиленом (смешивание в жидкой фазе) или шунгитом (смешивание порошков).

По разработанному способу получения эластомерного полиуретанового композита (предварительно подготовленные ультрадисперсные наполнители) вводили (при перемешивании механической мешалкой) в компонент А, затем добавляли в полученную промежуточную композицию компонент Б и выливали полученную реакционную смесь в открытую форму, где идет реакция поликонденсации, процесс образования композита завершается в течение 24 ч при комнатной температуре. Сформированные образцы нанокompозита из эластомерного полиуретана представляли собой диски диаметром 7,5–8,0 см и толщиной 1 см.

Технические характеристики наполнителей:

– шунгит (природный минерал, состоящий преимущественно из силицидов и шунгитового углерода, представляющий собой смесь углеродных нанотрубок и фуллеренов в формах C_{60} и C_{70}). Марка ТС-Д, фракция от 0 до 10 (75%) мкм; и от 10 до 20 (25%) мкм (ТУ 1900 РК 39646043 ТОО-004-2003), производитель завод ТОО “ГРК “Коксу”, г. Текели, Казахстан.

– таунит-МД (смесь коаксиальных однослойных и многослойных углеродных нанотрубок: наружный диаметр 30–80 нм, длина более 20 мкм, насыпная плотность 0,03–0,05 г/см³) (производитель ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов).

Для исследования влияния межфазных взаимодействий наполнителей и полимера на структуру полиуретана и эксплуатационные свойства композита были получены образцы композитов с разными наполнителями: ультрадисперсными порошками со средним размером частиц основной массы наполнителей в пределах 1–20 мкм (моноксид алюминия шунгит, монтмориллонит) и наполнителями, измельченными шаровой мельницей (порошки борной кислоты, оксида алюминия, аммония полифосфата).

ИК спектры исследуемых образцов композита с наполнителями (при концентрации 20%) регистрировали с помощью Фурье-спектрофотометра Bruker-Vertex-70 в области 4000–400 см⁻¹. В ИК спектрах (рис. 1) исследованных композитов наиболее существенные изменения наблюдаются в области частот 1300–1450 см⁻¹ [1]. Известно, что эта область связана с маятниковыми, крутильными и веерными колебаниями групп CH_2 в структурном фрагменте $-O(CH_2)_4O(CH_2)-$ полиуретана [2]. Критерием, свидетельствующим об изменении надмолекулярной структуры полиуретана при введении наполнителей, может

служить изменение соотношения интенсивностей полос при 1365 и 1410 см^{-1} . Полоса при 1410 см^{-1} относится к характеристическим колебаниям CH_2 групп, ее интенсивность не зависит от используемого наполнителя, в то время как интенсивность полосы при 1375 см^{-1} чувствительна к дисперсности наполнителя. Соотношение пиковой интенсивности данной полосы к интенсивности стандартной полосы при 1410 см^{-1} для исследованных композитов составило 0,80; 0,77; 0,72 (рис. 1, спектры образцов 2–4) соответственно, для исходного полимера это соотношение составляет 0,5.

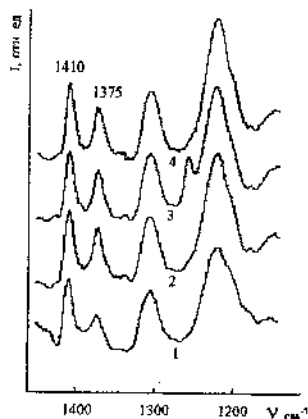


Рис. 1. ИК спектры композитов: 1 – исходный ПУ; 2 – композит с монтмориллонитом; 3 – с моногидроксидом алюминия; 4 – с шунгитом

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) композитов регистрировали при комнатной температуре на установке Cary Eclipse (Agilent) с ФЭУ R3896 и возбуждении 280 нм.

Анализ спектров ФЛ (рис. 2) исследованных композитов показал, что для ненаполненного полиуретана в спектре наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 386 нм, с плечом со стороны длинноволновой области и малоинтенсивная полоса при 750 нм.

При введении в полиуретан наполнителя (таунит+шунгит) от 0,058 до 10% основная полоса (386 нм) в спектре смещается к 334 нм, а малоинтенсивная полоса от 750 к 644 нм причем (в указанном интервале концентраций наполнителя) наблюдается рост интенсивности обеих полос. Дальнейшее увеличение концентрации (шунгита) выше 10% в композите приводит к исчезновению полосы при 334 нм и появлению полосы при 386 нм (характерной для исходного полиуретана) с увеличением ее интенсивности.

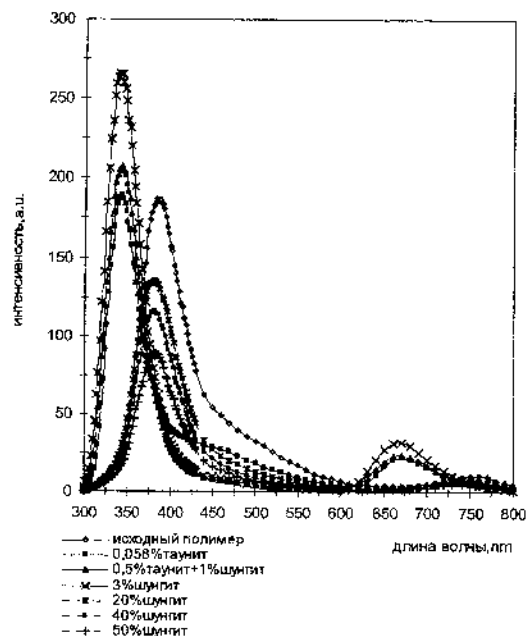


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции полиуретановых композитов

Электропроводность образцов композита исследовали с помощью электрометра Keithley 6517В с приставкой (Model 8009 Resistivity Test Chamber) при напряжении 100, 200 и 1000 В.

Электропроводность композита в зависимости от содержания в нем наполнителя (смесь таунит-МД и до 10% шунгита) увеличивается на ~5 порядков (с 10^{10} до 10^5 Ом). В композите с концентрацией шунгита более 10% электропроводность растет вплоть до значений характерных для полиуретана без наполнителей (таблица, рис. 3).

Зависимость сопротивления от содержания наполнителя, %

Таунит-МД	Шунгит	Суммарная концентрация наполнителя	LgR (Ом)
0,0	0	0	10,3
0,1	1	1,1	9,3
0,99	5	5,99	5,6
0,98	10	10,98	5,5
0,83	25	25,83	10,3

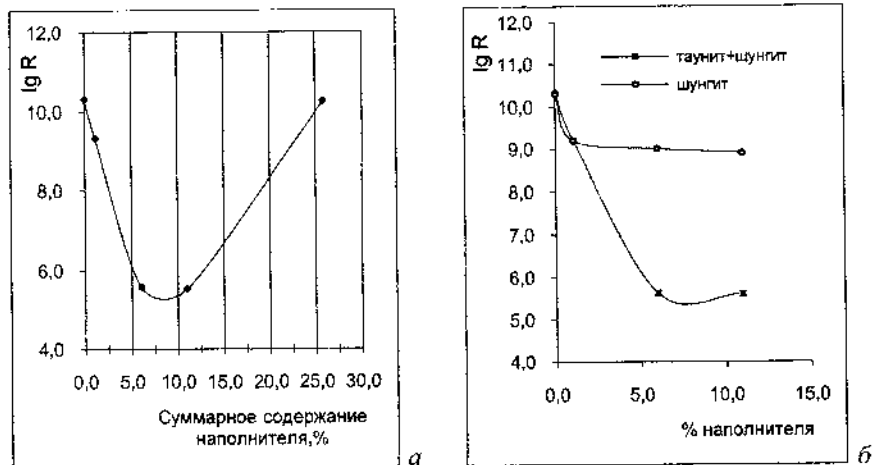


Рис. 3. Зависимости сопротивления от содержания смеси наполнителей (а) и концентрации наполнителя (б)

Использование ультрадисперсных наполнителей при добавлении их в исходную композицию при синтезе полиуретанового композита, позволяет изменить межмолекулярные и межфазные взаимодействия в полиуретане, что подтверждается как спектрами ИК и ФЛ, так и изменением электрофизических и физико-механических свойств образующегося полимерного материала:

- введение наполнителей при концентрации таунит 0,05–1% + шунгит 1–5% позволяет повысить электропроводность композита на 5 порядков (с 10^{10} до 10^5 Ом), но при дальнейшем увеличении в смеси концентрации шунгита выше 10–15% электропроводность композита снижается вплоть до значений характерных для не наполненного полиуретана (рис. 3, а);

- использование в качестве наполнителя только шунгита повышает электропроводность материала примерно на порядок (рис. 3, б);

- в образцах композита, у которых наблюдается сдвиг основной полосы полиуретана от 386 к 334 нм и появляется новая полоса при 644 нм, характерно повышение электропроводности в пределах 10^{10} – 10^5 Ом;

- исследование физико-механических свойств полиуретанового композита показало, что увеличение концентрации наполнителя в композите сопровождается ростом твердости по Шору А на 35–40%.

Литература

1. Ксенофонтов М. А., Островская Л. Е., Бобкова Е. Ю., Васильева В. С., Павлюкевич Т. Г. Межфазные взаимодействия пенополиуретановых систем с неорганическими наполнителями // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 49–53.
2. Ватулев В. Н., Лаптий С. В., Керча Ю. Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987. – 242 с.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ
ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
ОКСИДИРОВАНИЕМ**

И. Л. Поболь

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск
pobol@phti.by

Рассмотрены вопросы получения нанопористой структуры на сплавах алюминия с использованием метода высоковольтного электрохимического оксидирования (ВВЭО). Метод позволяет устранить недостатки известных способов оксидирования и перспективен для применения в промышленных масштабах.

Введение. Формирование оксидных слоев на поверхности изделий из сплавов алюминия широко применяют как в традиционных областях авиа- и машиностроения, строительства, транспорта, электроники, так и в новых – при создании солнечных батарей, инфракрасных излучателей, фильтров, сенсоров и др. К важным характеристикам оксидных слоев относятся микротвердость и толщина покрытий, износ- и коррозионная стойкость, электрическая прочность, а также декоративные: цвет и шероховатость поверхности.

Структура пленок анодного оксида алюминия, образовавшихся в кислотном электролите, обычно плотная с узким распределением размеров пор. По мере окисления алюминия оксид растет в глубь металла. Границы оксида с металлом и раствором повторяют профиль поверхности основы. Толщина барьерного оксида остается устойчивой при росте пленки. Расстояние между порами зависит от составов сплава алюминия и электролита, плотности тока и др. [1, 2].

Каждая пора является частью структуры гексагональной ячейки. Стенки ячейки состоят из Al_2O_3 , они проходят параллельно направлению роста слоя, нижние части пор в виде полусферических оболочек образуют барьерный слой, который имеет огромное значение в механизме формирования, структуре и размере сформированного покрытия.

Материалы, оборудование и методики исследований. Для изучения свойств оксидных покрытий выбраны широко используемые алюминиевые сплавы АД1 и АМг2 (ГОСТ 4784-97).

Процесс ВВЭО, разработанный в ФТИ НАН Беларуси, осуществлялся на лабораторной установке мощностью 2,5 кВт в гальваностатическом импульсном режиме с использованием трехфазного шестиимпульсного тиристорного источника питания с гальванической развязкой от сети через трехфазный разделительный трансформатор [3]. Температура электролита в ванне поддерживалась рефрижератором-термокамерой высокой точности ТВТ-1 в диапазоне 5–50 °С с точностью ± 1 °С. Исследовано влияние изменения температуры T электролита в диапазоне от 5 до 50 °С и плотности тока j от 1 до 5 А/дм² на параметры оксидного слоя.

Эксперименты по ВВЭО выполняли с использованием следующих электролитов – водных растворов кислот:

1. $C_2H_2O_4$, 40 ± 5 г/л и Na_3PO_4 , 5 ± 1 г/л (ВВЭО сплава АД1);
2. $C_4H_6O_6$, 80 ± 10 г/л и H_2SO_4 , 40 ± 5 г/л (ВВЭО АМг2);
3. H_3BO_3 , 10 ± 2 г/л, H_3PO_4 , и $C_2H_2O_4$, 40 ± 5 г/л (ВВЭО АМг2).

Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере AFFRI-DM8 с использованием нагрузок 1,962 Н и 0,981 Н, шероховатость – на профилометре-профилографе Surtronic 25 (Taylor Hobson). Исследования микроструктуры, размер нанопор и плотность их размещения в слое проводили на оптическом микроскопе МИ-1 и растровых электронных микроскопах Hitachi S-4800 и LEO 1455VR. Рентгеновская дифрактометрия выполнялась на дифрактометре ДРОН-3,0 в монохроматическом излучении $CoK\alpha$.

Далее представлены результаты исследования влияния параметров процесса ВВЭО на толщину, морфологию поверхности и микротвердость материала покрытия.

Толщина покрытия. ВВЭО алюминиевых сплавов ведет к образованию покрытий со столбчатой структурой (рис. 1, *a*). Получаемые покрытия состоят из аморфной фазы, в них не обнаруживаются дифракционные линии от кристаллических фаз. При температурах электролита ниже 5 °С интенсивность химических реакций процесса и скорость роста оксидных пленок мала. При температурах выше 45 °С химические реакции происходят с очень высокой интенсивностью, скорость травления пленки компонентами электролита выше, чем

скорость роста, что препятствует образованию толстых слоев оксида, возможны их прожоги и разрушение.

При плотности тока ниже 1 А/дм^2 формируются покрытия толщиной менее 20 мкм . Увеличение плотности тока ведет к возрастанию количества энергии, выделяемой на границе электролита с обрабатываемым образцом, к повышению температуры электролита внутри поры, интенсификации травления оксида в нижней части пор и росту толщины покрытия. До определенных значений j повышение толщины слоя превалирует над процессом его травления. В изученных диапазонах чем выше плотность тока (до значения 4 А/дм^2 при ВВЭО сплава АД1 и до 5 А/дм^2 для АМг2) и температура электролита (в диапазоне $5\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$), тем толще покрытие. При обработке сплава АМг2 в течение 30 мин формируются слои оксида алюминия толщиной до 90 мкм и более (рис. 1, б). На сплаве АД1 при температуре электролита $20 \text{ }^\circ\text{C}$ толщина покрытия в течение 60 мин достигает 58 мкм . При плотностях тока выше 4 А/дм^2 она начинает уменьшаться при всех температурах электролита. Это связано с тем, что при больших потоках энергии из-за нагрева электролита вблизи оксидной пленки проявляется тенденция к перегреву локальных областей растущего слоя и прожиганию покрытия на этих участках, в результате чего скорость травления материала становится выше, чем скорость травления при более низких плотностях тока.

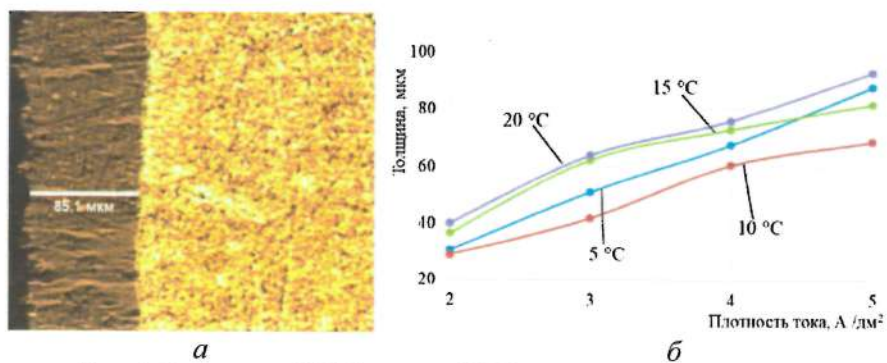


Рис. 1. Результаты ВВЭО сплава АМг2 в электролите 2 в течение 30 мин: поперечное сечение оксидного покрытия, выращенного при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока 5 А/дм^2 ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 5 \text{ А/дм}^2$) (а) и зависимость от плотности тока толщины покрытий, полученных при разных температурах (б)

Морфология поверхности покрытий. Перед проведением процессов ВВЭО образцы обрабатывались до получения поверхности со средней шероховатостью $R_a = 0,41$ мкм. В оксидном покрытии формируются поры, которые при повышении интенсивности протекания процесса роста толщины слоя и его одновременного травления увеличиваются в диаметре.

При оксидировании сплава АД1 характерный диаметр пор, сформированных при $5\text{ }^\circ\text{C}$, равен ~ 25 нм, при $10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ 32 нм, при $15\text{ }^\circ\text{C}$ ~ 35 нм и при $20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ 47 нм. Размер пор в слоях на сплаве АМг2, полученных в электролите 3, с увеличением температуры электролита от 5 до $45\text{ }^\circ\text{C}$ повышается в существенно большем диапазоне (рис. 2). Одновременно с ростом диаметра при повышении температуры процесса ВВЭО наблюдается равномерный рост плотности размещения пор в слое. Поверхность покрытий, сформированных при $5\text{ }^\circ\text{C}$, имеет плотную структуру с небольшими порами, разделенными толстыми стенками, тогда как при увеличении температуры электролита структура становится более открытой. Эффект увеличения размера пор с повышением температуры объясняет образование анодных пленок с пониженной твердостью и износостойкостью. Различия в микроструктуре образующихся оксидов происходят из-за различий в агрессивности электролита по отношению к оксиду.

Характер изменения шероховатости R_a поверхностного слоя после ВВЭО сплава АД1 в электролите 1 и АМг2 в электролите 2 при повышении плотности анодного тока и температуры электролитов достаточно близок. Наименьшие значения R_a при всех температурах электролита получены при плотности 1 А/дм^2 (рис. 3). Такая величина плотности тока соответствует низкой скорости роста покрытия. При этом ВВЭО при температуре электролита $5\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению шероховатости до $R_a = 0,35$ мкм благодаря удалению неровностей поверхности. Шероховатость поверхности образцов после ВВЭО увеличивается с ростом плотности тока и температуры, максимальные значения R_a получены при температурах более $20\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности 5 А/дм^2 – $R_a = 0,7\text{--}1,0$ мкм для сплава АД1 и $R_a = 2,0\text{--}3,8$ мкм для АМг2. Чем выше температура, тем более интенсивно протекает процесс травления компонентами электролита поверхностного слоя сформированного оксида. Однако при использовании некоторых электролитов имеются особенности морфологии поверхности, не рассматриваемые в этой работе.

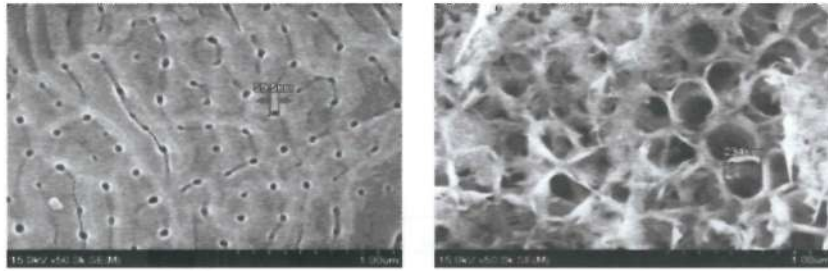


Рис. 2. Изображение поверхности оксидных слоев, полученных на сплаве АМг2 в течение 60 мин при плотности тока 2 A/дм^2 и различных температурах электролита 3

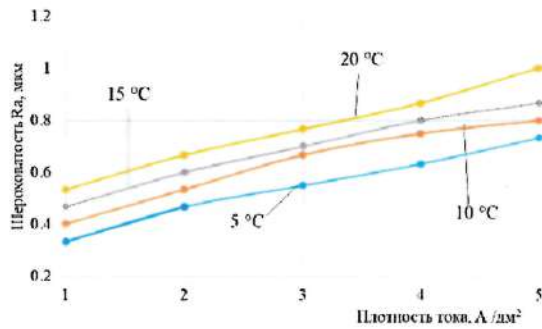


Рис. 3. Шероховатость поверхности покрытий после ВВЭО сплава АД1 в электролите 1 в течение 60 мин

Микротвердость материала покрытия. Максимальная микротвердость материала покрытия на сплавах АД1 и АМг2 достигается при температуре $5 \text{ }^\circ\text{C}$ использованных электролитов и при всех плотностях тока. Для АМг2 это значение в диапазоне HV 595–680, достаточно высокое для триботехнических применений сплава алюминия в узлах трения (рис. 4).

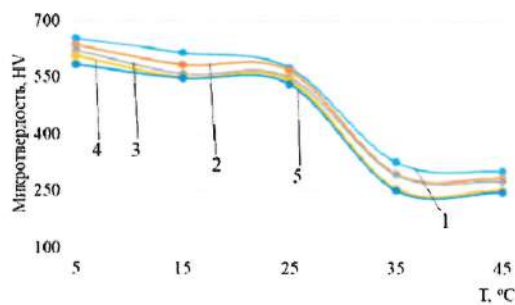


Рис. 4. Микротвердость оксида после ВВЭО АМг2 в электролите 3 в течение 60 мин: 1 – $J = 1 \text{ A/дм}^2$; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5

Микротвердость оксидных слоев плавно снижается до HV 520–570 при повышении как плотности тока, так и температуры различных электролитов до 25–30 °С или 40–45 °С, а дальнейший рост температуры сопровождается резким ее падением. Это связано с повышением интенсивности процессов травления керамического слоя и хорошо согласуется с характером формирования пористой структуры покрытий.

Применение деталей с покрытиями. Кроме традиционных применений пористых анодных покрытий, появляются новые массовые области использования деталей с декоративными покрытиями (корпуса часов, мобильных телефонов, смартфонов и других электронных приборов и устройств). Часто такие изделия эксплуатируются в агрессивных средах или в местах, подверженных абразивному воздействию. Чтобы сохранить привлекательный внешний вид, покрытия на изделиях должны обладать оптимальными значениями коэффициента трения, хорошей износостойкостью и коррозионной стойкостью без потери декоративного внешнего вида.

Заключение. Установлено влияние основных параметров процесса ВВЭО сплавов АД1 и АМг2 (состава и температуры электролита, плотности тока) на свойства покрытий. При повышении плотности тока толщина покрытия увеличивается до 58 и 90 мкм; с повышением температуры от 5 до 25–35 °С толщина покрытия возрастает, а при последующем повышении до 45 °С снижается. С повышением температуры до 20–25 °С микротвердость оксида плавно уменьшается, а при достижении критических значений температуры (для различных электролитов 25–30 °С или 40–45 °С) резко падает.

Температура электролита и плотность тока влияют на размеры (от 20 до 240 нм) и плотность размещения нанопор в покрытии. Повышение шероховатости поверхности покрытия R_a при росте плотности тока в диапазоне от 1 до 5 А/дм² для сплава АД1 с 0,3 до 0,7 мкм и для сплава АМг2 с 1,3 до 3,8 мкм обусловлено увеличением размеров и плотности нанопор в покрытиях.

Снижение толщины и микротвердости материала покрытия при превышении критических значений температуры электролита, повышение размеров пор и увеличение шероховатости поверхности связано с превалированием конкурирующего процесса травления анодной оксидной пленки над процессом ее формирования.

Литература

1. Keller, F. Structural features of oxide coatings on aluminum / F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson // *J. of Electrochemical Society*. – 1953. – Vol. 100, No. 9. – P. 411–419.
2. An investigation of porous anodic oxide films on aluminum by comparative adsorption, gravimetric and electron optical measurements / G. Paolini [et al.] // *J. of the Electrochemical Society*. – 1965. – Vol. 112, No. 1. – P. 32–38.
3. Метод высоковольтного электрохимического оксидирования алюминия / А. А. Паршута [и др.] // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов*. – 2011. – Кн. 2. – P. 294–298.

ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОВОЛНОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ОТ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТИ ИЗ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д. И. Юко¹, М. В. Шуба^{1,2}, С. А. Максименко^{1,2}

¹НИИ ядерных проблем БГУ, г. Минск, Республика Беларусь,

²Томский государственный университет, г. Томск, Россия

В микроволновом диапазоне (27–36 ГГц) проведены измерения коэффициентов прохождения и отражения для плоскопараллельных образцов, состоящих из трехмерной сети одностенных углеродных нанотрубок. Продемонстрирована степенная зависимость эффективной удельной электропроводности образцов от плотности трубок.

Одностенные углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические наноразмерные частицы с типичным радиусом 0,7–2 нм и длиной до сотен нанометров. Благодаря своей высокой электропроводности эти частицы получили широкое применение в качестве включений для создания композитных материалов с высокой удельной электропроводностью [1, 2]. Стоит отметить, что микроволновые параметры таких материалов исследовались достаточно активно [1–5]. Было показано [1], что концентрационная зависимость удельной электропроводности композитного материала из УНТ на нулевой частоте выше порога перколяции описывается степенным законом; показатель степени лежит в интервале от 1 до 4, причем чаще всего он оказывался близким к двум. Известно, что отличие показателя степени от единицы обусловлено увеличением числа контактов между включениями при увеличении плотности последних. Недавно показано [5], что показатель степени зависит от частоты, являясь максимальным на нулевой частоте и близким к единице в терагерцовой области частот. Это обстоятельство указывает на то, что влияние числа контактов между включениями максимально на низких частотах и минимально на высоких. Отмечалось также, что при достаточно больших концентрациях УНТ удельные электропроводности на нулевой частоте и в микроволновом диапазоне практически совпадают [6].

Получение концентрационной зависимости подразумевает изготовление серии образцов с различными концентрациями включений. Зачастую изменение концентрации наночастиц ведет к изменению условий приготовления образцов. Например, увеличение концентрации ведет к более сильной агломерации наночастиц в образце. При этом возникает эффект экранировки, когда вследствие поляризации скоплений из наночастиц электромагнитное поле экранируется внутри этих скоплений, обуславливая их слабое взаимодействие с падающим электромагнитным полем [4]. Это отражается на частотной зависимости эффективной удельной электропроводности, а именно частотная зависимость сильнее выражена для образцов с большей степенью агломерации [4].

В данном сообщении мы предлагаем использование только одного образца с УНТ для получения концентрационной зависимости микроволновой электропроводности. Для этого мы используем УНТ, которые синтезированы компанией OCSiAl методом осаждения из газовой фазы и образуют переплетенные жгуты, которые в свою очередь переплетаются, образуя макроскопические скопления в виде «хлопьев» размерами 0.5–3 мм. Диаметр трубок составляет 1.5–2 нм, а длина – десятки микрометров. Изображения трубок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показаны на рис. 1.

Из «хлопьев» набирается композитный материал. В область размерами 7.2x3.4x3.2 мм помещаются «хлопья» с малой плотностью (около 10 мг/см³). Чтобы создать упругий материал, между «хлопьями» помещают вату так, что они облепляют волокна ваты, которые являются в данном случае несущим каркасом композитного материала. Данный образец помещался в прямоугольный волновод сечением 7.2x3.4 мм перпендикулярно направлению распространения волны между двух тонких слюдяных пластинок толщиной 100 мкм каждая; пластинки полагались прозрачными в микроволновом диапазоне. Волноводным методом измерялись коэффициенты прохождения и отражения образца в диапазоне 27–36 ГГц. Используя эти коэффициенты и формулы Френеля для плоскопараллельного слоя, находили удельную электропроводность образца. Первоначальное расстояние между слюдяными пластинками составляло 3.2 мм. Затем сдавливание пластинок приводило к компрессии образца и, как следствие, увеличению плотности нанотрубок. При сдавливании толщина образца уменьшалась вплоть до 0.2 мм. Микроволновые измерения проводились при различной

плотности трубок, позволяя таким образом использовать один и тот же образец для получения концентрационной зависимости удельной электропроводности материала.

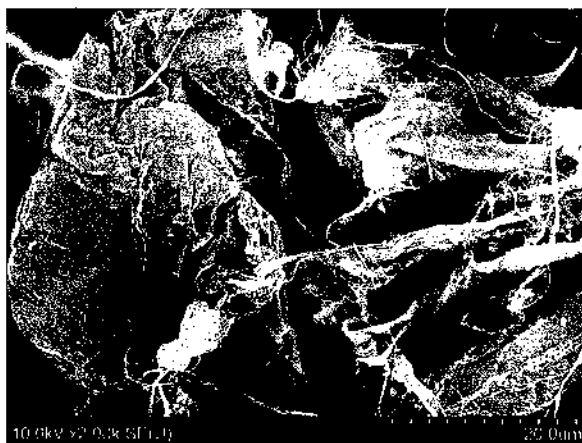


Рис. 1. Изображение «хлопьев», состоящих из УНТ

Образец вата–УНТ перед сжатием при плотности УНТ 0.006 г/см^3 демонстрировал малое прохождение (несколько процентов) высокое поглощение ($\sim 80\%$) и низкое отражение ($\sim 20\%$). После максимального сжатия при плотности УНТ 0.1 г/см^3 коэффициенты поглощения и отражения образца составляли около 10 и 90% соответственно. Причем, высокие коэффициенты поглощения и отражения не связаны с интерференционными эффектами, они имели место во всем измеряемом частотном диапазоне.

На рис. 2 точками изображены результаты измерений удельной электропроводности образца при различных плотностях УНТ на частоте 33 ГГц. Как видно из рисунка, экспериментальные данные можно аппроксимировать двумя степенными законами. Отметим, что теория предсказывает степенную зависимость для сетей выше порога перколяции [8]. В нашем эксперименте мы наблюдаем два режима: 1) показатель степени равняется 1.1 при малых плотностях, когда при сжатии число контактов между трубками почти не изменяется; 2) показатель степени составляет 2.0 при больших плотностях, когда число контактов возрастает с увеличением плотности УНТ. Следует отметить, что эффекты конечной длины [7] в данном композитном материале слабы,

так как трубки имеют длину более 10 мкм. При этом удельная электропроводность материала остается постоянной на всем частотном интервале.

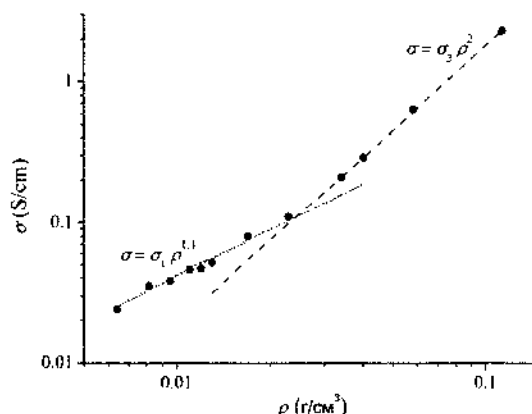


Рис. 2. Измеренная зависимость удельной электропроводности образца от плотности УНТ для частоты 33 ГГц. Экспериментальные данные аппроксимированы степенными законами $\sigma \sim \rho^{1.1}$ и $\sigma \sim \rho^2$ в областях $(0.006; 0.02)$ г/см³ и $(0.02; 0.1)$ мг/см³ соответственно

Таким образом, в работе получен композитный материал «вата-УНТ», который позволяет исследовать зависимость электропроводности от плотности УНТ в широком диапазоне плотностей. Полученная подобная зависимость описывается двумя степенными законами с большим и малым показателями степени для больших и малых плотностей УНТ соответственно.

Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда, проект Ф-18КОР-002, а также при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Литература

1. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Comp. Sci. Techn.* – 2009. – Vol. 69. – P. 1486–1498.
2. Qin F., Brosseau C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 061301.

3. Kuzhir P., Paddubskaya A., Bychanok D., et al., Microwave probing of nanocarbon based epoxy resin composite films: toward electromagnetic shielding // *Thin Solid Films*. – 2011. Vol. 519. – P. 4114–4118.
4. Shuba M. V., Yuko D. I., Kuzhir P. P., et al., How effectively do carbon nanotube inclusions contribute to the electromagnetic performance of a composite material? Estimation criteria from microwave and terahertz measurements // *Carbon*. – 2018. – Vol. 129. – P. 688–794.
5. Karlsen P., Shuba M. V., Beckerleg C., et al. Influence of nanotube length and density on the plasmonic terahertz response of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 51. – P. 014003.
6. Al-Saleh M. H., Saadeh W. H., Sundararaj U. EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: a comparative study // *Carbon*. – 2013. – Vol. 60. – P. 146–156.
7. Shuba M. V., Melnikov A. V., Paddubskaya A. V., et al. The role of finite size effects in the microwave and sub-terahertz electromagnetic response of multiwall carbon nanotube based composite: theory and interpretation of experiment // *Phys. Rev. B*. – 2013. – Vol. 88. – P. 045436.
8. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London, UK, Taylor Francis, 1992.

СТРУКТУРА И КОМПОНОВКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПОСЛОЙНОГО СИНТЕЗА ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. Л. Хейфец¹, Д. В. Семененко¹, В. И. Бородавко¹,
А. М. Пынькин¹, Н. Л. Грецкий¹, К. А. Антончик²

¹ГНПО «Центр» НАН Беларуси, г. Минск
mlk-z@mail.ru

²СООА «Коммунарка», г. Минск, Республика Беларусь

Рассмотрена структура технологического комплекса послойного синтеза изделий. Проведен анализ применяемых композитов из строительных смесей и технологий их приготовления, позволяющих создавать в аддитивном производстве разнообразные крупногабаритные конструкции широкого применения. Показана компоновка технологического комплекса и рассмотрены его основные механизмы. Проведен выбор приводов для механизмов перемещения технологического комплекса послойного синтеза изделий.

Введение. Технологические комплексы послойного синтеза изделий из композиционных материалов многочисленны и разнообразны, представляют собой средства технического оснащения, которые обеспечивают эффективное и бесперебойное производство изделий, соблюдение условий технологического процесса, выполнение вспомогательных производственных мероприятий. Особый интерес представляют технологические комплексы послойного синтеза для производства строительных конструкций из неметаллических композитов, отличающиеся с учетом специфики выпускаемых изделий, широким многообразием предложенных и успешно реализуемых схем.

Материалы расходуемых смесей. Среди применяемых неметаллических композитов в аддитивном производстве послойного синтеза строительных конструкций наибольшее распространение получили строительные смеси на основе цемента быстротвердеющих бетонов и строительных растворов. Для получения необходимых технологических свойств, применяемых материалов требуется одновременное использование различных по своему составу и назначению химических

добавок, обеспечивающих корректировку прочности, пластичности, жесткости, плотности и других свойств рабочей смеси. Согласно ГОСТ 24211 химические добавки для бетонов и строительных растворов в зависимости от их назначения классифицируют на следующие группы [1]:

- добавки-регуляторы реологических свойств бетонных и растворных смесей, к которым относятся суперпластификаторы, пластифицирующие и стабилизирующие добавки;

- добавки-регуляторы схватывания цементного теста и твердения бетона и строительного раствора, включающие замедлители схватывания и твердения, ускорители схватывания и твердения, противоморозные добавки;

- добавки-регуляторы структуры бетона и раствора, к которым относятся пластифицирующие, воздухововлекающие, воздухововлекающие, пено- и газообразующие, уплотняющие и гидрофобизирующие;

- добавки, улучшающие качество бетона и строительного раствора: полимерные; повышающие водонепроницаемость, морозостойкость, воздухо- и газонепроницаемость бетона и раствора; улучшающие коррозионную стойкость стали, бетона и раствора и придающие им бактерицидные свойства;

- тонкодисперсные минеральные добавки и добавки-заменители части цемента в бетонах и растворах, минеральные добавки-наполнители в бетонах и растворах, а также минеральные пластифицирующие добавки и всевозможные комплексные добавки различного назначения.

Введение в состав бетона или строительного раствора химических добавок в виде отдельных компонентов или их композиции позволяет повысить показатели материала [2]. Для обеспечения соответствия строительных растворов требованиям аддитивного процесса формирования они должны характеризоваться высокой скоростью схватывания и твердения цементного теста, повышенной подвижностью и низким водопотреблением.

Как правило, химические добавки для бетона и строительных растворов приготавливаются с водой затворения [2, 3]. При этом под оптимальной дозировкой добавки понимается ее минимальное количество, при котором достигается максимальный эффект от ее использования, оцениваемый по критериям эффективности согласно ГОСТ 24211. Например, критерий эффективности для ускорителей схватывания и

твердения определяет прирост прочности не менее чем на 20% через сутки нормального твердения.

Действие ускорителей схватывания и твердения бетонов и строительных растворов заключается, главным образом, в уменьшении электрических зарядов частиц цемента, что позволяет активизировать процесс гидратации трехкальциевого алюмината в нем и уплотнить структуру цементного камня в ранние сроки ее формирования [3].

Оптимальный расход ускорителей схватывания и твердения бетонов при приготовлении бетонов и строительных растворов составляет 1–3% от массы сухого цемента и зависит от химического состава последнего, свойств наполнителей, требований к готовым изделиям, наличия в них арматуры и др.

Структура технологического комплекса. Современный технологический комплекс послойного синтеза изделий из неметаллических композитов должен отличаться высокой степенью автоматизации. Поэтому, высокие требования к надежности технологического оборудования обусловлены тем, что в большинстве случаев отказы в работе приводят к нарушению технологического процесса, браку и простоям производства. Для поддержания качества и увеличения количества производимой продукции, требуется разработка технологии и оборудования, позволяющего решать широкий диапазон производственных задач.

Предложен порталный технологический комплекс послойного синтеза изделий из неметаллических композитов (рис. 1). Он состоит из порталной рамы 1, механизмов перемещения 2, 3 и дозатора, который представляет собой конструкцию, состоящую из емкости 4 для приготовленного композитного состава (смеси), подающего устройства 5 и рабочего органа 6.

Объем смеси в емкости контролируется датчиками и пополняется по трубе из резервуара насосом. При опускании уровня смеси ниже допустимого открывается клапан и включается насос подачи, после достижения верхнего уровня насос отключается и закрывается клапан. Внутри емкости расположена лопастная мешалка необходимая для поддержания однородности смеси, поскольку однородность массы является крайне важным обстоятельством для точной дозировки и качества получаемого изделия.

Рабочий орган представляет собой сопло для подачи композитного материала с клапаном. Клапан рабочего органа открывается, когда привод горизонтального перемещения совершает движение по рабо-

чей траектории, при ее окончании клапан закрывается и выдавливание массы прекращается, а горизонтальный привод продолжает движение до следующей заданной траектории. Таким образом, оборудованию ставится задача точного дозирования массы, а также точного позиционирования на заданной траектории.

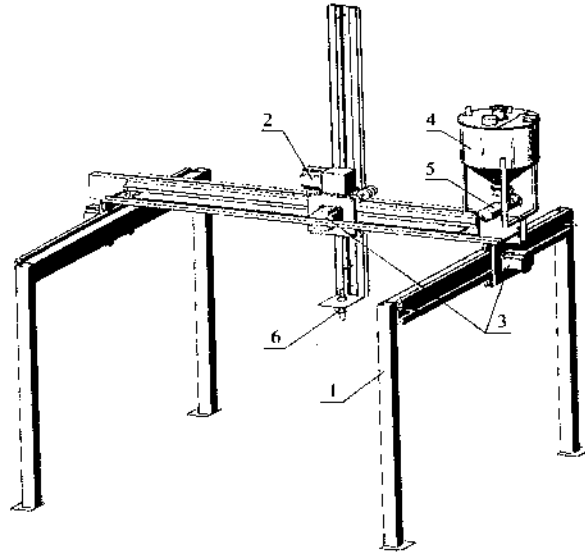


Рис. 1. Портальный технологический комплекс послойного синтеза изделий

Механизмы перемещения и приводы оборудования. В качестве механизмов перемещения технологического комплекса применяются приводы горизонтального и вертикального движения рабочего органа. Привод механизмов перемещения выполнен в виде зубчатой рейки, тем самым проскальзывание сведено к минимуму.

Привод вертикального движения осуществляет позиционирование рабочего органа относительно рабочей точки, т. е. там, где осуществляется начало подачи смеси и подъем к исходному положению по завершению печати слоя. Положение вертикальной составляющей рабочего органа постоянно в течение печати каждого слоя и контролируется датчиком положения двигателя. В связи с широким ассортиментом используемых композитных материалов толщина печатаемого слоя различна, а, следовательно, положение рабочей точки разное, что учитывается при подготовке управляющей программы.

Привод горизонтального движения позиционирует рабочий орган в горизонтальной плоскости по заданной траектории печатасмого слоя, при этом открывается и закрывается клапан подачи смеси на заданных участках траектории, а привод подающего устройства осуществляет требуемое дозирование смеси. Движение данного привода контролируется датчиком положения и согласуется с управляющей программой.

Основные требования, предъявляемые к композиционным электроприводам:

- точность позиционирования, определяемая обычно как полоса расстояний по обе стороны от заданной позиции, в которой должен быть остановлен исполнительный орган;

- стабильность, оцениваемая как повторяемость результатов по точности при многократной отработке одного и того же заданного перемещения;

- производительность, определяемая временем отработки заданного перемещения и временем позиционирования и экономичность, оцениваемая капитальными и эксплуатационными затратами.

Стабильность позиционирования определяется вероятностным характером процессов, имеющих место в электроприводе, датчиках и системе управления. Она дает представление об их свойствах при эксплуатации позиционного электропривода с точки зрения точности работы системы по отработке одного и того же перемещения. Это связано с тем, что позиционный электропривод находится под воздействием возмущений, являющихся случайными функциями.

Основными возмущениями являются случайные изменения статического момента нагрузки электропривода и вносимые им случайные изменения параметров кинематических цепей, передающих устройств электропривода и связей датчиков с исполнительным органом или электроприводом. Сюда же относятся случайные изменения моментов инерции, зависящие от загрузки механизма и перемещаемых масс рабочей машины.

Рассматриваемое оборудование выдавливает композиционный материал на траектории движения, таким образом, список требований к приводам дополняется тем, что необходимо выдавать определенную порцию вязкой массы, а также не допускать выхода ошибки позиционирования за установленные пределы [4–7]. Удовлетворяют заявленным требованиям синхронный, асинхронный и шаговый двигатели.

Исходя из сравнительного анализа, типов электродвигателей для механизмов перемещения отметим, что каждый из двигателей занимает свою область рационального применения.

Асинхронный электродвигатель применяется для тягового, силового привода. Шаговый двигатель используется в маломощных системах, таких как топливоподача, расход материала и т. д. В наибольшей степени удовлетворяет требованиям технологического комплекса синхронный электродвигатель, который наряду с высокими электрическими и электромеханическими показателями обладает лучшей управляемостью и точностью позиционирования.

Заключение. Таким образом, предложен порталный технологический комплекс послыного синтеза изделий из неметаллических композитов, включающий дозатор, представляющий собой емкость для приготовленной композитной смеси, подающего устройства и рабочего органа, а также механизмы его перемещения. Проведен сравнительный анализ электродвигателей для механизмов перемещения технологического комплекса и отмечено, что каждый тип двигателя имеет свою область рационального применения.

Литература

1. ГОСТ 24211. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия.
2. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип, 2006. – 244 с.
3. Афанасьев Н. Ф., Целуйко М. К. Добавки в бетоны и растворы Киев: Будивэльнык, 1989. – 128 с.
4. Фираго Б. И., Павлячик Л. Б. Теория электропривода. Минск: Техноперспектива, 2007. – 585 с.
5. Фираго Б. И., Павлячик Л. Б. Регулируемые электроприводы переменного тока. Минск: Техноперспектива, 2006. – 363 с.
6. Лазарев Ю. Ф. Начала программирования в среде MATLAB. Киев: НТУУ «КПИ», 2003. – 424 с.
7. Гульков Г. И., Петренко Ю. Н., Раткевич Е. П., Симоненкова О. Л. Системы автоматизированного управления электроприводами / Под общ. ред. Ю. Н. Петренко. – Минск: Новое знание, 2004. – 284 с.

ПАССИВНЫЕ ЗАТВОРЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР

В. Э. Кисель, А. С. Руденков, Н. В. Кулешов

НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ,
г. Минск, Республика Беларусь, VEKisel@bntu.by

Рассмотрены спектральные и нелинейно-оптические свойства полупроводниковых структур на основе квантовых ям $In_{0,25}Ga_{0,75}As$, а также их применение для синхронизации мод в фемтосекундных лазерных системах высокой мощности.

В настоящее время твердотельные лазерные системы ультракоротких импульсов (УКИ) пико- и фемтосекундной длительности находят широкое применение в различных областях от биологии и медицины, например, для когерентной антистоксовой рамановской микроскопии [1] и двухфотонной флуоресцентной микроскопии [2], до прецизионной обработки материалов, где требуется режим удаления материала, исключающий промежуточный нагрев обрабатываемого изделия, что, в свою очередь, значительно увеличивает точность получаемых геометрических параметров.

Режим синхронизации мод лазеров, разработанный еще в 1970 г., является основным методом получения УКИ. Отдельно следует остановиться на компактных, эффективных и надежных источниках УКИ с диодной накачкой, работающих в режиме пассивной синхронизации мод (ПСМ). Так, в спектральной области около 1 мкм альтернативой классическим лазерам УКИ на основе кристаллов Ti-сапфира, требующим дорогостоящих источников накачки в области 500 нм, стали лазеры на иттербийсодержащих материалах. Наличие широких спектров стимулированного излучения, вследствие сильного электрон-фононного уширения Штарковских энергетических подуровней иона Yb^{3+} , а также интенсивных полос поглощения в области 980 нм делает данные материалы наиболее перспективными для использования в качестве активных сред систем УКИ с накачкой коммерческими доступными надежными InGaAs диодами.

Помимо активной среды с требуемыми свойствами реализация режима ПСМ требует наличия в резонаторе пассивного затвора, обладающего относительно низкими плотностями энергии насыщения (~ 100 мкДж/см²), а также временами включения затвора не превышающими нескольких десятков пс [3, 4]. В качестве дискриминирующего элемента можно также использовать Керровскую нелинейность среды совместно с диафрагмой, установленной в резонаторе. Следует отметить, что такой затвор является безынерционным, достаточно просто позволяет варьировать глубину модуляции, но вместе с тем, лазер, работающий с таким затвором, как правило, требует очень прецизионной юстировки, определенных условий эксплуатации и дополнительных усилий для инициирования режима ПСМ.

В качестве материальных затворов, обладающих требуемыми свойствами, широкое распространение получили насыщающиеся поглотители на основе квантоворазмерных структур: квантовые точки, квантовые ямы, углеродные нанотрубки, графен.

В данной работе рассмотрены особенности создания и использования в лазерах УКИ полупроводниковых зеркал с насыщением поглощения на основе InGaAs квантовых ям разделенных сложными сверхрешеточными барьерами, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs. Основным преимуществом и отличительной особенностью данного типа затворов является возможность простого управления глубиной модуляции путем добавления периодов квантоворазмерных структур, что особенно важно для лазеров УКИ с высоким уровнем средней выходной мощности.

Для сокращения времени восстановления начального поглощения затворов на основе квантово-размерных структур квантовые ямы In_{0.25}Ga_{0.75}As разделялись не "толстыми" барьерами GaAs (для данного типа затворов времена релаксации составляли около 200 пс [4]), а наноструктурированными барьерами из слоев AlAs. В отличие от других методик сокращения времени восстановления затвора, таких как легирование материала квантовых ям [5], использование материалов поглотителя и подложки с существенным отличием по параметрам кристаллической решетки [6], различные послеростовые обработки (бомбардировка тяжелыми ионами [7], облучение УФ излучением [8]), использование квантоворазмерных барьеров не подразумевает внесение дефектов в структуру полупроводника, а сокращение времени происходит за счет эффектов быстрого туннелирования носителей

заряда. Кроме того, рост тонких полупроводниковых слоев позволяет избежать дефектов кристаллической структуры, вызванных напряжениями, возникающими при росте толстых слоев и, тем самым, сохранить высокое кристаллическое качество. С точки зрения применения данных структур в лазерах УКИ это приводит к возможности увеличения глубины модуляции затвора без резкого роста ненасыщаемых пассивных потерь затвора, что особенно важно при работе с высокими средними выходными мощностями.

Структуры были выращены на установке молекулярно-лучевой эпитаксии "Катунь". Установка оснащена твердотельными тигельными молекулярными источниками In, Ga и Al. Процесс подготовки поверхности подложки к росту и сам рост контролировался методом дифракции быстрых электронов на отражение. Структура полупроводникового зеркала с насыщением поглощения на основе квантовых ям и тонких барьеров приведена на рис. 1.

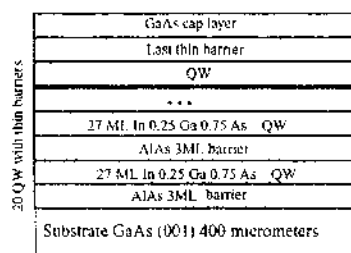


Рис. 1. Структура п/п зеркала с насыщением поглощения

Квантовые ямы $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ толщиной 7,6 нм разделялись тонкими барьерами AlAs (толщиной около 0,85 нм). Глубина модуляции затвора (насыщаемые потери) определялась количеством квантовых ям. Указанные квантово-размерные структуры были выращены на отражателе, состоящем из 24 пар четвертьволновых слоев GaAs и AlAs. Спектры отражения приведенных структур представлены на рис. 2.

Времена восстановления начального поглощения кванторазмерных структур измерялись на лазерной установке методом "возбуждения-зондирования". Принцип измерения данной экспериментальной установки заключается в регистрации нелинейных изменений в среде, вызванных излучением мощных лазерных импульсов ультракороткой длительности (возбуждающий пучок), путем пропускания через среду зондирующего пучка значительно меньшей интенсивности

(уровень интенсивности зондирующего излучения не должен приводить к изменениям в среде), и имеющего регулируемую временную задержку относительно импульса возбуждающего излучения. Линия задержки изменяет разность оптических путей возбуждающего и зондирующего лучей с малым шагом (16,7 фс). Импульс возбуждающего пучка вызывает изменения оптической плотности исследуемого материала, которые анализируются с помощью зондирующего импульса. Минимальное измеряемое время восстановления начального пропускания/поглощения составляет около 150 фс и определяется длительностью лазерных импульсов.

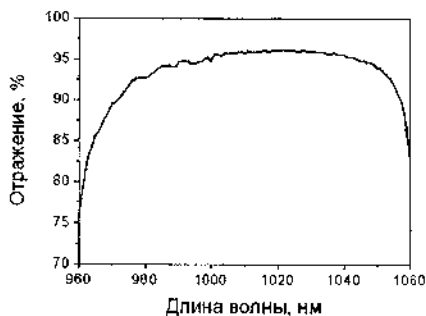


Рис. 2. Спектр отражения п/п зеркала

Кроме того, следует учитывать, что частота прохождения импульсов должна позволять среде релаксировать после первого импульса до прихода следующего. Для частоты импульсов 70–100 МГц период между импульсами равен 10–14 нс. Это позволяет использовать созданную установку для измерения кинетик восстановления начального пропускания с временами в диапазоне 10^{-13} – 10^{-10} с. Измеренные кинетики представлены на рис. 3.

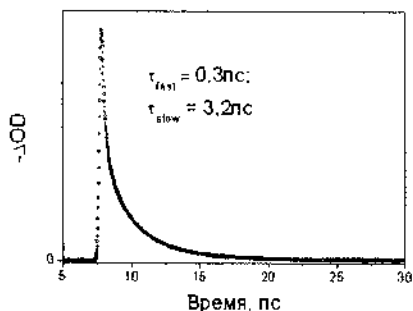


Рис. 3. Кинетика восстановления начального поглощения полупроводниковой структуры на основе квантовых ям $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$

Апробация исследованных полупроводниковых зеркал на основе квантоворазмерных структур проводилась в лазерах с продольной диодной накачкой на основе кристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата и иттрий-алюминиевого бората, легированных трехвалентными ионами иттербия. Для обоих кристаллов эксперименты проводились в четырехзеркальном резонаторе, рассчитанном для работы в середине зоны стабильности и скомпенсированном на влияние термической линзы. В этом случае параметры генерируемых УКИ определяются параметрами полупроводникового насыщающегося поглотителя без влияния Керровской нелинейности активной среды.

При использовании в качестве активного элемента кристалла $\text{Yb}^{3+}(5\text{ат.}\%):\text{KG}(\text{WO}_4)_2$ стабильный режим ПСМ был получен с частотой следования импульсов около 62 МГц. Максимальная выходная мощность составила 8.6 Вт с длительностью импульса 143 фс. Соответствующая энергия и пиковая мощность одиночного импульса составили 138.7 нДж и 0.95 МВт. Следует отметить высокую оптическую эффективность фемтосекундного излучателя – 37.5%, что свидетельствует о низких ненасыщаемых потерях, вносимых затвором. Автокорреляционная функция и спектр импульсов для $\text{Yb}^{3+}(5\text{ат.}\%):\text{KG}(\text{WO}_4)_2$ лазера представлен на рис. 4.

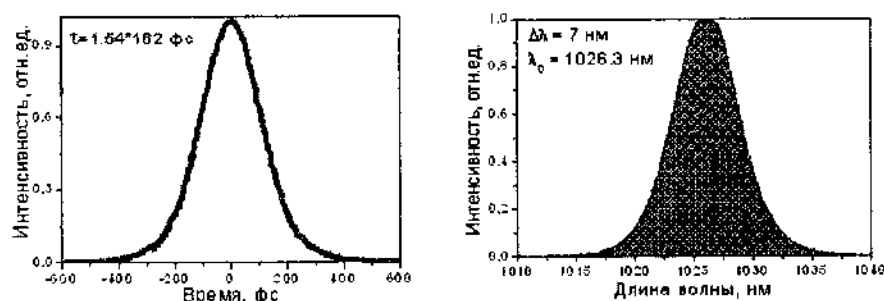


Рис. 4. Автокорреляционная функция (слева) и спектр импульсов (справа) для $\text{Yb}(5\text{ат.}\%):\text{KG}(\text{WO}_4)_2$ лазера

При использовании в качестве активного элемента кристалла иттрий-алюминиевого бората $\text{Yb}^{3+}(10\text{ат.}\%):\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ получен режим ПСМ со средней выходной мощностью 4 Вт и длительностью 195 фс при частоте следования импульсов 70 МГц. Соответствующая энергия и пиковая мощность одиночного импульса равны 57.1 нДж и 0.29 МВт.

Оптическая эффективность составила 27%. На рис. 5 представлены автокорреляционная функция и спектр импульсов.

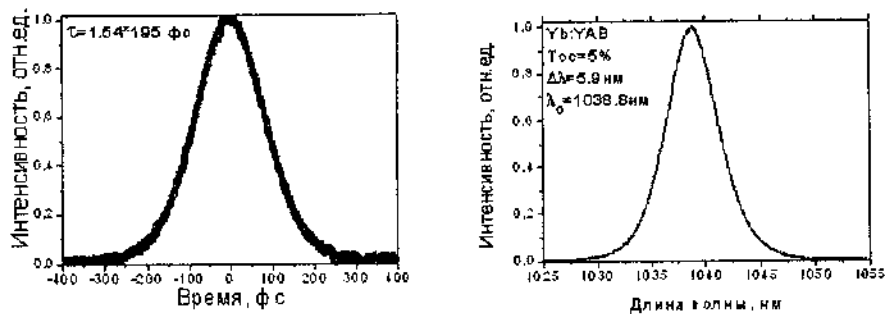


Рис. 5. Автокорреляционная функция (слева) и спектр импульсов (справа) для Yb^{3+} (10 ат.%) : $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ лазера

Таким образом, использование полупроводниковых структур на основе квантовых ям $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ в качестве насыщающихся поглотителей позволяет получать стабильный режим синхронизации мод фемтосекундных иттербиевых лазеров с высокой выходной мощностью и высокой эффективностью генерации.

Литература

1. Eric O. Potma CARS Microscopy for Biology and Medicine / Eric O. Potma, X. Sunney Xie // Optics & Photonics News. – 2004. – Vol. 15, No. 11. – P. 40–45.
2. Peter, T. C. So Two-Photon Excitation Fluorescence Microscopy / T. C. So Peter, Y. Dong Chen, R. Masters Barry, and Keith M. Berland // Annu. Rev. Biomed. Eng. – 2000. – Vol. 2. – P. 399–429.
3. Paschotta, R. Passive mode locking with slow saturable absorber / R. Paschotta, U. Keller // Appl. Phys. B. – 2001. – Vol. 73. – P. 653–662.
4. Self-Mode-Locking of the $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ Laser Using a Multifunctional Semiconductor Mirror / N. N. Rubtsova [et al.] // Laser Physics. – 2009. – Vol. 19, No. 2. – P. 285–289.
5. Tsuyoshi Okuno, Yasuaki Masumoto // Applied Phys. Lett. 2001. – Vol. 79. – P. 764.
6. Le Du M., Harmand J.-C., Mauguin O., Largeau L., Travers L., Oudar J.-L. // Applied Phys. Lett. 2006. – Vol. 88. – P. 201110.

7. Soumalainen S., Vainionpaa A., Tengvall O., Hakuli-nen T., Karirinne S., Guina M., Okhotnikov O. G. // *Applied Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 121106.

8. Rubtsova N. N., Kuleshov N. V., Kisel V. E., Kochubei S. A., Kovalyov A. A., Kurilchik S. V., Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P., Shamirzaev T. S. // *Laser Physics.* – 2010. – Vol. 20. – P. 1262.

**СИНТЕЗ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА,
НЕОБРАТИМО ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГИБКИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ**

А. А. Горбачев, Т. М. Шейпак, О. Н. Третинников

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by
o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Предложен метод фотохимического синтеза плазмонных наночастиц серебра, иммобилизованных на гибкой пластиковой подложке. Полученные наночастицы характеризуются сильным плазмонным поглощением в видимом диапазоне, которое растет по интенсивности и смещается в длинноволновую область с ростом времени синтеза. Эксперименты по удалению частиц с помощью адгезионной пленки показали, что НЧ серебра прочно (необратимо) связаны с подложкой.

Введение. Плазмонные наночастицы (НЧ) благородных металлов, способные усиливать люминесценцию и комбинационное рассеяние света, в последнее время привлекают все больше внимания благодаря широким возможностям их применения в биохимической аналитике, сенсорике и диагностике. Для реализации этих возможностей в промышленных масштабах является важным получение плазмонных наночастиц, иммобилизованных на гибких пленочных носителях [1]. Последние десять лет активно исследуются и совершенствуются способы получения двух- и трехмерных ансамблей коллоидных наночастиц золота и серебра путем их самоорганизации и электростатической стабилизации в чередующихся монослоях полиэлектролитов на подложках из стекла и кремния [2], сообщается о субстратах этого типа на гибких пластиковых носителях [3]. Плазмонные наночастицы в рассматриваемых субстратах прочно иммобилизованы в полиэлектролитной матрице. Однако сама матрица связана с подложкой лишь физическими взаимодействиями и поэтому вместе с содержащимися в ней наночастицами может отслаиваться от подложки под действием воды, других растворителей, механических воздействий.

Полимерную матрицу для иммобилизации наночастиц, связанную с подложкой химически (т. е. необратимо), можно получить методами поверхностной прививочной полимеризации. Получаемая матрица представляет собой полимерную «щетку» (polymer brush) – образованную полимерными цепями, у которых один конец свободен, а другой ковалентно связан с поверхностью. Такой подход предложен и активно развивается буквально в последние годы [4]. В данном подходе НЧ внедряют в привитой полимер путем погружения подложки с привитым полимером в коллоидный раствор НЧ. Но при однократном погружении образуется лишь монослой НЧ, так как привитой полимер «сопротивляется» их проникновению. Для получения многослойного ансамбля НЧ погружение повторяют до десяти раз, при этом время погружения достигает нескольких часов. Это усложняет технологию, повышает затраты и может негативно влиять на качество нанесения НЧ в промышленных условиях. Для решения этой проблемы в данной работе нами предлагается и исследуется способ необратимой иммобилизации НЧ серебра путем выращивания их непосредственно в поверхностно-привитом полимере методом фотоактивированного темплатного синтеза (рис. 1).

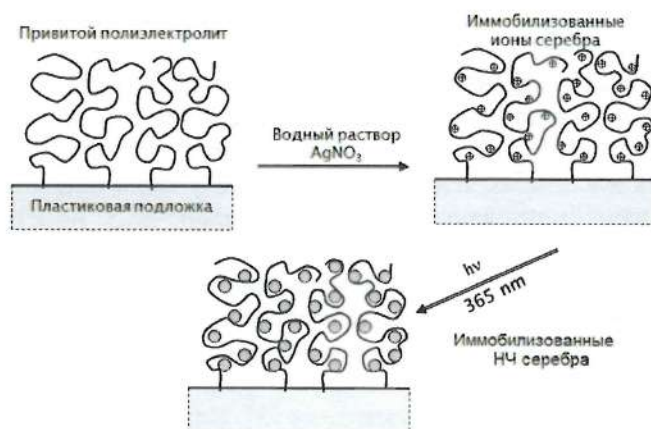


Рис. 1. Схема синтеза плазмонных НЧ серебра в полиэлектролитной матрице-темплате химически привитой к пластиковой подложке

Экспериментальная часть. В качестве пластиковых подложек использовали пленку ПП толщиной 40 мкм. Пленку очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Полимерной матрицей-темплатом

служила поверхностно-привитая ПАК, полученная методом УФ-индуцированной прививочной полимеризации, описанным в работе [5].

Для получения НЧ серебра пленки, модифицированные поверхностно-привитой ПАК, фиксировали на дне чашки Петри модифицированной поверхностью вверх, заливали в чашку раствор нитрата серебра (0,1 моль/л) в деионизованной воде, закрывали крышкой, выдерживали 20 мин в темноте и экспонировали в течение заданного времени УФ излучением с длиной волны 365 нм и плотностью мощности 50 мВт/см². После этого пленки промывали в дистиллированной воде в течение 1 мин, споласкивали в новой порции воды и сушили на воздухе.

Прочность связывания НЧ с подложкой проверяли удалением этих частиц с помощью адгезивной пленки [6]. Адгезивную пленку марки «Scotch Magic» прижимали к образцу на 30 с, после чего медленно отрывали ее и записывали спектр электронного поглощения образца.

Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500.

Результаты и обсуждение. На рис. 2 приведены спектры электронного поглощения пленок ПИ, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, зарегистрированные до и после УФ облучения этих пленок в водном растворе AgNO₃ в течение 15, 30 и 45 мин. Видно, что после облучения в течение 15 мин в образцах развивается сильное поглощение в области 300–600 нм с максимумом при 448 нм. При увеличении продолжительности синтеза до 30 мин поглощение заметно усиливается и максимум пика смещается до 466 нм. Для образца, облученного в течение 45 мин, данный пик продолжает расти и смещаться в длинноволновую область (473 нм). Сильное поглощение в области 350–600 нм является полосой плазмонного резонанса, характерное для НЧ серебра. Рост интенсивности этой полосы свидетельствует об увеличении количества НЧ серебра, образующихся в процессе синтеза, в то время как смещение максимума пика в длинноволновую область обуславливается увеличением размера самих частиц [7].

Стоит отметить сильное поглощение в области 200–300 нм (рис. 2), наблюдаемое для всех пленок, но уменьшающееся по интенсивности с увеличением продолжительности УФ облучения. Данное поглощение характерно для нанокластеров серебра (НЧ размером менее 2 нм), не проявляющих плазмонных свойств. Такие нанокластеры образуются

на первых стадиях синтеза [8] и при более длительном УФ облучении перерастают в плазмонные НЧ, о чем и свидетельствует падение интенсивности поглощения в УФ области.

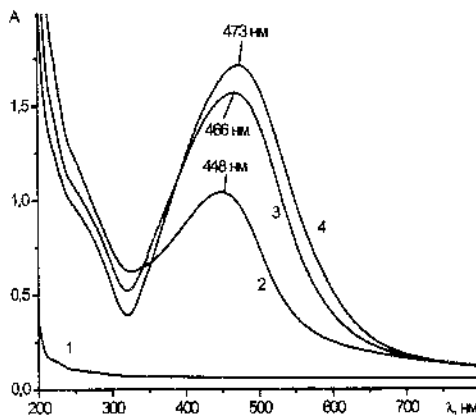


Рис. 2. Спектры электронного поглощения пленок ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, зарегистрированные до (1) и после УФ облучения этих пленок в водном растворе AgNO_3 в течение 15 мин (2), 30 (3) и 45 (4)

На рис. 3 показаны спектры электронного поглощения пленки ПП с иммобилизованными на ее поверхности НЧ серебра до и после каждого из четырех последовательных экспериментов по удалению НЧ адгезивной пленкой. Как видно, изменения интенсивности полосы плазмонного резонанса при попытке удаления НЧ лежат в пределах ошибки фотометрического измерения ($\pm 2\%$), что свидетельствует о необратимом связывании НЧ с поверхностью. Это достигается за счет сильного электростатического взаимодействия НЧ с матрицей-темплатом – привитой ПАК – и ковалентного связывания самой ПАК с пластиковой подложкой – пленкой ПП.

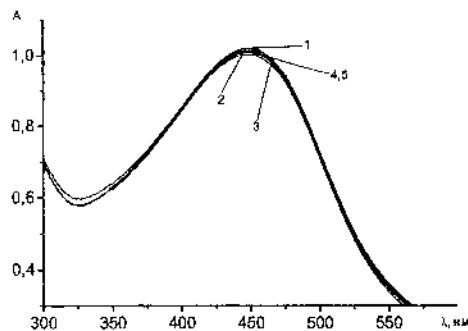


Рис. 3. Спектры электронного поглощения пленки ПП с НЧ серебра до (1) и после каждого из четырех последовательных экспериментов по удалению НЧ адгезивной пленкой (2–5)

Заключение. Методом фотоактивированного темплатного синтеза получены наноразмерные частицы серебра, необратимо связанные с гибкой пластиковой подложкой. В качестве пластиковой подложки были использованы пленки ПП с привитой ПАК, выступающей в роли удерживающей и стабилизирующей матрицы-темплата. В спектре полученных НЧ наблюдается характерная полоса плазмонного резонанса, интенсивность которой возрастает, а положение пика смещается в длинноволновую область с увеличением продолжительности синтеза, что объясняется ростом количества НЧ и увеличением их размеров в процессе синтеза.

Ковалентная природа связывания ПАК, выступающей в роли матрицы-темплата, с поверхностью пленок ПП, а также сильная электростатическая связь серебра с ПАК обеспечивают необратимое связывание НЧ с гибкой подложкой.

Литература

1. Polavarapu L. M., Liz-Marzán L. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15, No. 15. – P. 5288–5300.
2. Hu X. [et al.] Fabrication, characterization, and application in SERS of self-assembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films // *J. of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, No. 41. – P. 19385–19389.
3. Muravitskaya A. [et al.] Surface-Enhanced Fluorescence from Polypropylene Substrates // *Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications*. Springer, Dordrecht, 2017. – P. 537–539.
4. Zengin A., Tamer U., Caykara T. A new plasmonic device made of gold nanoparticles and temperature responsive polymer brush on a silicon substrate // *J. of colloid and interface science*. – 2015. – Vol. 448. – P. 215–221.
5. Tretinnikov O. N. [et al.] Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes // *Polymer Science Series B*. – 2016. – Vol. 58, No. 3. – P. 278–283.
6. Tretinnikov O. N., Kato K., Iwata H. Adsorption of enantiomeric poly(lactide)s on surface-grafted poly(L-lactide) // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, No. 16. – P. 6748–6753.

7. Link, S. El-Sayed M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles // *J. of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103, No. 21. – P. 4212–4217.

8. Третинников О. Н., Горбачев А. А., Першукевич П. П. Синтез флуоресцентных нанокластеров серебра, иммобилизованных на пластиковых подложках, с помощью поверхностно-привитой полимерной матрицы-темплата // *Журн. прикл. спектр.* – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 828–832.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ОДНОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

А. К. Федотов^{1,2}, В. Баев¹, Ю. А. Федотова¹, М. Чвек²

¹ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, julia@hep.by

² Белорусский государственный университет, г. Минск
fedotov@bsu.by

Показано, что в однослойном CVD графене электроперенос при температурах 2–300 К может быть описан на основе моделей моттовской прыжковой проводимости и квантовых поправок в условиях слабой локализации.

Несмотря на огромный накопленный материал по электротранспорту в графене, в том числе в магнитном поле, в этой области до сих пор существует большой круг нерешенных фундаментальных вопросов. Это связано в основном с трудностью одновременного учета влияния на электронные свойства таких факторов как способ получения (микрорасщепление, CVD, эпитаксия и др.) и тип (однослойный, двуслойный, многослойный) графена, тип подложки, характер легирования, концентрация дефектов и др. [1–3].

В данной работе представлены результаты по изучению влияния температуры и магнитного поля на электротранспорт однослойного графена. Графен синтезировался CVD методом на медной фольге. Последующий его перенос для измерения электрических свойств осуществлялся на подложки из стекла (образец 1) и оксидированных пластин кремния (образец 2).

Электрические свойства измерялось в бескриогенной измерительной системе CFMS (Cryogenic Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в диапазоне температур от $2 < T < 300$ К и магнитных полях с индукцией B до 8 Тл. Температурные и магнитополевые зависимости электрического сопротивления $R(T, B)$ измерялись на постоянном токе с помощью потенциометрического метода. Магнетосопротивление (МС) $R(T, B)$ измерялось при ориентации вектора магнитной индукции B перпендикулярно плоскости образцов.

Токовые и потенциальные контакты наносились на пленку графена на подложке методом ультразвуковой пайки индия и в них впаивались тонкие медные проволоки. После этого для измерения электро-транспортных свойств образцы распаивались на контактной площадке зонда (см. вставку к рис. 1), которая вставлялась в измерительный зонд и подсоединялась к электрической схеме измерительной системы CFMS.

Зависимости сопротивления листов однослойного графена от температуры $R(T)$ на разных подложках представлены на рис. 1. Для удобства сравнения ход этих зависимостей для измеренных образцов 1 и 2 представлен в нормированном виде $R(T)/R(300\text{ К})$. Как видно из рисунка, ход $R(T)$ свидетельствует об активационном характере электропереноса у обоих образцов. Это проявляется в отрицательном знаке температурного коэффициента сопротивления и наличии линейных участков на аррениусовых кривых в области комнатных температур. Значения энергий активации ΔE , вычисленные по тангенсам угла наклонов начальных (прямолинейных) участков кривых 1 и 2 на рис. 1 составили 0,4166 и 0,0175 эВ соответственно. Высокое значение энергии активации проводимости у образца 1, по-видимому, обусловлено его большей дефектностью вследствие трещин в стекле после разрезки подложки.

Как показали измерения, нормированные зависимости $R(T)/R(300\text{ К})$ ниже 100 К в аррениусовых координатах характеризуются переменной энергией активации, уменьшающейся при понижении температуры. Это указывает на возможность прыжкового механизма электропереноса по локализованным состояниям в изученных образцах. Данное предположение косвенно подтверждается близкой к линейной зависимости проводимости от температуры ниже 20 К в моттовских координатах на рис. 2, а в соответствии с соотношением Киркпатрика [4]

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,35} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,25} \right], \quad (1)$$

где $\sigma_0 = 0,0217(C/\alpha) \cdot (T_0/T)^{0,35}$ и T_0 – параметры модели Мотта [5], C – деформационный потенциал, α – постоянная спада волновой функции носителей. Оцененные величины T_0 дали разумные значения, равные 81,9 и 22,1 К для образцов 1 и 2 соответственно.

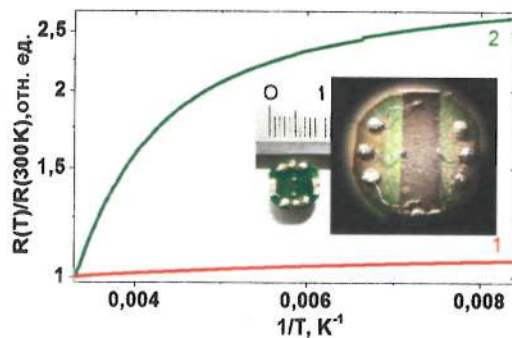


Рис. 1. Зависимости нормированного сопротивления $R(T)/R(300\text{ K})$ от температуры в аррениусовых координатах при $T > 125\text{ K}$ для однослойного графена на стекле (1) и оксиде кремния (2). Вставка: контактная площадка с образцом для измерения электротранспортных свойств

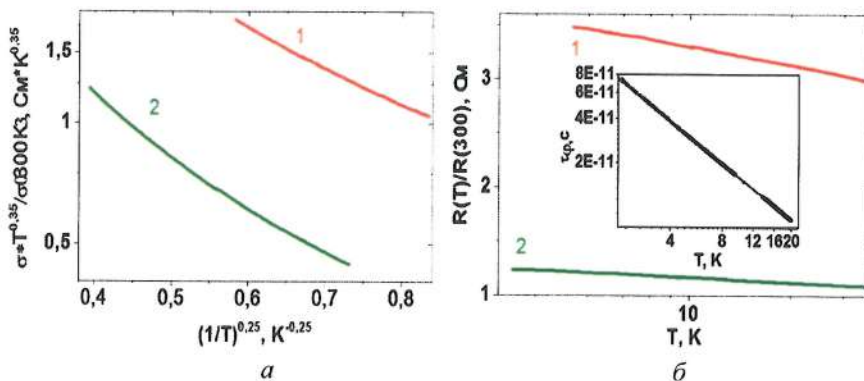


Рис. 2. Зависимости проводимости от температуры в координатах Мотта (а) и нормированного сопротивления $R(T)/R(300\text{ K})$ в полулогарифмическом масштабе (б) ниже 25 K для однослойного графена на стекле (1) и на SiO_2 (2). На вставке дан пример зависимости $\tau_\phi(T)$ в логарифмическом масштабе

С другой стороны, учитывая квазидвумерный характер исследованных образцов, можно предположить, что при низких температурах у них может также реализоваться электроперенос, описываемый теорией квантовых поправок при движении электронов в условиях слабой локализации [6]. Косвенным указанием на это является линеаризация нормированных кривых в полулогарифмических координатах на рис. 2, б ниже 25 K . Данная гипотеза подтверждается также степен-

ным характером температурных зависимостей времени сбоя фазы $\tau_\phi \sim T^p$ [7], оцененная на основе соотношения [6]

$$\left(\frac{\hbar}{\tau_\phi}\right) = kTG_0R \operatorname{Ln}\left(\frac{1}{\pi G_0 R}\right). \quad (2)$$

Здесь $R = R(T) \cdot (W/L)$ – поверхностное электросопротивление графена, $\text{Ом}/\text{м}^2$, $G_0 = e^2/2\pi^2\hbar = 1.23 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, W – ширина токопроводящего канала и L – расстояние между потенциальными контактами в образцах, м. Согласно теории квантовых поправок, показатель степени p зависит от механизмов рассеяния носителей и может лежать в диапазоне 1–2 [7]. Линеаризация рассчитанных с помощью формулы (2) зависимостей $\tau_\phi(T)$ в двойных логарифмических координатах (см. вставку на рис. 2, б), подтвердила ее степенной характер и позволила оценить из наклонов прямых значения параметра p . Последний оказался равным 0,978 и 1,728 для образцов 1 и 2 соответственно. Это указывает, что в образце 1 преобладает рассеяние на заряженных ионах и (или) электрон-электронное рассеяние (что косвенно подтверждает более дефектный характер образца 1), а в образце 2 – рассеяние на фононах [7].

Таким образом, проведенный анализ $R(T)$ при $2 < T < 25$ К свидетельствует о возможной реализации в изученных образцах двух механизмов электропереноса – прыжкового механизма Мотта и интерференционных квантовых поправок для двумерного электронного газа [5–7].

Для дополнительного подтверждения наличия прыжкового механизма проводимости в изученных образцах на рис. 3 представлены магнитопольные зависимости сопротивления $R(B)$ при разных температурах, а на вставке дан результат их анализа в соответствии с моделью Микошибы [8]. Согласно последней, магнетосопротивление при прыжковой проводимости обусловлено сжатием волновых функций магнитным полем, что дает положительное MC с экспоненциальной зависимостью от магнитного поля

$$R(B) \sim \exp(\beta/B^m), \quad (3)$$

где константа β зависит от типа легирования и радиуса локализации волновых функций носителей заряда, а показатель m равен 1 либо 2 для, соответственно, слабых или сильных магнитных полей.

Ход зависимостей $R(B)$ на рис. 3 указывает на наличие двух вкладов в магнетосопротивление (МС) в обоих образцах: ниже 100 К в малых полях (до 1 Тл) доминирует вклад отрицательного МС (ОМС), а с увеличением величины индукции внешнего магнитного поля B наблюдается преобладание положительного МС (ПМС).

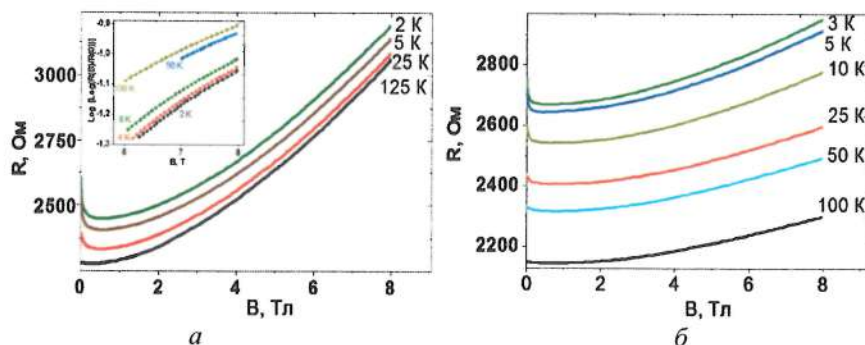


Рис. 3. Магнитополевые зависимости электросопротивления $R(B)$ однослойного графена на стекле (а) и оксиде кремния (б). На вставке дан пример $R(B)$ в координатах $\text{Lg}[\text{Lg}(R(B)/R(0))]-\text{Lg}B$ для образца 1 при разных температурах

В соответствии с моделью Микошибы перестроение кривых $R(B)$ в области ПМС в координатах $\text{Lg}[\text{Lg}(R(B)/R(0))]-\text{Lg}B$ приводит к их линейзации в полях выше 6 Тл (см. вставку к рис. 3, а). В области ОМС такой анализ не проводился из-за возможной конкуренции вклада квантовых поправок в МС. Как показали расчеты, определенный из наклонов прямолинейных участков $R(B)$ на вставке показатель степени m в соотношении (3) оказался близким к 2, что и может служить подтверждением наличия прыжкового переноса в исследованных образцах графена.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, договор Ф18ПЛШГ-005, а также подпрограммы «Микро- и нанoeлектроника» ГНПИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» Республики Беларусь.

Литература

1. Y. Liu et al. // *Nanoscale Research Letters*. 2013. Vol. 8. P. 335.
2. Castro Neto A. H. et al. // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P. 109–162.

3. Лозовик Ю. Е. и др. // УФН. 2008. Т. 178 С. 757–776.
4. Kirkpatrick J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. P. 227–402.
5. Mott N. F. // Phil. Mag. 1969. Vol. 19. P. 835.
6. Altshuler B.L. et al. J. Phys. C. 1982. Vol. 15. C. 7367.
7. Pudalov V. M. // Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" Vol. 157: The Electron Liquid Paradigm in Condensed Matter Physics. P. 335–356.
8. Mikoshiba N. // Phys. Rev. B. 1962. Vol. 127. P. 1962.

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА С ДОБАВКОЙ ЖЕЛЕЗА,
ЛЕГИРОВАННОГО АМОРФНЫМ БОРОМ**

**Д. В. Куис¹, Г. П. Окатова¹, Н. А. Свидунович¹,
В. С. Урбанович², А. И. Седов³**

¹Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, dmitrykuis@mail.ru

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск
urban@ifftp.bas-net.by

³Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия
oychenko@mail.ioffe.ru

В условиях интенсивной высокотемпературной пластической деформации с использованием экстрагированной фуллереновой сажи получен композит на основе С-В-Fe гетерофазного аморфно-наноструктурного строения – высокотвердой углеродной "фазы-основы" – матрицы, заполненной упрочняющими нанокристаллитами карбидов Fe и карбоборидов, и распределенными в матрице особо твердыми частицами углеродной фазы с аморфизированной поверхностью.

Введение. Цель настоящего исследования – поиск путей оптимизации свойств композитного наноматериала инструментального, абразивного и конструкционного назначения на основе наноразмерного углерода с добавкой Fe легированием бором при спекании методом высокоэнергетической консолидации.

Изучение фазовых превращений в системе ультрадисперсных компонентов бор–углерод–железо связано с перспективами синтеза методами нанотехнологии новой нанокерамики с уникальными физико-механическими свойствами с учетом того, что для бора интенсивная пластическая деформация однозначно связана с формированием в композитах наноструктурного состояния.

При создании нового композита бор вводился в ранее полученный композит на основе экстрагированной фуллереновой сажи – $C_{эфе}-10 \text{ мас.}\%Fe$ [1], как показавший лучшие результаты в серии разработанных материалов. Однако доминирующая в образцах композита на основе $C-10\%Fe$ связующая "фаза-основа" обладает пониженной трещиностойкостью, что проявлялось в образовании микротрещин при изломе образцов, при замерах микротвердости (допустимая нагрузка без образования микротрещин не более 50–100 г). Стремление решить эту проблему и привело к следующему этапу работы – созданию путем введения бора трещиностойкого композита $C-B-Fe$.

Прогнозировалось, что введение бора как микролегирующей добавки может способствовать доформированию в композите наноструктурного состояния и дать существенное повышение вязкости разрушения матрицы, т. е. увеличение конструкционной прочности композита, что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Материалы и технология. В качестве исходных компонентов использовались порошки экстрагированной фуллереновой сажи (80% $C_{эфе}$ – нанодисперсный углерод после исчерпывающей экстракции фуллеренов¹), аморфный бор марки «А» (10%), микropорошок карбонильного железа (10%).

Приготовление шихты проводилось с обеспечением сохранения нанодисперсности исходных порошков и тщательности их перемешивания путем диспергирования в ультразвуковой ванне и перемешивания в микроаттриторе на базе высокоскоростного станка "Bort ВТМ-13".

Образцы спекались методом термобарической обработки на прессовой установке DO137A [2]. Метод обеспечивает быстрое уплотнение образцов до плотности, близкой к теоретической, с более высоким пределом прочности, повышенной твердостью, более точными размерами.

Для установления оптимальных технологических вариантов образцы спекались при постоянном давлении $P = 4 \text{ ГПа}$, в температурных пределах 1100–1500 °С и времени спекания 30–140 с.

Результаты эксперимента. Легирование 10% бора нанокompозита $C_{эфе} + 10\%Fe$ (рис. 1, а) привело к существенным положительным изменениям микроструктуры, кристалличности и свойств композита с бором (рис. 1, б).

¹ Получены на оборудовании ООО «ФизТехПрибор» на базе Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

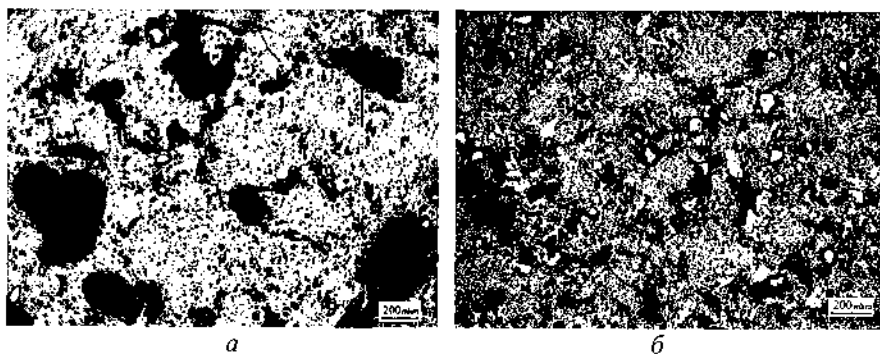


Рис. 1. Микроструктура образцов композитов состава $C_{эфс}-10\%Fe$ (а), $C_{эфс}-10\%B-10\%Fe$ (б) (x50)

Исследованием установлен ряд характерных особенностей и отличительных свойств в образцах полученного нанокompозита $C_{эфс}-10\%B-10\%Fe$:

- структура образцов с бором получила ярко выраженный гетерофазный характер (рис. 1, б) с высокой микротвердостью и аморфно-нанокристалличностью составляющих ее фаз;

- каркас образцов образует высокотвердая аморфизированная углеродная, микролегированная бором и железом связующая "фаза-основа" – матрица (рис. 2), заполненная упрочняющими ее наночастицами карбидов и боридов Fe и карбоборидов, микротвердость матрицы с бором возросла в ~2–4 раза – до $HV_{300} = 29-89$ ГПа;

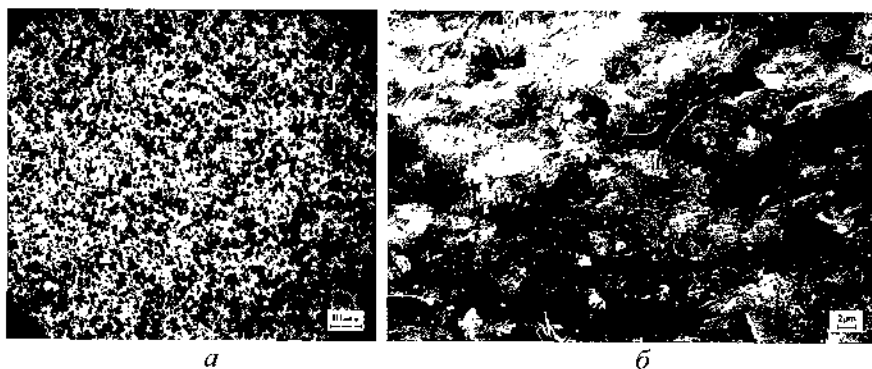


Рис. 2. Микроструктура связующей "фазы-основы" композита на основе $C_{эфс}-10\%B-10\%Fe$; а – x1000; б – x5000

– связующая "фаза-основа" отличается особым сопротивлением вдавливанию алмазным индентором: чаще всего вместо обычных четырехугольных отпечатков – \diamond , получаются микронизображения тонко очерченных крестов +; трещины отсутствуют (рис. 3); вид отпечатков и отсутствие радиальных трещин в согласии с [3] указывает на высокую трещиностойкость и упругость полученных образцов углерод–бор–железного композита.

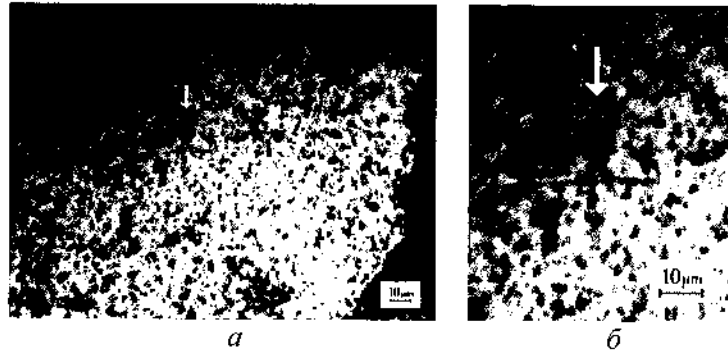


Рис. 3. Микроструктура фазы-основы с отпечатком индентора (по стр.), $HV_{300} = 89,13$ ГПа

Композит упрочняют распределенные в матрице два типа частиц: супертвердые и твердые частицы "нового карбида железа":

– все образцы композита с добавкой 10% бора содержат большое количество супертвердых частиц, имеющих дисперсный "глобулярный" рельеф поверхности (рис. 4), микротвердость супертвердых частиц – $HV_{300} = 48,8–93,7$ ГПа, многие частицы имеют – HV_{300} до и >100 ГПа;

– твердые частицы "нового карбида железа" размером от наночастиц до 100–200 мкм и более (рис. 1, б), сформировавшиеся из исходного порошка карбонильного Fe, имеют сложное структурное (рис. 5) и микрохимическое (рис. 6) строение;

– аморфизированный углеродный и переходный диффузионный Fe-C-B слои образуют супертвердую оболочку карбида, основа которого заполнена нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов (рис. 5, 6).

Микрохимический состав частиц карбида железа с распределенными в нем дискретно элементами (рис. 6, з) в среднем на уровне ~80% Fe, ~10% C и ~10% B.

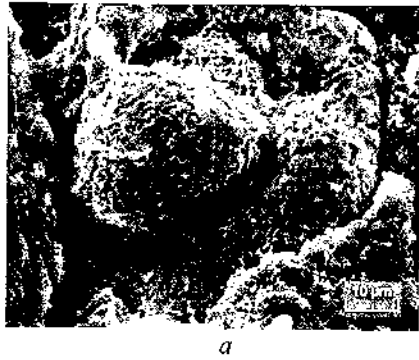
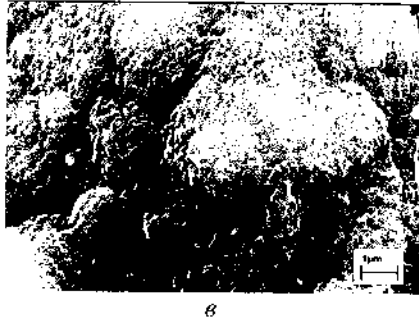
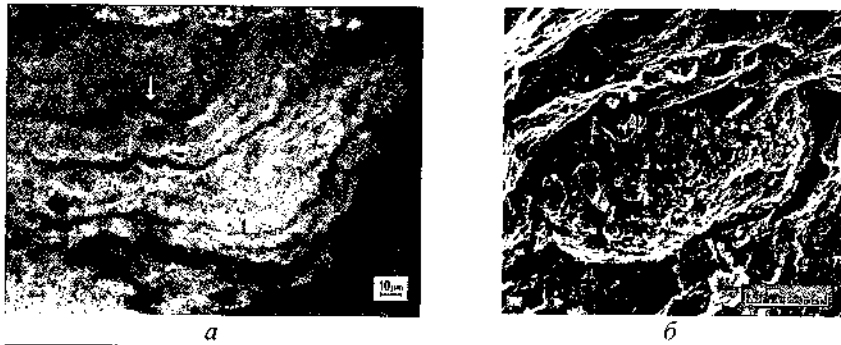


Рис. 4. Микроструктура (а) и топограммы поверхности (б, в) супертвердых частиц в образцах на основе ЭфсВFe: а – микрошлиф, $HV_{500} \Rightarrow 100$ ГПа, отпечаток индентора (по стр.); б, в – изломы по супертвердым частицам с "глобулярным" рельефом; а – $T_{ср} = 1200$ °С, $\tau_{ср} = 120$ с; б, в – $T_{ср} = 1500$ °С, $\tau_{ср} = 30$ с

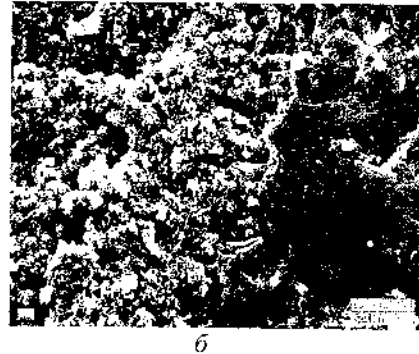


Рис. 5. Топограмма излома по частице карбида Fe (а) с включениями Fe-B наночастиц и аморфизированным углеродным (99,58% C) слоем на поверхности карбида (б) в образце композита $C_{Эфс}B-Fe$

Микротвердость частиц "нового карбида Fe" для карбида Fe очень высокая – HV_{100} от 11,6 до 15,8 ГПа, что почти вдвое выше, чем у обычного карбида железа и близка к твердости карбида вольфрама.

Фазовым анализом в образцах идентифицированы карбид бора – B_4C до 2,1%, карбиды железа – FeC , Fe_2C , Fe_3C , бориды $Fe - FeB_{49}$, $Fe_{2.12}B_{13.36}$, карбоборид $Fe - Fe_{23}CB_6$ в количествах до 3%.

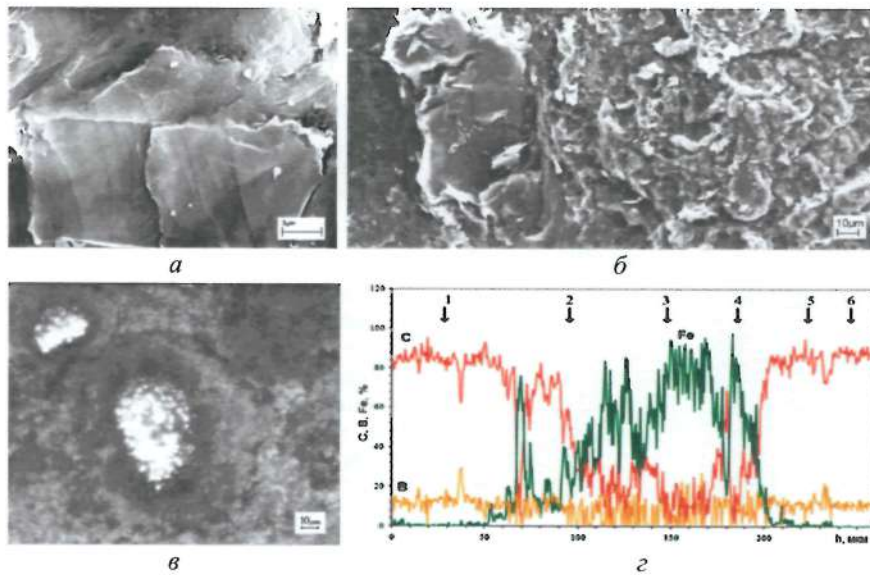


Рис. 6. Микростроение и микрохимический состав частицы "нового карбида Fe": *a*, *б* – Scan, *в* – CM^2 , *г* – EDS; *a* – аморфизированный углеродный (99,58% C) слой на поверхности карбида; *б* – сечение частицы через матрицу, аморфизированный углеродный слой, диффузионный, переходный Fe-C-B слой, основа собственно карбида, заполненная нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов; *в* – вид переходного слоя, состоящего из игольчатых Fe-C-B частиц; *г* – график распределения C, B, Fe по линии на участке образца с частицей карбида Fe, имеющей по краям аморфизированный углеродный с B и Fe слой (по стр. 1, 5), следующий за ним – переходный Fe-C-B слой (по стр. 2, 4), далее идет основа частицы карбида Fe, содержащая в Fe основе карбида включения дисперсных частиц (по стр. 3), стр. 6 указан C-B участок "фазы-основы", в которой располагается эта частица карбида Fe

Рентгено-дифрактометрический спектр всех образцов композита с бором существенно отличается наличием на малых углах в интервале углов $2\theta = 10-20^\circ$ самого широкого аморфного "гало", отсутствующего в спектрах образцов без бора, что свидетельствует о еще большей аморфизации матрицы образцов с бором (рис. 7).

² CM – световой микроскоп

Профили спектров образцов с бором $C_{ЭФс}-B-Fe-27\dots-34$ практически полностью совпадают по уширенной линии углерода – пику C_{002} с образцами без бора серии $C_{ЭФс}-10\%Fe$, а вот "гало" в интервале углов $2\theta = 7-20^\circ$ (рис. 8 по стр. 1) отсутствует в образцах серии $C_{ЭФс}-10\%Fe$.

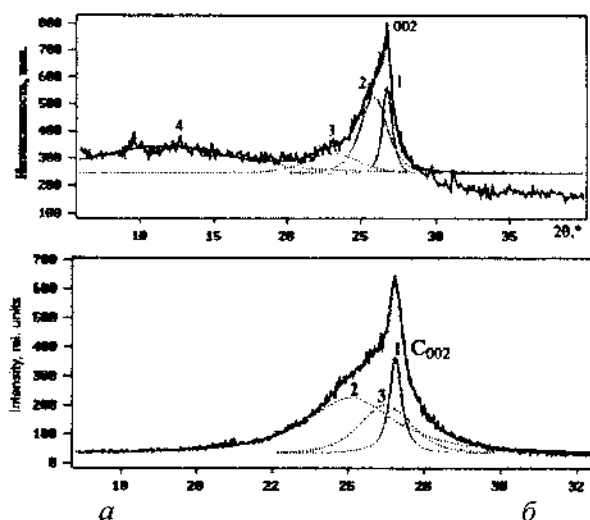


Рис. 7. Дифрактограммы с разложением профиля на синглеты для образцов нанокompозитов на основе: *a* – $C_{ЭФс}-10\%B-10\%Fe$, синглеты 1, 2, 3, 4; *б* – $C_{ЭФс}-10\%Fe$, синглеты 1, 2, 3; синглеты 2, 3 – аморфные "гало", самый широкий синглет 4 свидетельствует о глубокой аморфизации образца с $T_{сн} = 1250^\circ C$, $\tau_{сн} = 60$ с

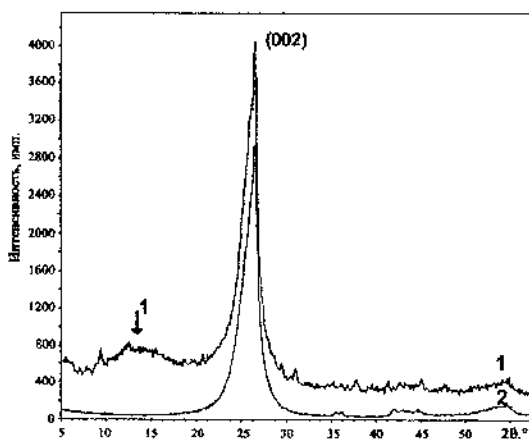


Рис. 8. Сравнительное изображение дифрактограмм образцов: 1 – $C_{ЭФс}-10B-10Fe-30$, 2 – $C_{ЭФс}-10Fe-18$ с совмещением по оси $Y = 0$

О повышении аморфности и нанокристалличности говорит размер кристаллитов матрицы, который уменьшился по сравнению с композитом без бора, и составляет 0,5–11,9 нм (аморфнонанокристаллическое состояние).

Заключение. В условиях интенсивной высокотемпературной пластической деформации в композите на основе экстрагированной фуллереновой сажи с добавкой Fe легированием 10% аморфного бора, как прогнозировалось, произведена нанореструктуризация.

В результате получен композит на основе С-В-Fe гетерофазного аморфно-наноструктурного строения с высокотвердой углеродной матрицей, заполненной упрочняющими нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов, и распределенными в матрице особо твердыми частицами углеродной фазы с аморфизированной поверхностью.

Нанореструктуризация привела к повышению микротвердости, трещиностойкости и упругости матрицы модифицированного бором С-Fe нанокompозита, т. е. к существенному увеличению вязкости разрушения – повышению конструкционной прочности композита, что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Литература

1. Урбанович В. С., Куис Д. В., Окатова Г. П., Свидуневич Н. А., Ойченко В. М., Баран Л. В. Влияние режимов термобарической обработки нанокристаллического углерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы. Материал конференции // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56, № 5. С. 31–35.
2. Урбанович В. С., Шкатуло Г. Г. Компьютеризованный комплекс для спекания нанокерамики при высоких давлениях // Порошковая металлургия. 2003. № 1/2. С. 21–27.
3. Черногорова О. П., Дроздова Е. И. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА
НА ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ**

**А. Е. Почтенный, В. Г. Лугин, А. В. Мисевич,
В. С. Волобуев, С. С. Шиканов**

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, pae@tut.by

Установлен механизм влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок оксида индия (In_2O_3). Показана применимость метода циклической термодесорбции для установления вида изобары адсорбции и определения положения примесных уровней.

В настоящее время тонкие пленки оксида индия широко применяются при разработке газовых сенсоров, гетерогенных катализаторов и солнечных батарей. Использование оксида индия In_2O_3 в качестве газочувствительного материала сдерживается недостаточным знанием механизма проводимости, в частности, роли в проводимости адсорбированного кислорода.

Целью данной работы является установление механизма влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок оксида индия и выяснения возможности использования полученных результатов для определения параметров исследованного материала.

Тонкие пленки In_2O_3 были получены с помощью термического окисления тонких пленок индия, сформированных методом магнетронного распыления на постоянном токе. Осаждение пленок индия проводили на вакуумном посту ВУП-5М в атмосфере аргона. Давление в процессе распыления составляло около 0,1–1 Па. В качестве катода использовался металлический индий с чистотой ЧДА. Напыление проводили при ускоряющем напряжении 0,5 кВ. Ток разряда составлял 0,15 А. Пленки индия осаждались на подложки из слюды.

После осаждения пленки индия окисляли в электрической муфельной печи в неизотермическом режиме, нагревая до температуры 500–600 °С в течение 40–60 мин и отжигали в изотермическом режиме

при температуре 500 и 600 °С в течение 60 мин. Технология получения оксидных пленок методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров.

Фазовая структура и морфология поверхности были исследованы методами дифракции электронов с помощью просвечивающего электронного микроскопа H-800 (Hitachi) и растрового электронного микроскопа S-806.

Анализ дифракционных картин электронов показывает, что в оксидных пленках в процессе окисления образуется поликристаллическая структура с кубической сингонией, причем параметры решетки соответствуют структуре именно In_2O_3 . Формирование оксидной пленки сопровождается уменьшением количества мелких частиц и увеличением содержания частиц большего размера, большая часть которых (~80%) находится в диапазоне 20–55 нм с максимумом в диапазоне 30–35 нм.

Рентгеновский фотоэлектронный спектр оксида индия характеризуется наличием двух спектральных линий с энергиями связи 444,4 и 452 эВ вследствие расщепления мультиплетов 3-го уровня. Химический сдвиг линии $3d_{5/2}$ в оксидной пленке по отношению к In^0 составляет 0,9 эВ, что может быть связано с состоянием In^{3+} .

Фотоэлектронные линии кислорода показаны на рис. 1. Пик кислорода имеет ярко выраженную асимметрию, что указывает на наличие перекрывающихся пиков, которые различаются по энергии, форме и интенсивности, с собственными энергиями 529,95 и 531,9 эВ. Фотоэлектронная линия с энергией 529,95 эВ имеет более высокую интенсивность и соответствует кислороду, входящему в состав решетки (справочные данные для энергии связи кислорода в составе In_2O_3 составляет 530 эВ, и колеблется от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая огибающая фотоэлектронных линий кислорода 1s в диапазоне 531–534,5 эВ связана с достаточно большим количеством форм кислорода и его соединений, адсорбированных на поверхности. Фотоэлектронной линии с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать как адсорбированный на поверхности кислород в различных формах, так и кислород, содержащийся в гидроксильных группах.

Данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что кислород в адсорбированной форме образует глубокие уровни в запрещенной зоне. Эти уровни могут влиять на проводи-

мость пленок посредством изменения подвижности носителей заряда и смещения уровня Ферми.

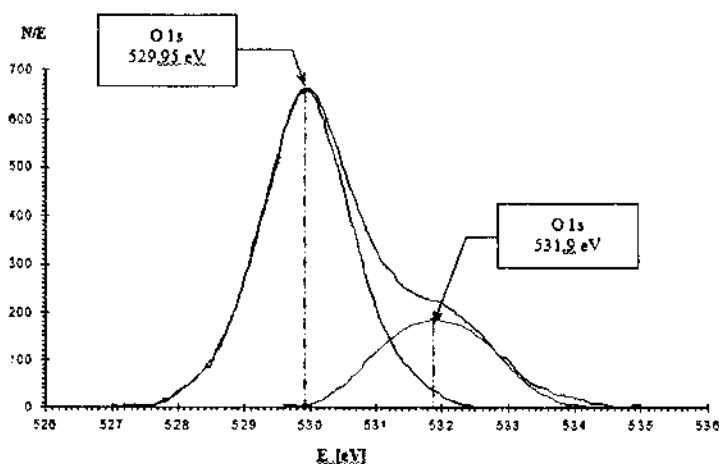


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр кислорода в оксиде индия

Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 170 °С измерялась в вакууме 10^{-2} Па методом циклической термодесорбции [1, 2].

Представленные на рис. 2 температурные зависимости проводимости G показывают, что по мере десорбции кислорода проводимость пленок оксида индия возрастает, а сами температурные зависимости подчиняются уравнению

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Рост предэкспоненциального множителя G_0 при десорбции кислорода (рис. 3) свидетельствует о том, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода увеличивает подвижность носителей заряда. Следовательно, адсорбированный кислород выполняет роль центров рассеяния.

С другой стороны, энергия активации проводимости пленок уменьшается при десорбции кислорода (рис. 4). Следовательно, уменьшение

концентрации адсорбированного кислорода смещает уровень Ферми ближе к дну зоны проводимости, что, вообще говоря, показывает, что уровни адсорбированного кислорода располагаются ниже середины запрещенной зоны.

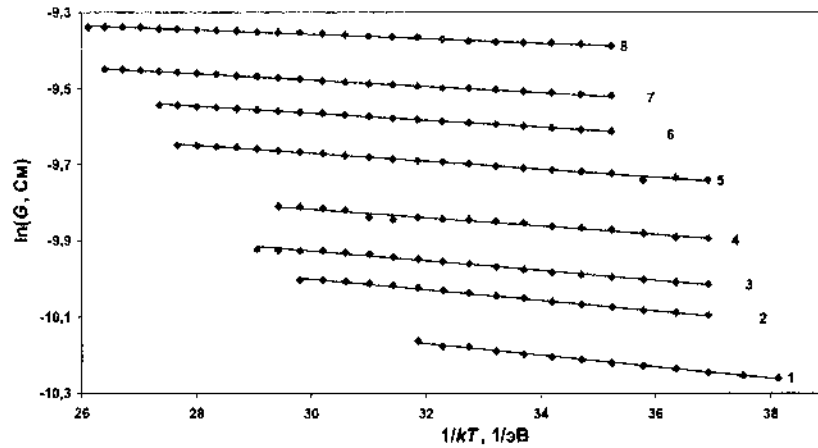


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости пленок In_2O_3 , измеренные в вакууме при охлаждении от температур 100 °C (1), 110 (2), 120 (3), 130 (4), 140 (5), 150 (6), 160 (7) и 170 (8)

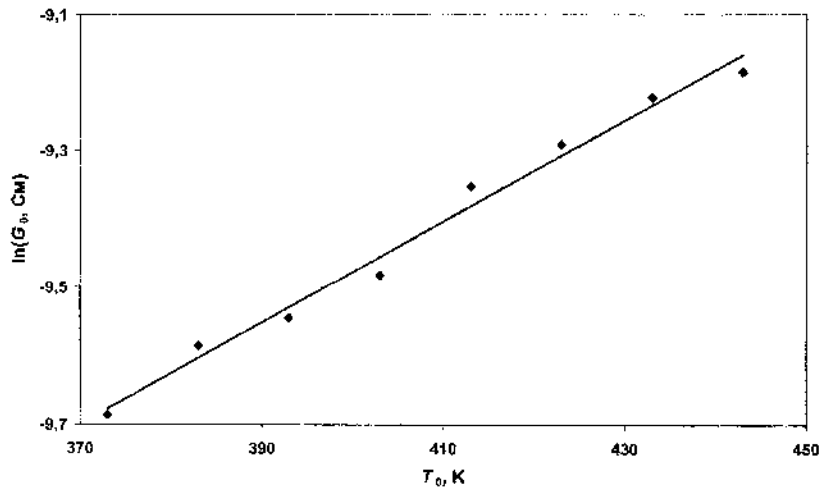


Рис. 3. Зависимость предэкспоненциального множителя пленок In_2O_3 от температуры начала охлаждения

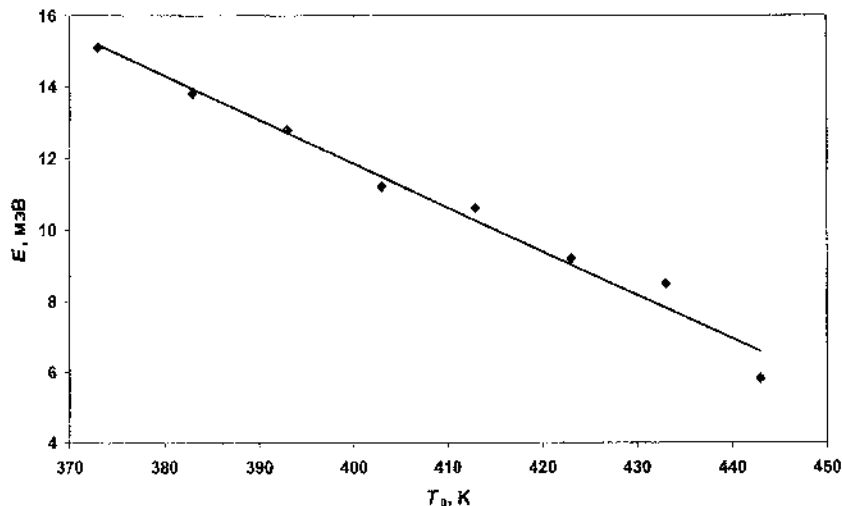


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости пленок In_2O_3 от температуры начала охлаждения

Таким образом, обнаруженный рост проводимости, связанный с уменьшением концентрации адсорбированного кислорода, обусловлен как тем, что адсорбированный кислород представляет собой центры рассеяния носителей заряда, и уменьшение его концентрации приводит к увеличению подвижности носителей заряда, так и тем, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода смещает уровень Ферми в пленках оксида индия, уменьшая тем самым энергию активации проводимости. Конкретный вид зависимости проводимости пленок оксида индия при комнатной температуре от температуры начала охлаждения приведен на рис. 5.

На основе сопоставления теоретического моделирования с экспериментальными данными получены зависимости концентрации адсорбированного кислорода от температуры (т. е. изобара адсорбции) и показано, что уровни адсорбированного кислорода располагаются в запрещенной зоне оксида индия, образуя энергетический зазор 0,31 эВ с дном зоны проводимости.

Полученные результаты могут использоваться для прогнозирования и оптимизации характеристик адсорбционно-резистивных газовых сенсоров, в частности, сенсоров кислорода, на основе тонких пленок оксида индия.

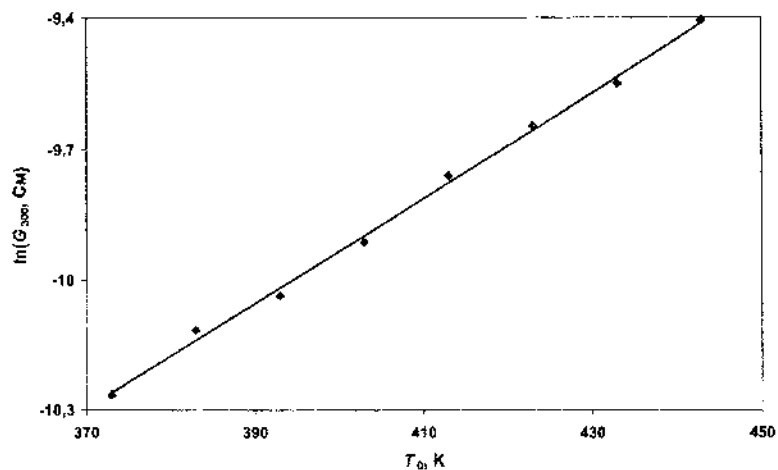


Рис. 5. Зависимость проводимости пленок In_2O_3 при комнатной температуре от температуры начала охлаждения

Работа выполнялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ16-196).

Литература

1. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.
2. Почтенный А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках. – Минск: БГТУ, 2016. – 171 с.

**ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА В ПРИСУТСТВИИ
АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА**А. Е. Почтенный¹, В. К. Долгий², А. В. Мисевич¹¹Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, pae@tut.by²Белорусский государственный агротехнический университет,
г. Минск,

Методом циклической термодесорбции исследованы электрофизические свойства наноструктурированных пленок безметалльного фталоцианина (H₂Pc). Идентифицирован прыжковый механизм проводимости и определены параметры электропереноса в указанных пленках.

Целью настоящей работы является исследование механизма и параметров проводимости пленок H₂Pc, перспективных для элементов органической электроники, а также выявление роли адсорбированного из атмосферы кислорода в процессах электропереноса в этих пленках.

Пленки безметалльного фталоцианина толщиной 200 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме 10⁻² Па порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. При этом были изготовлены две серии по пять образцов в каждой. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К проводились методом вольтметра-амперметра в вакууме при давлении 10⁻² Па с использованием метода циклической термодесорбции [1, 2]. При этом образец нагревался до некоторой температуры T₀, после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость проводимости G от абсолютной температуры T, имеющая вид

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный (туннельный) множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана. Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Затем образец последовательно нагревался до все более высоких температур T_0 , т. е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур T_0 позволило получить набор температурных зависимостей проводимости и, соответственно, набор значений G (при температуре 300 К), G_0 и E_a для различных концентраций адсорбированного кислорода в одном и том же образце.

Для пленок безметалльного фталоцианина использовались температуры начала охлаждения 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 и 75 °С.

Полный набор данных для всех десяти образцов и всех температур начала охлаждения представлен на рис. 1.

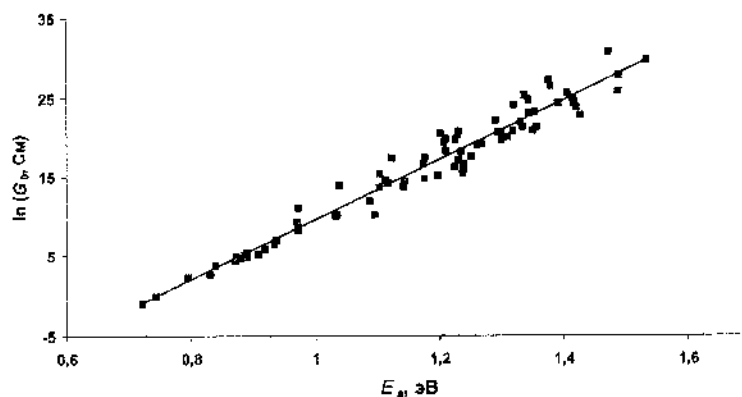


Рис. 1. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости для десяти образцов безметалльного фталоцианина

Приведенные на рисунке данные свидетельствуют о наличии в пленках безметалльного фталоцианина компенсационного эффекта, заключающегося в том, что увеличение энергии активации проводимости сопровождается увеличением предэкспоненциального (туннельного) множителя. Кроме того, полученные данные согласуются с правилом Мейера–Нелдела (с учетом погрешностей измерения), в соответствии с которым логарифм предэкспоненциального множителя линейно растет с ростом энергии активации проводимости.

К такому же выводу можно прийти на основании рис. 2, показывающего, как согласуются между собой данные для разных образцов. Разброс данных от образца к образцу объясняется при этом разной адсорбционной способностью разных образцов.

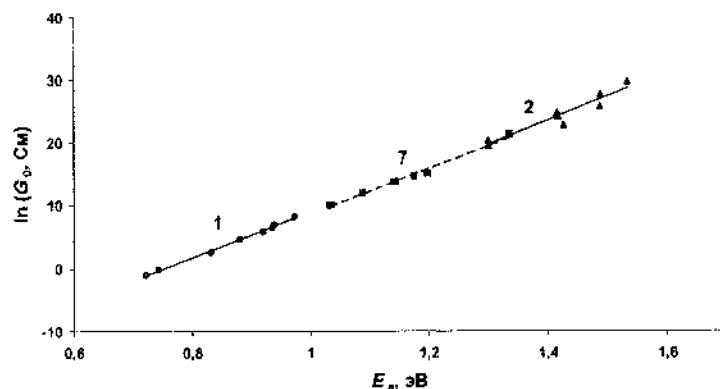


Рис.2. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости для трех образцов безметалльного фталоцианина

Однако ситуация выглядит несколько иначе, если данные упорядочить не по образцам, а по температуре (см. для примера рис. 3). Этот рисунок показывает, что линейные зависимости, связывающие между собой туннельный множитель и энергию активации проводимости, имеют разный наклон, уменьшающийся с ростом температуры.

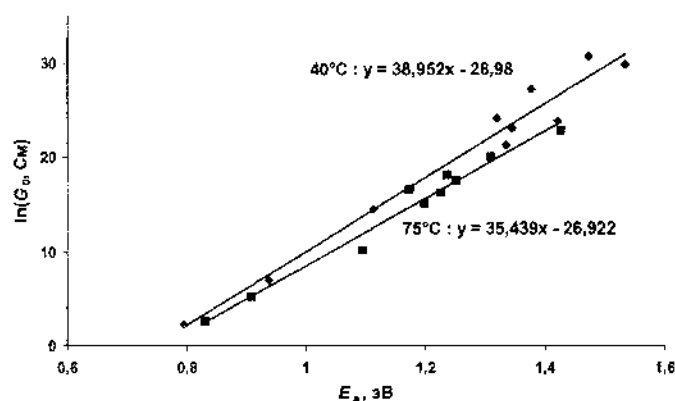


Рис. 3. Связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости при двух различных температурах

Для объяснения обнаруженного факта можно воспользоваться теоретической моделью двухуровневого прыжкового переноса, подробно описанной в [1, 2], учитывающей параллельный перенос по двум каналам – собственным центрам локализации фталоцианина и примесным центрам локализации, образуемым адсорбированным кислородом. При этом следует учесть, что, как известно [3], безметалльный фталоцианин очень слабо адсорбирует кислород. Расчеты по двухуровневой модели при малой концентрации примеси показывают, что при указанных условиях в выражении

$$\ln(G_0) = \ln G + \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

величины $\ln G_0$ и E_a уменьшаются с ростом концентрации примеси (т. е. соответственно увеличиваются при десорбции кислорода), а проводимость, которая при этом осуществляется одновременно по собственным и примесным состояниям, меняется очень слабо. Следовательно, такая компенсация изменений туннельного множителя и энергии активации проводимости приводит к тому, что $\ln G$ в формуле (2) практически является постоянной величиной.

В этом случае тангенс угла наклона линии связи между туннельным множителем и энергией активации проводимости должен быть равен $1/kT$. Иначе говоря, если построить график зависимости экспериментального значения указанного выше тангенса от $1/kT$, то должна получиться прямая линия, имеющая свой тангенс угла наклона, равный единице. Такая зависимость приведена на рис. 4 и имеет тангенс угла наклона 0,943, что, с учетом погрешностей измерений, действительно близко к предполагаемому единичному значению.

Таким образом, наличие компенсационного эффекта и выполнение правила Мейера–Нелдела в пленках безметалльного фталоцианина имеет простое, и даже в некотором смысле тривиальное объяснение. Теоретическое моделирование с использованием формул (1) и (2) позволяет сопоставить полученные для пленок безметалльного фталоцианина экспериментальные данные с результатами расчетов. Такое сопоставление с использованием значений радиуса локализации электронов в собственных состояниях $a_1 = 4,25 \cdot 10^{-10}$ м, радиуса локализации электронов в примесных состояниях $a_2 = 2,7 \cdot 10^{-10}$ м и концентрации центров локализации в материале без примесей $n = 1,69 \cdot 10^{27}$ м⁻³

приведено на рис. 5 и показывает хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных.

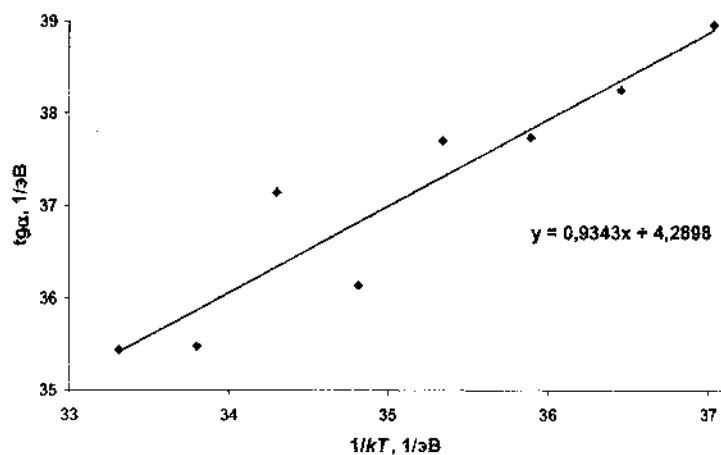


Рис. 4. Связь экспериментального и теоретического значения тангенса угла наклона зависимости (2)

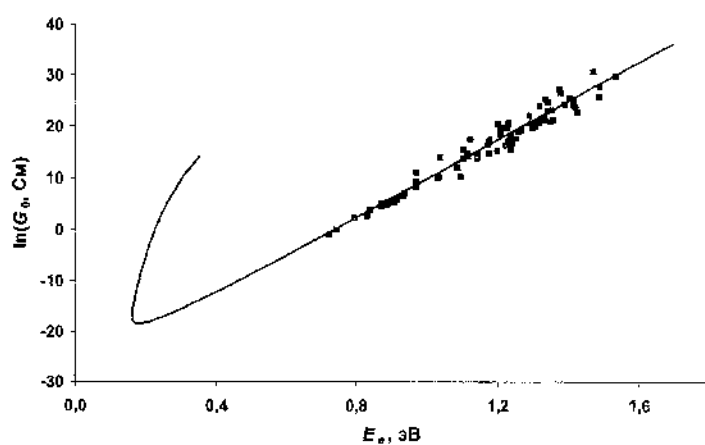


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) связь между туннельным множителем и энергией активации проводимости для пленок безметального фталоцианина

Работа выполнялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ16-196).

Литература

1. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.
2. Почтенный А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках. – Минск: БГТУ, 2016. – 171 с.
3. Contour J. P., Lenfant P., Vijn A. K. Gas-phase chemisorption and electroreduction of oxygen on phthalocyanines // J. of Catalysis. – 1973. – Vol. 29, No. 1. – P. 8–14.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ КОНЬЮГАТОВ ЦИСПЛАТИНА
И НАНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР**

**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, Э. М. Шпилевский⁵**

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
alex51@bk.ru, potkin@ifoch.bas-net.by

²ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материалу-
ведению», г. Минск, ansoldatov@yandex.by

³Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск
kilin@dragon.bas-net.by, apniz@ifanbel.bas-net.by

⁴Институт ядерных проблем, Белорусского государственного
университета, г. Минск, kuten@inp.bsu.by

⁵Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси
г. Минск, shpilevsky@itmo.by

Приводятся результаты моделирования методом DFT атомной и электронной структуры водорастворимых производных конъюгатов цисплатина и наноуглеродных структур, таких, как углеродные нанотрубки (УНТ) а также возможных механизмов биологической активности данных комплексов.

В эпоху активного развития современной нейроонкологии большое значение приобретает направленная доставка диагностических и лекарственных препаратов в опухоль. Целью работы является исследование возможности создания наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов (цисплатин).

Водорастворимые производные УНТ (ВПУНТ) представляют собой перспективный материал для использования в качестве средства доставки лекарственных препаратов [1]. Благодаря своему строению УНТ могут проникать через клеточную мембрану посредством эндоцитоза [2]. Если активная функциональная группа связана с УНТ эфирной связью, то благодаря наличию в клетках фермента эстеразы эта функциональная группа легко отделяется от УНТ. Кроме того, еще

одним преимуществом использования УНТ в лекарственных препаратах является очень низкая цитотоксичность [3]. Возможность эффективного использования конъюгатов цисплатина и нанотрубок описана в работе Фабро с соавторами [4]. Отмечается, что длина и диаметр УНТ могут играть ключевую роль при воздействии такого препарата на опухолевые клетки.

Необходимо также отметить способность таких структур поглощать ИК излучение, а также способность к равновесной реакции образования комплексов с биоактивной группой лекарственного препарата с целью естественного удаления использованного медикамента [5, 6].

В связи с этим, в данной работе изложены результаты изучения методами компьютерной квантовой химии структурных и электронных характеристик конъюгатов на основе ВПУНТ, а также возможных механизмов формирования соответствующих конъюгатов. В данной работе рассматривались конъюгаты цитотоксического препарата цисплатина (*cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]), который обозначим, как CisP и нанотрубок функционализированных карбоксильными группами. Рассматривался комплекс, состоящий из фрагмента УНТ (5,5) состоящего из 30 атомов С, содержащего по 20 COOH групп на каждом конце, который обозначим, как 20COOH /C₃₀/20COOH. Далее к одной из карбоксильных групп присоединялась молекула CisP с выделением молекулы воды, и формировался комплекс 20COOH/C₃₀/19COOH/HCisP (рис. 1).

Поскольку исследование биологической активности и возможная доставка ВПФ в экспериментах (*in vitro* и *in vivo*) имеет место в водном растворе, то при моделировании таких структур надо учитывать и наличие растворителя – воды.

В наших расчетах для учета растворителя использовался метод COSMO [7]. Данный метод реализован в пакете квантово-химических программ ORCA [8]. Расчеты проводились методом DFT (уровень теории DFT/B3LYP/SV/Lanl2DZ). Результаты расчета структурных параметров конъюгата без учета и с учетом растворителя приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, для комплекса без учета сольватации помимо ковалентной связи С-N, длина которой ~1.46Å, наблюдается формирование водородных связей атомов Н, принадлежащих CisP, с атомами кислорода, принадлежащими карбоксильным группам, длина которых соответственно ~1.768 и 1.893 Å. В то же время длина связи Pt-N, с атомом азота ковалентно связанным с атомом С карбоксильной группы ~2.28 Å.

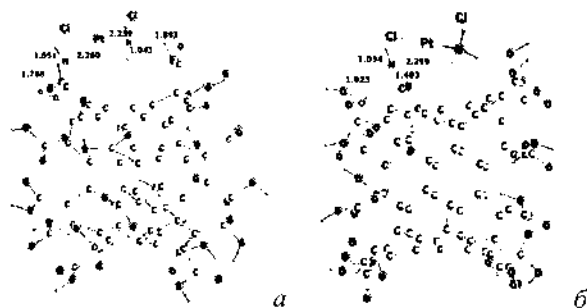


Рис. 1. Комплекс 20COOH /C₃₀/19COOH/HCisP после расчета методом DF: *a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды). Расстояния приведены в Å

В случае учета эффекта сольватации наблюдается разрыв одной из водородных связей, а вторая удлиняется от ~1.768 до 1.923 Å, в свою очередь длина связи Pt-N удлиняется до ~2.299 Å. Из результатов расчета структурных параметров можно сделать вывод, что в водном растворе связи Pt-N ослабевают, что может привести к отрыву остатка цисплатина от функционализированной УНТ.

Далее для изучаемых соединений были проведены расчеты электронной структуры. Проводилась оценка локализации верхней заполненной молекулярной орбиталью и нижней свободной молекулярной орбиталью (ВЗМО и НСМО соответственно).

На рис. 2 приведены результаты расчета электронной структуры комплекса 20COOH /C₃₀/19COOH/HCisPt в рамках метода DFT, без учета и с учетом сольватации. По оси OY приведены значения энергий МО в эВ. Стрелками отмечены заселенные электронами МО, направления стрелок обозначают соответствующую ориентацию спина.

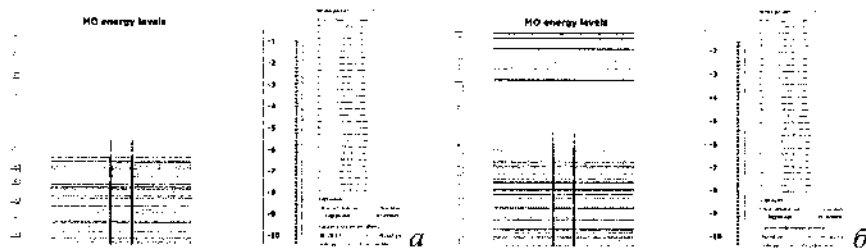


Рис. 2. Электронная структура комплекса 20COOH/C₃₀/19COOH/HCisPt после расчета методом DFT: *a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды)

Далее проводился расчет локализации ВЗМО и НСМО для соответствующих комплексов (рис. 3, 4).

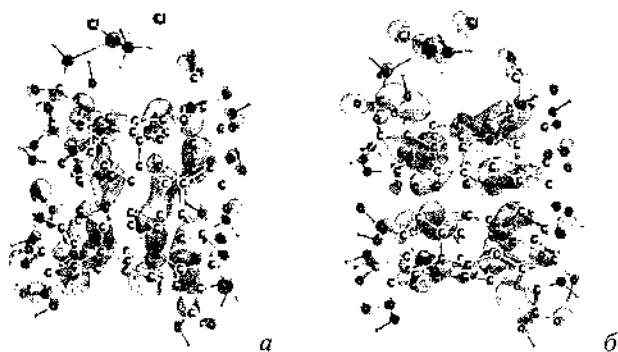


Рис. 3. Локализация комплекса 20COOH/C30/19COOH/HCisPt ВЗМО (а), НСМО (б) после расчета методом DFT в безводной среде

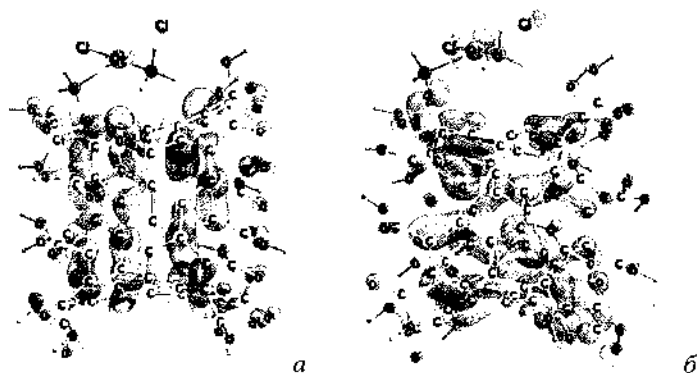


Рис. 4. Локализация комплекса 20COOH/C30/19COOH/HCisPt ВЗМО (а), НСМО (б) после расчета методом DFT с учетом растворителя (воды)

Анализ локализации МО, полученных после расчета электронной структуры показал, что в случае учета растворителя, возрастает вклад d-орбиталей атома Pt в формирование ВЗМО, которая является граничной орбиталью, и обуславливает реакционную способность комплекса. Данный факт можно рассматривать, как повышение вероятности прямого участия атомов Pt в реакциях обуславливающих биологическую активность данного конъюгата.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2020».

Литература

1. Bianco A., Kostarelos K., Prato M. Opportunities and Challenges of Carbon-based Nanomaterials for Cancer Therapy // *Expert Opin. Drug Delivery*. – 2008. – Vol. 5. – P. 331–342.
2. Kostarelos K., et al. Uptake of Functionalized Carbon Nanotubes is Independent of Functional Group and Cell Type // *Nature Nanotech.* – 2007. – Vol. 2. – P. 108–113.
3. Schipper M., et al. Toxicology Study of Single-Walled Carbon Nanotubes in a Small Sample of Mice // *Nature Nanotech.* – 2008. – Vol. 3. – P. 216–221.
4. Fabbro C1., et al. Targeting carbon nanotubes against cancer // *Chem Commun (Camb)*. – 2012. – Vol. 48. – P. 3911–3926.
5. Wang L., Zhang M., Zhang N., Shi J., Zhang H., Li M., Lu C., Zhang Z. Synergistic enhancement of cancer therapy using a combination of docetaxel and photothermal ablation induced by single-walled carbon nanotubes // *Int. J. Nanomedicine*. – 2011. – Vol. 6. – P. 2641–2652.
6. Li R., Wu R., Zhao L., Wu M., Yang L., Zou H. P-glycoprotein antibody functionalized carbon nanotube overcomes the multidrug resistance of human leukemia cells // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 1399–1408.
7. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1993. – Vol. 2. – P. 799–805.
8. Neese F. The ORCA program system // *Computational Molecular Science*. – 2012. – Vol. 2. – P. 73–78.

МОДИФИКАЦИЯ ГРАФЕНОМ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СИГНАЛА ГКР

Б. В. Ронищенко¹, А. В. Абакшонок², С. Н. Терехов³,
А. Ю. Панарин³

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
ranishenka@gmail.com

²Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск
nuga2007@tut.by

³Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск
terekhov@imaph.bas-net.by

Разработана методика формирования тонкопленочных графеновых покрытий на поверхности плазмонных структур. Показано, что нанесение наноструктурного окисленного графена на слой молекул analyта уменьшает флуктуации интенсивности в спектрах гигантского комбинационного рассеяния.

Метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности, даёт возможность получать детальную информацию о структуре исследуемых соединений при предельно низких концентрациях, что позволяет использовать его во многих аналитических приложениях, таких, например, как биомедицинская диагностика, детектирование и идентификация следовых количеств веществ, вплоть до регистрации одиночных молекул и клеток [1].

Важным условием практической реализации спектроскопии ГКР является наличие недорогих, воспроизводимых, высокочувствительных плазмонных материалов (ГКР-активных субстратов), состоящих из наноструктур благородных металлов. Разработке методик формирования массивов металлических нанообъектов с заданными параметрами (формой, размером, расстоянием между наночастицами, степенью упорядоченности) в настоящее время уделяется большое внимание [2].

Создание новых плазмонных материалов с улучшенными характеристиками, однако, не является единственным путем для расширения сфер применения спектроскопии ГКР. Одним из главных недостатков данного метода является низкая стабильность спектральной интенсивности, связанная с изменением свойств плазмонной структуры и деградацией анализита под воздействием интенсивного лазерного излучения.

Недавно нами было показано [3], что фотоиндуцированная деградация сигнала ГКР существенно уменьшается при помещении образца в вакуум. Это означает, что, существенную роль в данном процессе играет кислород воздуха. Одним из способов защиты образцов может быть применение тонкопленочных покрытий, которые ограничивают доступ кислорода к поверхности металлических наноструктур. В качестве такого покрытия мы предлагаем использовать графен и его производные.

Цель данной работы – разработка метода формирования защитных графеновых плёнок на поверхности плазмонных наноструктур для повышения стабильности сигнала ГКР.

Для синтеза наночастиц графена использовался синтетический графит производства фирмы Alfa Aesar с размером частиц 7–11 мкм. Приготовление наноструктурного окисленного графена (ОГ) осуществлялось в три этапа. На первом этапе проводилось формирование предокисленного графена в реакционной среде, содержащей синтетический графит (0.5 г), концентрированную серную кислоту H_2SO_4 (4 мл), оксид фосфора пентавалентный P_2O_5 (0.8 г) и пероксодисульфат натрия (0.8 г) при температуре 85–90 °С в течение 5 ч. Полученный предокисленный графен отмывали дистиллированной водой, после чего центрифугировали.

На втором этапе проводилось дальнейшее окисление графена. Для этого раствор, содержащий предокисленный графен (500 мг), концентрированную серную кислоту H_2SO_4 (20 мл), нитрат калия KNO_3 (0.75 г) и перманганат калия (2.5 г) постепенно нагревали до 70 °С, а затем выдерживали при данной температуре в течение 5 ч.

На третьем этапе окисленный графен выделяли из среды синтеза. Для этого тщательно перемешанную смесь 120 мл дистиллированной воды и 3–5 мл 30% раствора пероксида водорода выдерживали при комнатной температуре в течение 15 ч. При этом окисленный графен выпадал в осадок и затем отделялся от реакционной среды и диализо-

вался против дистиллированной воды. В результате было получено 20–25 мл раствора окисленного графена с концентрацией около 2 мг/мл. Методом динамического рассеивания света с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano SZ90 было установлено, что размер полученных частиц окисленного графена составлял примерно 130 нм.

Тонкие плазмонные пленки получали из наночастиц (НЧ) серебра со средним диаметром около 30 нм. Синтез НЧ осуществлялся в водном растворе, содержащем цитрат натрия и глюкозу, при ультразвуковой обработке. Формирование плазмонных покрытий на поверхности стекла осуществлялось методом капельного осаждения. Стеклоподложки были очищены в растворе «пираньи» (H_2SO_4 H_2O_2 7:4), после чего тщательно промыты в дистиллированной воде и прокалены при температуре 110–130 °С в течение 3 ч. На подложку площадью около 1 см² наносилось 200 мкл коллоидного раствора НЧ серебра и образец выдерживался несколько часов на воздухе при комнатной температуре для высыхания. В результате на поверхности стеклянной подложки формировалась тонкая и достаточно однородная плазмонная пленка.

Тонкие пленки на стеклянной поверхности, содержащие окисленный графен и наночастицы серебра в разных комбинациях, также были приготовлены методом капельного осаждения. На рис. 1 приведены нормированные на максимум спектры поглощения пленки окисленного графена (кривая 1), плазмонного покрытия (кривая 2), а также оксида графена на наноструктурированной пленке серебра (кривая 3), осажденные на поверхность стеклянной подложки. В спектре поглощения ОГ не имеется полос в видимой области.

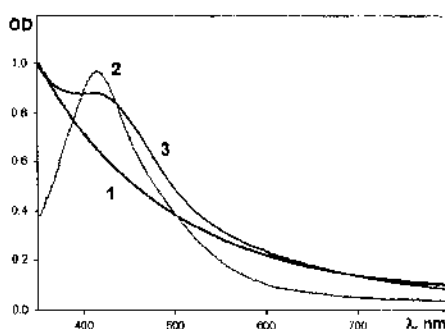


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – пленки ОГ; 2 – пленки Ag-НЧ; 3 – покрытия из ОГ на пленке Ag-НЧ на стеклянных подложках

В то же время для плазмонной пленки наблюдается достаточно узкая полоса поверхностного плазмонного резонанса с максимумом около 415 нм. Следует отметить, что спектр поглощения композитной структуры Ag-НЧ/ОГ представляет собой суперпозицию спектров отдельных компонентов. Таким образом, на поверхности плазмонной пленки формируется тонкопленочное графеновое покрытие, которое не взаимодействует с наночастицами серебра.

Для оптимизации условий нанесения оксида графена на поверхность плазмонных плёнок из НЧ серебра была приготовлена серия образцов. Осаждение ОГ на плазмонных структурах осуществлялось капельным методом из растворов с различной концентрацией ОГ: 2, 1, 0.4, 0.2 и 0.1 мг/мл.

На рис. 2 приведены фотографии полученных композитных образцов. Видно, что плёнки, полученные из растворов с низкой концентрацией ОГ (0.2 и 0.1 мг/мл), характеризуются достаточно хорошей однородностью. Увеличение же концентрации ОГ приводит к ухудшению однородности поверхности формируемых покрытий.

Для установления эффекта защитных покрытий на основе ОГ на стабильность сигнала ГКР были приготовлены композитные наноструктуры (рис. 3), отличающиеся расположением слоя ОГ относительно плазмонной плёнки и молекул аналита, в качестве которого использовался катионный порфирина CuTMpyP4, а также типом используемых подложек (стекло, пористый кремний – ПК):

- (I) ПК/Ag-НЧ/CuTMpyP4/ОГ;
- (II) ПК/Ag-НЧ/ОГ/CuTMpyP4;
- (III) Стекло/Ag-НЧ/CuTMpyP4/ОГ.

В качестве субстратов для нанесения плазмонных покрытий использовались стеклянные и полупроводниковые (на основе мезо- и макропористого кремния) подложки.

Было проведено сравнительное изучение эффективности и стабильности сигнала ГКР при использовании указанных выше типов композитных структур. Кроме того, были исследованы соответствующие композиты без графенового покрытия. Для всех плазмонных структур регистрировались спектры ГКР в течение 1 мин воздействия лазерного излучения на образец с регистрацией сигнала через каждые 5 с. Стабильность сигнала для различных композитов оценивалась по отношению интенсивности данной полосы в начальный и конечный момент измерений: $K = I_0/I_{60c}$.

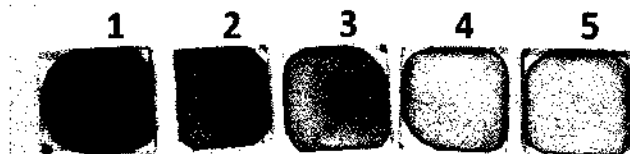


Рис. 2. Фотографии образцов композитных структур Ag-НЧ/аналит/ОГ, полученных из растворов ОГ с концентрацией: 1 – 2 мг/мл; 2 – 1; 3 – 0.4; 4 – 0.2; 5 – 0.1

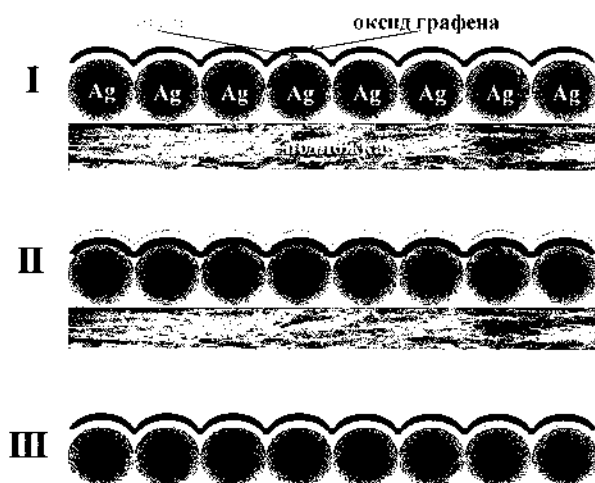


Рис. 3. Структура образцов: I – ПК/Ag-НЧ/CuTMруP4/ОГ; II – ПК/Ag-НЧ/ОГ/CuTMруP4; III – стекло/Ag-НЧ/CuTMруP4/ОГ

Для композитных структур ПК/Ag-НЧ/CuTMруP4, сформированных на основе мезо- и макропористого кремния без оксида графена коэффициент стабильности K составляет 4.3 и 3.0 соответственно. То есть, для стандартно используемых ГКР-активных субстратов на основе ПК интенсивность сигнала ГКР за время измерения уменьшается в среднем более чем в 3.5 раза.

Наличие графенового покрытия поверх слоя аналита (композит I) для образцов на основе мезо- и макропористого кремния приводит к улучшению коэффициент стабильности K до 3.1 и 2.3 соответственно. Это означает, что использование защитного слоя на основе ОГ повышает стабильность ГКР-активных субстратов относительно стандартных плазмонных структур в ~ 1.3 – 1.4 раза.

В то же время для композитов типа II на основе мезо- и макропористого кремния коэффициент стабильности составлял 4.2 и 2.8 соответственно, что достаточно близко по значению K для аналогичных плазмонных структур без слоя оксида графена. Таким образом, присутствие пленки ОГ не приводит к существенному изменению эффективности деградации спектров ГКР. Скорее всего, данный эффект связан с тем, что графеновое покрытие находится под слоем аналита и не защищает молекулы аналита от контакта с кислородом, содержащимся в окружающей среде.

В случае использования стеклянных подложек (композит типа III) нанесение оксида графена поверх слоя аналита сопровождалось значительным падением интенсивности полос в спектре ГКР CuTMРyP_4 , что значительно затрудняет (а зачастую делает невозможным) корректное определение значения коэффициента стабильности K . Выяснение причины данного эффекта требует дальнейших исследований.

Таким образом, нанесение покрытия из оксида графена поверх молекул аналита позволяет существенно повысить стабильность сигнала ГКР.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ Ф16СРБГ-002.

Литература

1. Aroca, R. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy / R. Aroca. Chichester: J. Wiley, 2006. – 260 p.
2. Fan, M. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry / M. Fan, G. F. S. Andrade, A. G. Brolo // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 693. – P. 7–25.
3. Panarin, A. Yu. Determination of Antimony by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy / A. Yu. Panarin [et al.] // *Applied Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 68. – P. 297–306.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ

Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар, А. А. Хмыль, Н. В. Дежкунов

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

Представлены результаты исследования состава, структуры и физико-механических свойств композиционных электрохимических никелевых покрытий. Показано изменение свойств нанокompозитов в зависимости от концентрации дисперсной фазы, параметров периодического тока, интенсивности ультразвука.

Одним из перспективных способов повышения физико-механических и коррозионных свойств функциональных гальванических покрытий с возможностью их регулирования в широком диапазоне является формирование не металлических, а наноструктурных композиционных покрытий или нанокompозитов, в которых хотя бы одна из фаз имеет средний размер структурных элементов менее 100 нм. Повышением уровня дисперсности упрочняющей фазы при формировании композиционных электрохимических покрытий (КЭП) можно достигнуть снижения пористости и шероховатости осадков, повышения равномерности распределения частиц, твердости и износостойкости покрытий за счет дисперсионного упрочнения, расширения технологических возможностей процесса электроосаждения вследствие повышенной стойкости к коагуляции и низкой седиментации наночастиц в электролите.

Электроосаждение КЭП на основе никеля проводили в сульфатных электролитах-суспензиях, модифицированных наноразмерными частицами карбонитрида титана, при воздействии ультразвука частотой 35 кГц и интенсивностью 0,12–1,5 Вт/см². Ультразвук использовался как для диспергирования и деагломерации частиц в гальванической ванне, так и для улучшения инкорпорации частиц в металлическую матрицу на постоянном и импульсном токе частотой 1–1000 Гц.

Установлено, что модификация сульфатных электролитов никелирования 1–10 г/л нанопорошка карбонитрида титана с размерами частиц 40–90 нм кубической структуры и содержанием углерода 6,32%, азота – 8,54% приводит к соосаждению частиц с никелем с образованием композиционных покрытий никель-TiCN с содержанием дисперсной фазы (ДФ) 0,01–3,7 мас.%. Обусловленная большой удельной поверхностью высокая адсорбционная способность наночастиц облегчает их внедрение в осадок и оказывает влияние на кинетику осаждения покрытий, их структуру и свойства. Содержание ДФ в осадке возрастает с увеличением концентрации в электролите и уменьшением плотности тока (рис. 1, а). Ультразвук также способствует внедрению частиц в электроосажденные покрытия (рис. 1, б).

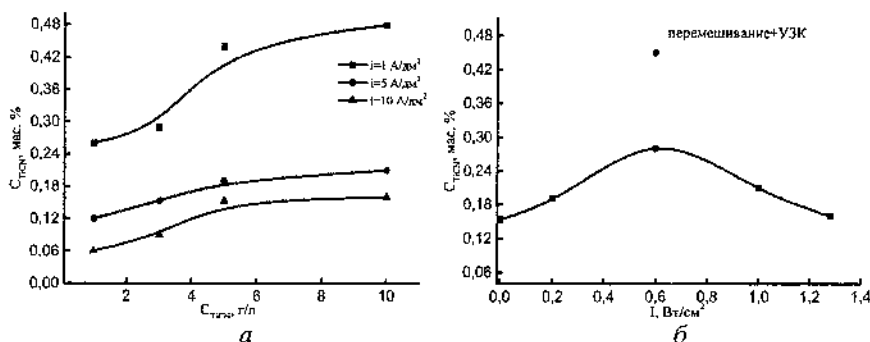


Рис. 1. Влияние концентрации дисперсной фазы в электролите (а) и интенсивности ультразвука (б) на состав композиционных никелевых покрытий

Установлено, что наибольшее количество наночастиц включается в осадок при одновременном воздействии на процесс осаждения ультразвука и механического перемешивания [1]. Осаждение КЭП на периодическом токе несколько снижает содержание дисперсной фазы в осадке, очевидно вследствие высоких мгновенных значений тока и удаления наночастиц с поверхности катода перемешиваемой суспензией в паузу тока или при обратном импульсе.

Введение в состав электролита никелирования наноразмерных частиц карбонитрида титана приводит к возникновению на поверхности осадков неравномерно распределенных достаточно крупных образований различного размера (рис. 2). Предварительное диспергирование суспензии в ультразвуковом поле способствует формированию

более мелкокристаллических, однородных по размеру зерна осадков со сглаженной поверхностью. С увеличением содержания TiCN в электролите наблюдается некоторое уменьшение размера зерна и формирование более развитого микрорельефа поверхности. Размеры зерна покрытий уменьшаются с увеличением плотности тока и концентрации дисперсной фазы.

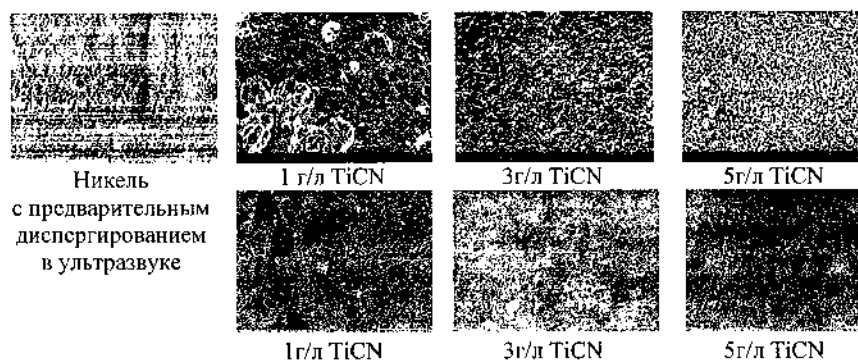


Рис. 2. Влияние состава электролита и предварительного диспергирования наночастиц в ультразвуке на структуру композиционных покрытий

Использование для осаждения импульсного тока позволяет получать более сглаженные осадки с изотропным развитым микрорельефом. Характер изменения структуры с ростом плотности тока сохраняется, но размеры зерен уменьшаются вследствие того, что во время действия импульсного тока, мгновенная плотность которого в несколько раз выше, чем постоянного, зарождается большое количество кристаллов, но их рост ограничивается длительностью импульса тока. Во время паузы происходит пассивирование возникших кристаллов. Это создает условия для образования зародышей в новом месте поверхности катода. Таким образом, формируется равномерная по величине зерна мелкокристаллическая структура покрытий (рис. 3).

С увеличением скважности импульсного тока до 3,3 зерно осадка по сравнению с постоянным током измельчается, наблюдается формирование более сглаженного микрорельефа, появление сросшихся блоков с мелкокристаллической субструктурой (рис. 3). Дальнейший рост скважности импульсов приводит к формированию более развитой поверхности. Повышение частоты импульсного тока способствует получению более мелкозернистых осадков со сглаженным микрорельефом.

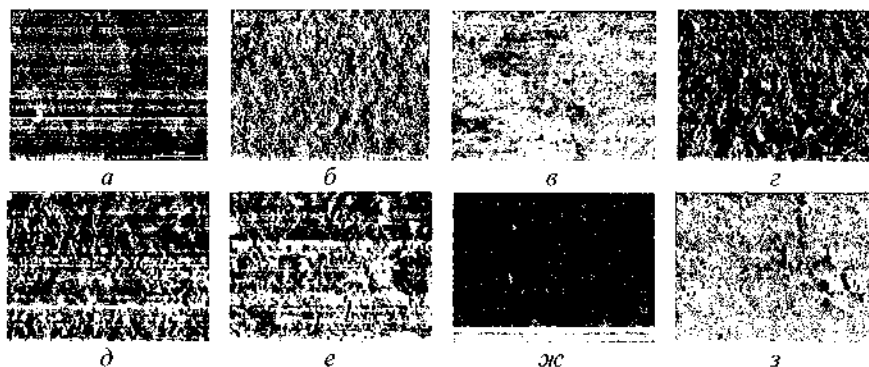


Рис. 3 Влияние скважности (q) и частоты (f) импульсного тока на структуру КЭП, 3 г/л TiCN, $i_{\text{ср}} = 5 \text{ A/дм}^2$: а - $q = 1,25$; $f = 10 \text{ Гц}$; б - 2 и 10; в - 3,3 и 1; г - 5 и 10; д - 7 и 10; е - 10 и 10; ж - 1,25 и 100; з - 2 и 100

Образование мелких выделений второй фазы в матрице основного металла при введении в электролит нанопорошка TiCN приводит к тому, что частицы, адсорбируясь по границам зерен, измельчают структуру КЭП, создают дополнительные препятствия для движения дислокаций и могут значительно повышать прочность материала. Исследования показали, что изменяя состав и структурные параметры, можно целенаправленно формировать свойства покрытий.

Исследовано влияние состава электролита, нестационарных режимов электролиза и ультразвука на физико-механические и функциональные свойства композиционных покрытий на основе никеля и наночастиц карбонитрида титана. Как показали проведенные исследования (рис. 4), с увеличением концентрации ДФ в электролите Уоттса от 1 до 10 г/л микротвердость КЭП возрастает от 2500 до 3500 МПа, а износостойкость – в 1,3–3 раза [2]. В условиях трения на воздухе без смазочного материала наблюдается снижение коэффициента трения с 0,5 (для никеля) до 0,18–0,28 для КЭП. Осаждение в ультразвуковом поле приводит к увеличению микротвердости нанокомпозитов на 13,5–35% в зависимости от интенсивности УЗК (рис. 4, а) и снижению величины объемного износа с $4,5$ до $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$.

Включение в никелевую матрицу частиц карбонитрида титана способствует формированию более плотных мелкокристаллических осадков с повышенной коррозионной стойкостью (рис. 5, а). Электроосаждение при воздействии ультразвука приводит к снижению тока коррозии (рис. 5, б), что обусловлено формированием мелкокристал-

лических однородных по размеру зерна осадков с равномерно распределенными по объему частицами, а также устранением питтинга и уменьшением наводороживания основы.

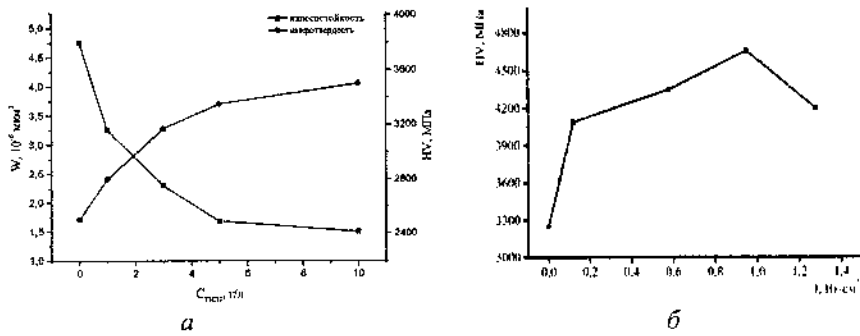


Рис. 4. Влияние состава электролита (а) и интенсивности ультразвука (б) на механические свойства композиционных никелевых покрытий, $C_{TiCN} = 5 \text{ г/л}$; $i = 5 \text{ А/дм}^2$

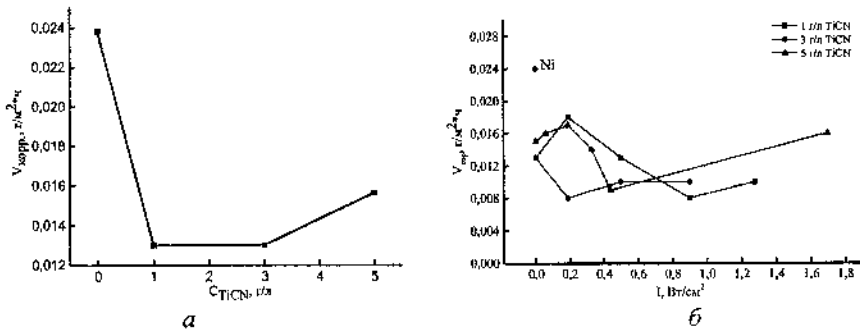


Рис. 5. Зависимость коррозионной стойкости КЭП от концентрации наночастиц в электролите (а) и интенсивности ультразвуковых колебаний (б), $i = 5 \text{ А/дм}^2$

Нестационарный электролиз, основанный на изменении электрического режима питания ванны во время электролиза, позволяет повысить физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных покрытий. Упрочнение вследствие формирования более дефектной структуры с малыми размерами блоков мозаики, большим количеством дислокаций, формирование практически беспористых осадков, отсутствие питтинга и посторонних примесей, уменьшение наводороживания материала основы способствует повышению проч-

ностных и защитных свойств гальванопокрытий. Осаждение на импульсном токе приводит к росту микротвердости КЭП никель-карбонитрид титана до 4000–6000 МПа. Наиболее твердые покрытия получены при частоте 10–50 Гц, увеличение частоты приводит к формированию осадков в более равновесных условиях, что сопровождается снижением микротвердости и повышением пластичности. Этот эффект прекращает сказываться при частоте более 500 Гц.

Варьируя параметры периодического тока, можно изменять величину объемного износа от 0,98 до $4,13 \cdot 10^{-6}$ мкм³ (таблица). Наиболее износостойкие КЭП получены при частоте 10 и 500–1000 Гц.

Влияние параметров импульсного тока на износостойкость КЭП, 3 г/л TiCN, $i_{cp} = 5$ А/дм²

Скважность	Частота, Гц	Объемный износ, $\times 10^{-6}$ мм ³	Скважность	Частота, Гц	Объемный износ, $\times 10^{-6}$ мм ³
2	1	2,95	2	10	1,5
2	10	1,5	3,33	10	1,52
2	50	2,27	5	10	0,98
2	100	4,13	10	10	1,4
2	500	1,3	1,25	50	3,4
2	1000	1,22	2	50	2,27
1,25	10	1,4	3,33	50	3,3

Коррозионная стойкость нанокompозитов возрастает с увеличением скважности импульсов до 5 при 3 г/л TiCN, $i_{cp} = 5$ А/дм² (рис. 6).

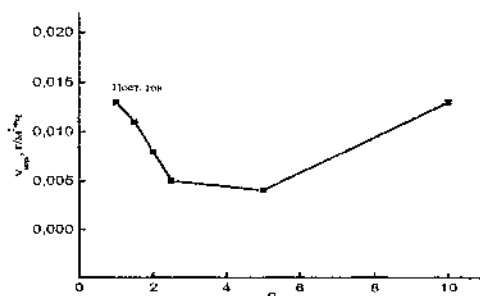


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии КЭП от скважности импульсов, $f = 10$ Гц

Проведенные исследования показали, что включение в никелевую матрицу наночастиц карбонитрида титана, электроосаждение на периодическом токе и при воздействии ультразвука позволяет формировать нанокomпозиционные покрытия с повышенными физико-механическими и коррозионными свойствами, которые могут быть использованы для антикоррозионной защиты деталей при работе в агрессивных средах и поверхностного упрочнения деталей.

Литература

1. Влияние дисперсной фазы и режима электролиза на формирование и свойства нанокomпозиционных никелевых покрытий / Л. К. Кушнер, А. А. Хмыль, И. И. Кузьмар, Н. В. Богуш, В. К. Василец // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 164–167.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АНТИМОНИДА ИНДИЯ В ПОРИСТЫЕ
МАТРИЦЫ АОО НА СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ
ОБРАЗУЕМЫХ НАНОПРОВОДОВ**

А. А. Лозовенко, А. А. Позняк, А. Н. Плиговка, Г. Г. Горюх

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

*Исследована микроструктура и состав нанопроводов из антимо-
нида индия, сформированных методом электрохимического осажде-
ния в пористые матрицы анодного оксида алюминия. Определены ус-
ловия синтеза равномерных массивов нанопроводов и установлены за-
висимости состава структур от электрических режимов формиро-
вания.*

Введение. Нанопровода полупроводниковых соединений A^3B^5 , среди которых благодаря уникальным электрофизическим свойствам особо выделяется антимолид индия, привлекают внимание разработчиков принципиально новых электронных приборов и устройств – квантовых генераторов, термоэлектрических преобразователей, нанохолодильников, фотоэлектрических ячеек [1–3] и др. При этом лучшие характеристики таких устройств достигаются при размерах нанопроводов менее 50–40 нм, при такой размерности начинают проявляться квантово-размерные эффекты [3]. Среди известных методов наиболее подходящим для создания таких структур является электрохимическое осаждение антимолида индия в нанопористые диэлектрические темплеты, в частности, матрицы из анодного оксида алюминия (АОО) [2]. В настоящее время уже опробованы методы формирования массивов нанопроводов из антимолида индия в модифицированных матрицах, и проведены экспериментальные исследования таких систем с точки зрения перспектив их использования при создании тепломеров [4]. Однако обнаружено, что свойства нанопроводов и их состав зависят от условий формирования, в том числе и от электрических режимов электрохимического осаждения. Целью настоящей работы является установление влияния электрических режимов процессов

электролитического осаждения антимонида индия на микроструктуру состава формируемых нанопроводов.

Экспериментальная часть. Экспериментальные образцы с массивами нанопроводов из антимонида индия были изготовлены методом электрохимического осаждения в темплейты из пористого АОА. Последовательность операций подготовки темплейтов показана на рис. 1. Пористые матрицы толщиной около 30 мкм и диаметром пор 50–60 нм были получены с помощью двухстадийного анодирования алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. Первую стадию анодирования проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в растворе 0,3 М/л щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при приложенных напряжениях 40 и 55 В (рис. 1, а). В качестве катода использовалась алюминиевая пластина, расположенная параллельно анодируемой фольге на расстоянии 10 см. Электролит интенсивно перемешивали магнитной мешалкой РН 2 (ИКА), а температуру электролита поддерживали равной 10 °С с помощью термостата. Первая стадия анодирования проводилась на глубину 5 мкм. Толщина сформированного слоя анодного оксида алюминия контролировалась кулонометрически. Далее слой АОА толщиной 5 мкм, образованный на первой стадии анодирования, селективно растворяли в селективном травителе, содержащем 1,12 М/л H_3PO_4 и 0,6 М/л CrO_3 при температуре 75 ± 1 °С в течение 25 мин (рис. 1, б). На второй стадии анодирования формировали матрицу толщиной 30 мкм (рис. 1, в). Далее на пористую поверхность заготовки методом магнетронного напыления наносили пленку золота толщиной 200 нм, которая будет служить катодом при электрохимическом осаждении нанопроводов антимонида индия (рис. 1, г). Далее, с обратной стороны последовательно селективно растворяли слой пористого АОА, оставшийся слой алюминия и слой барьерного оксида (рис. 1, д). Селективное растворение оставшегося слоя алюминия проводили в 0,01 М/л CuCl_2 и растворе 2 М/л HCl при 15 °С в течение 20 мин при интенсивном перемешивании. Барьерный оксидный слой удаляли в растворе 0,5 М/л ортофосфорной кислоты в течение 10 мин для матриц, анодированных при 40 В, и 15 мин для матриц, анодированных при 55 В, при температуре 50 °С и интенсивном перемешивании (рис. 1, е). Далее для увеличения пористости и обеспечения необходимого диаметра пор, проводили операцию очистки и расширения пор с помощью химического травления в растворе 2 М/л H_2SO_4 при температуре 50 °С в течение 10 мин (рис. 1, ж).

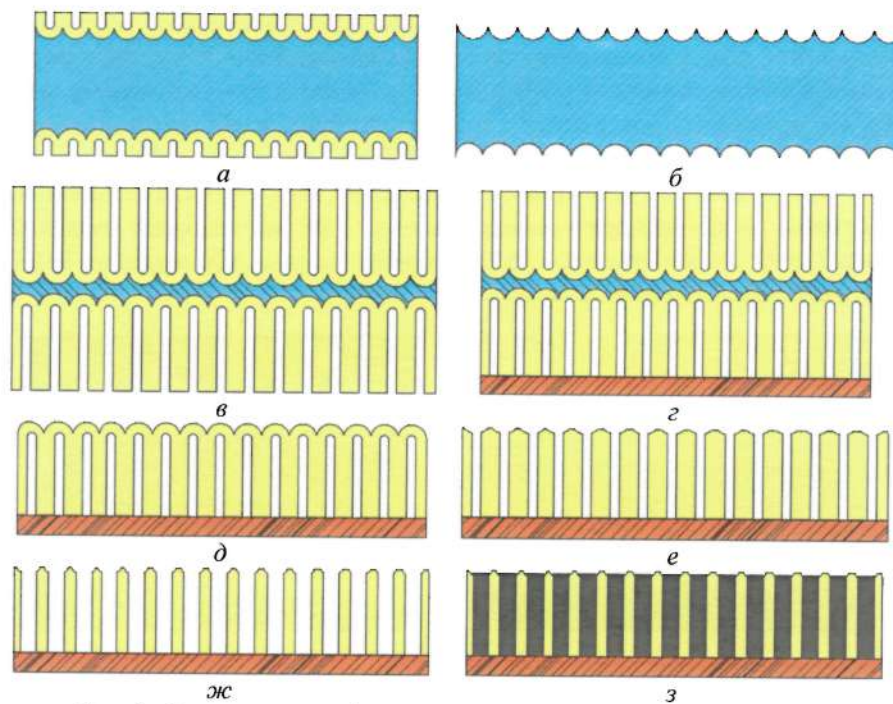


Рис. 1. Основные этапы формирования массивов нанопроводов InSb: (а) первая стадия анодирования алюминиевой фольги; (б) селективное растворение слоя жертвенного пористого оксида; (в) вторая стадия анодирования структурированной алюминиевой фольги; (з) магнетронное распыление слоя золота на пористую поверхность; (д) селективное растворение слоя пористого оксида алюминия и остаточного слоя алюминия; (е) растворение барьерного оксидного слоя; (ж) операция расширения пор; (з) электрохимическое осаждение антимонида индия

Электрохимическое осаждение InSb в подготовленную матрицу проводили из раствора, содержащего 0,1 М/л SbCl_3 , 0,15 М/л InCl_3 , 0,36 М/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и 0,17 М/л $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ на подслое золота, с предварительным смачиванием образцов в дистиллированной воде для откупоривания пор (рис. 1, з). Анодом служил угольный электрод. Серия образцов для определения элементного состава изготавливалась на пористых темплейтах, сформированных при напряжении анодирования 40 В (в дальнейшем Т40). Электрохимическое осаждение в данные темплейты проводилось в гальваностатическом режиме при плотностях тока 20, 25, 40 и 50 mA/cm^2 . Также массивы нанопроводов InSb

осаждали в гальваностатическом и потенциостатическом режиме в темплейты, сформированные при 55 В (в дальнейшем Т55) для определения влияния исходной матрицы на равномерность заполнения пор. Время осаждения составляло от 15 до 30 мин, а во время электроосаждения электролит постоянно перемешивали магнитной мешалкой.

Обсуждение результатов. На рис. 2 показаны СЭМ изображения массивов нанопроводов осажденных в Т40 на золотой подслое (рис. 2, *а, б*) и нанопроводов InSb сформированных в темплейте Т55 с золотым подслоем (рис. 2, *в, г*).

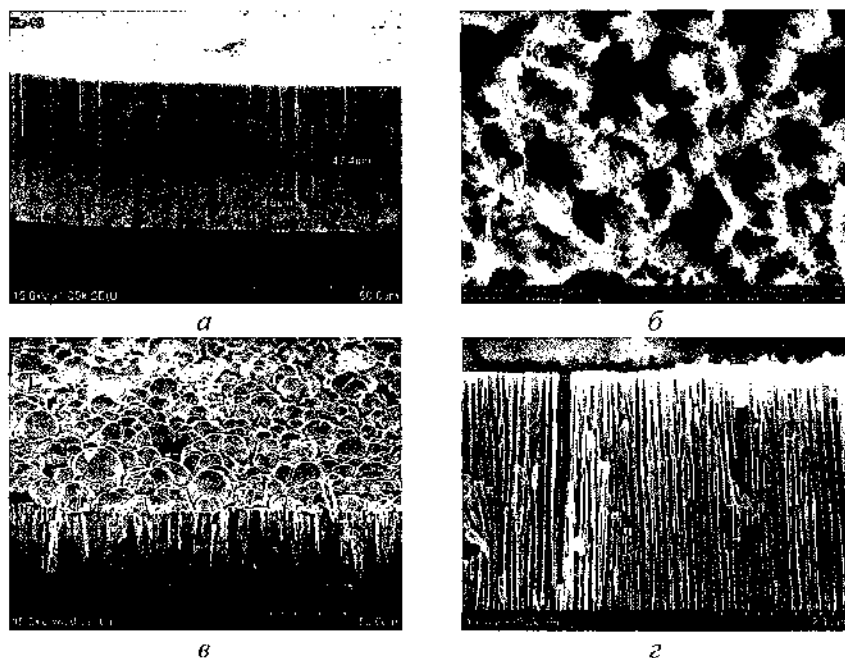


Рис. 2. СЭМ изображения сколов экспериментальных образцов с массивами нанопроводов InSb

SEM-изображения образцов с массивами нанопроводов InSb получали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-4800 f Hitachi. Перед SEM-анализом на поверхность образцов напыляли слой золота толщиной 5 нм. В темплейтах Т40 (рис. 2, *а*) нанопровода сформировались в каждой поре, что хорошо отражено на рис. 2, *б*, где матрица АОА была селективно удалена в

растворе КОН. В порах на сколе образцов Т55 нанопровода не наблюдаются, однако на поверхности расположены полусферы из антимонида индия. Данный результат можно объяснить с точки зрения модели электрохимического осаждения в пористый оксид алюминия с различной упорядоченностью [5]. В свою очередь упорядоченность пористого АОА в значительной степени зависит от электрохимических условий формирования темплейта. Анодирование алюминия при условии миграционного ограничения ионного тока, а именно при напряжениях до 45 В [6], позволяет получить темплейты с наименьшим количеством дефектов (отношение числа дефектов к количеству пор на единицу площади порядка 5%) и с гексагональной плотной упаковкой цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности. При анодировании в смешанном миграционно-диффузионном режиме в диапазоне напряжений анодирования 55–100 В количество дефектов на единицу площади возрастает до 35–40%, что ведет к образованию пор дендритной структуры. В результате, согласно модели [5], пора, имеющая ответвления, заполняется раньше пор без таковых, и на поверхности темплейта образуется полусфера из осажденного материала, которая препятствует попаданию электролита в поры, где осаждение материала больше не происходит. Таким образом, равномерность заполнения пористого оксида антимонидом индия зависит от условий формирования пористого темплейта из АОА.

Исследования элементного состава проводили на образцах с осажденными нанопроводами InSb в темплейты Т40. В результате исследований установлено, что при осаждении в гальваностатическом (ГСт) режиме при плотностях тока 20–30 мА/см² состав нанопроводов InSb наиболее близок к стехиометрическому. На рис. 3 показан рентгенодифракционный спектр образца с осажденным в поры алюмооксидной матрицы массивом нанопроводов с составом, близким к стехиометрическому, полученный с помощью установки ДРОН-3 М с использованием CuK_α излучения и графитового фильтра.

Антимонид индия в модификации типа сфалерита с постоянной решетки $a = 6,479 \text{ \AA}$ был идентифицирован с помощью базы данных International Centre for Diffraction Data 2002 г. (файл № 89–3667). Полученные результаты и интерпретация рентгенодифракционных максимумов также хорошо согласуются с данными работ [7–9]. При плотностях тока выше 35 мА/см² в осажденном материале преобладает индий, а при плотностях менее 20 мА/см² – сурьма. Данная зависи-

мость с высокой степенью точности описывается уравнением вида $y = ax + b$ (рис. 4). На линейный характер данной зависимости также указывают авторы [10], никак, впрочем, её не объясняя.

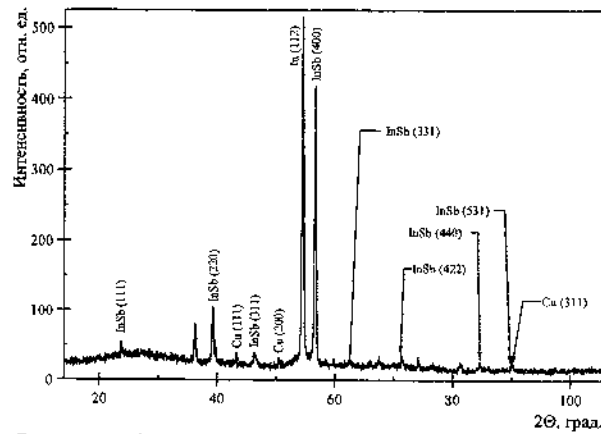


Рис. 3. Рентгенодифракционный спектр образца с осаждённым в поры аллюмооксидной матрицы массивом нанопроводов из антимоида индия с составом, близким к стехиометрическому

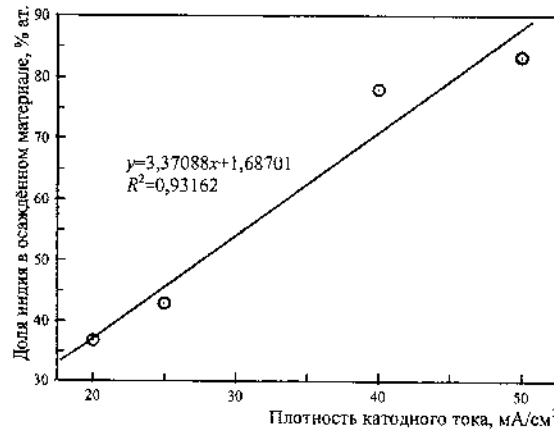


Рис. 4. Зависимость доли индия в образцах антимоида индия, созданных путём катодного осаждения

Увеличение плотности катодного тока аналогично смещению потенциала катода в отрицательную область – логично предположить, что изменение катодного потенциала также будет влиять на соотно-

шение сурьмы и индия в осаждаемом материале. Авторы [7] указывают на рост содержания индия в высокоупорядоченных массивах InSb, сформированных в потенциостатическом (ПСт) режиме при смещении потенциала в отрицательную область (в интервале минус 0,85–минус 1,5 относительно хлорсеребряного электрода), что с оговорками согласуется и с результатами исследования [8].

Определённые различия могут быть обусловлены особенностями состава электролитов, из которых производили осаждение нанопроводов. Во всех этих работах использовали электролиты на основе водных растворов хлоридов сурьмы и индия с добавлением лимонной кислоты, цитратов натрия или калия и соляной кислоты; молярные соотношения указанных компонентов от работы к работе при этом не совпадало. В то же время известно, что соотношение сурьмы и цитрат-иона существенно влияет на окислительно-восстановительный потенциал SbO^+ – иона [8]; а, следовательно, и на состав осаждаемого соединения при различных режимах его формирования.

Обращает на себя работа [7], в которой рассматривается электрохимическое осаждение антимионида индия из ионной жидкости, содержащей In (III) и Sb (III). По результатам описанных в ней исследований авторы, в частности, делают вывод о том, что увеличение содержания индия в осаждённом соединении происходит по мере того, как катодный потенциал становится более отрицательным и достигает предельного значения, которое зависит от отношения концентрации In (III) и Sb (III) в растворе, что полностью согласуется с аналогичными результатами работы [8]. Это свидетельствует в пользу того, что закономерности электрохимического осаждения антимионида индия из электролитов различной природы имеют достаточно общий характер, но конкретные режимы формирования требуют тщательного подбора применительно к составу электролита, морфологии матрицы АОА с целью оптимизации состава и свойств получаемого соединения.

Литература

1. Обухов, И. А. Матрицы нанопроводов из антимионида индия и их применения / И. А. Обухов, Г. Г. Горох, А. А. Лозовенко, Е. А. Смирнова // Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии. – 2016. – Т. 1, № 1. – С. 78–94.

2. Горох, Г. Г. Массивы нанопроводов из антимонида индия для перспективных термоэлектрических устройств / Г. Г. Горох, И. А. Обухов, А. А. Лозовенко // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2015. – № 1. – С. 3–12.
3. Обухов, И. Матрицы нанопроводов из антимонида индия и их применения для генерации СВЧ-излучения / И. Обухов, Г. Горох, А. Лозовенко, Е. Смирнова // *Наноиндустрия*. 2017. – № 6(77). – С. 96–108.
4. Gorokh, G. G. Thermoelectric battery based on bundles of Bi and Sb nanowires in anodic alumina matrices / G. G. Gorokh, A. A. Lozovenko, L. P. Bulat // *Semiconductors*. – 2017. – Vol. 51, No. 7. – P. 850–853.
5. Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching / Noyan A. A. [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 226. – P. 60–68.
6. Roslyakov, I. V. Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina / I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva, K. S. Napolskii // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 241. – P. 362–369.
7. Yang, M.-H. Electrodeposition of indium antimonide from the water-stable 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/tetrafluoroborate ionic liquid / M.-H. Yang, M.-C. Yang, I.-W. Sun // *J. of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150, Iss. 8. – P. C544–C548.
8. Fülöp, T. G. From electrodeposited InSb to photonic crystals and nanopatterned molecular templates / T. G. Fülöp // Submitted in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Case Western Reserve University. Cleveland, Ohio, USA. 2004. – 156 p.
9. Fabrication of highly ordered InSb nanowire arrays by electrodeposition in porous anodic alumina membranes / Zhang X. [et al.] // *J of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152, Iss. 10. – P. C664–C668.
10. Hnida, K. Template-assisted electrodeposition of indium–antimony nanowires – Comparison of electrochemical methods / K. Hnida, J. Mech, G. D. Sulka // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 287. – P. 252–256.

ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

О. Д. Макарова, М. Г. Сыскова

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

Изучено влияние модификации порошков поливинилацетатной дисперсии многослойными углеродными нанотрубками на их сорбционные свойства, степень влияния которых, как установлено экспериментально, определяется их концентрацией.

В последние годы как в отечественной науке, так и за рубежом все возрастающее количество исследований направлено на определение путей практического использования углеродных наноматериалов, обладающих уникальными сорбционными характеристиками и придающим необычные физико-химические свойства другим материалам [1]. В связи с этим постоянно растет интерес к изучению модификации различных полимерных материалов и композиций углеродными материалами с целью влияния ее на те или иные их свойства. Так, в работах [2, 3] сообщается о модификации углеродными нанотрубками некоторых полимерных материалов, которая приводит к изменению различных их физико-механических свойств. Благодаря своей развитой внешней и внутренней поверхности нанотрубки используются в качестве фильтров для очистки от различных органических примесей, при этом эффективность трубок по отношению к органическим молекулам, как утверждают авторы исследований [1], в десятки раз превосходит активность графитовых адсорбентов, которые являются на сегодняшний день самыми распространенными средствами очистки от малейших примесей. В работе [4] проводилась модификация углеродными многослойными нанотрубками (МУНТ) поливинилацетатной дисперсии (ПВАД), которая улучшает прочностные характеристики клеевых соединений на ее основе и водостойкость.

Поливинилацетатные дисперсии – это полимерные композиции с обширными областями применения в различных сферах благодаря

своим универсальным связующим и адгезионным свойствам, стойкости к старению, экологичности и т. д. Так, например, введение в цементные смеси поливинилацетатной дисперсии, в которую в свою очередь введен этилсиликат-32, приводит к образованию в них нанокремнезема – модификатора, позволяющего повысить прочность и снизить стоимость бетонов [5].

Актуальность исследований свойств порошка ПВАД также связана с использованием ее во все возрастающем в настоящее время производстве редиспергирующих полимерных порошков и создании прогрессивных сухих строительных смесей в качестве добавки пластифицирующего, ускоряющего и стабилизирующего действия.

В опубликованной ранее работе [6] с помощью тензиметрического метода были получены зависимости сорбционных свойств порошка ПВАД, модифицированного МУНТ и исходной от температуры в диапазоне 7–35 °С. Также было показано, что у ПВАД марки Д51С, содержащей 0,5 мас.% многослойных нанотрубок, масса адсорбируемых водяных паров с увеличением температуры снижается во всем диапазоне относительной влажности воздуха $\varphi = 9,2\text{--}100\%$ (рис. 1). Исследованиями показано, что МУНТ благодаря своей развитой внешней поверхности, а также наличию внутренних емкостей в трубках и между слоями многослойных нанотрубок способствует росту сорбционных свойств порошка ПВАД во всем исследованном диапазоне изменения относительной влажности воздуха в среднем на 5–15% (см. рис. 1, кривые 1 и 2).

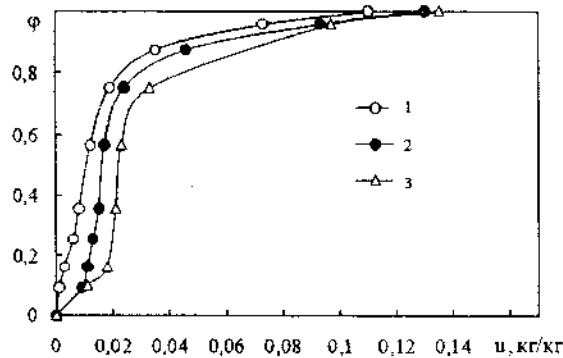


Рис. 1. Изотермы сорбции ПВАД: 1 – исходная при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – с 0,5 мас.% МУНТ при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – с 0,5 мас.% МУНТ при $t = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$

В продолжение предыдущей работы проводилась серия экспериментов по изучению влияния количественного содержания многослойных углеродных нанотрубок в модифицированной ПВАД на сорбцию ею водяных паров.

В качестве объекта исследования в данной работе также выбрана модифицированная многослойными нанотрубками ПВАД марки Д51С, представляющая собой сухой порошок, полученный методом распылительной сушки водного раствора поливинилацетата, стабилизированного защитным коллоидом – поливиниловым спиртом, с массовой долей сухого остатка равной 51% и медианным диаметром частиц равным 158,2 мкм. Наноматериал вводится перед распылительной сушкой в исходную жидкую дисперсию ПВА и перемешивается с водным раствором латекса в течение 15 мин воздействием ультразвука. Используемый УНМ представляет собой многослойные углеродные нанотрубки с достаточно узким распределением пор по размерам: в интервале 10–25 нм с количеством стенок 7–12, содержащих не более 5 мас.% нановключений катализатора (50% оксидов Fe и Co на Al_2O_3).

Технология получения МУНТ методом каталитического осаждения из газовой фазы в псевдооживленном слое и технология получения модифицированного порошка разработаны в ИТМО [4]. Сорбционные свойства модифицированной ПВАД исследуются как зависимости равновесного влагосодержания при постоянной температуре $t = 35\text{ }^\circ\text{C}$ в интервале относительной влажности воздуха $\varphi = 9,2\text{--}100\%$.

На рис. 2 представлены кривые сорбции (адсорбции) модифицированной ПВАД с различным содержанием многослойных углеродных нанотрубок при температуре $35\text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что на участке изотерм сорбции в интервале значений влагосодержания φ от 0,1 до 0,9% с увеличением модифицирующей добавки с 0,25 до 0,5 мас.% равновесное влагосодержание модифицированной дисперсии уменьшается. Так, значения влагосодержаний модифицированной дисперсии, к примеру, для значений $\varphi = 56,6\%$ при этом уменьшаются от 0,015 кг/кг до 0,05 кг/кг, т. е. почти в 3 раза. Сорбция паров воды ПВА – это поглощение пористым полярным полимерным сорбентом полярного сорбата воды. Как видно из рис. 2, изотермы сорбции ПВАД напоминают типичную S-образную форму. При изменении содержания нанотрубок от 0,5 до 0,25 мас.% изменяется и форма кривых изотерм сорбции от обращенной выпуклостью к оси относительной влажности воздуха φ , характерной для полимолекулярной адсорбции, к обращенной выпук-

лостью к оси влагосодержания, характерной для мономолекулярной адсорбции. Очевидно, это связано с различным механизмом заполнения парами воды поверхности углеродного наполнителя [7].

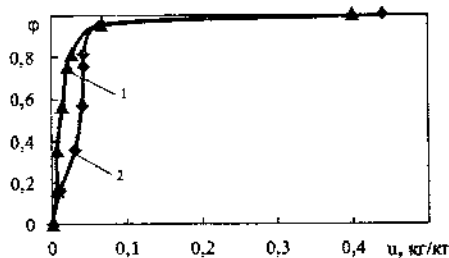


Рис. 2. Изотермы сорбции модифицированной ПВАД с различным содержанием УНМ: 1 – 0,5 мас.% УНМ, 2 – 0,25

В результате исследований экспериментально установлено, что степень и характер влияния добавок углеродных многослойных нанотрубок на сорбционную активность ПВАД определяется их концентрацией. Отмечено повышение предельной сорбции паров воды с добавками многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,25 мас.%.

Литература

1. Раков Э. Г. Современное состояние производства и применения углеродных нанотрубок // Сб. матер. III Междунар. науч.-практ. конф. нанотехнологического общества России. 5–7 октября 2011. С. 103–105.
2. Модификация поливинилацетатных клеев / А. А. Барташевич [и др.] // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Екатеринбург, 2011. С. 92–95.
3. Николайчик А. В., Становой П. Г., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А. Влияние углеродных наномодификаторов на свойства лакокрасочных материалов и покрытий // Веснік Віцебскага дзяржаўнага ун-та. Навукова-практычны часопіс. – 2008. – Т. 1, вып. 4. – С. 85–89.
4. Акулич А. В. Акулич П. В., Бородуля В. А. Модификация углеродным материалом поливинилацетатной дисперсии // Тепло- и массообмен – 2013: сб. науч. тр. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2014. – С. 86–90.
5. Войтович В. А. ННГАСУ. Нанонаука, нанотехнологии, строительные наноматериалы. www.interlibrary.narod.ru.

6. Акулич П. В., Макарова О. Д. Гигроскопические свойства модифицированной поливинилацетатной дисперсии и энергия связи влаги // Тепло- и массоперенос – 2015: сб. науч. тр. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. – С. 45–51.

7. Патент № 2490204 С1 RU, МПК: В82В 3/00. Способ получения композиций на основе углеродных нанотрубок и полиолефинов.

**ЧИСЛЕННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ
В РАМКАХ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО-
СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА**

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, Н. А. Липай

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, narkevich@belstu.by

Для изучения микро- и макроструктуры кристаллических наночастиц используется двухуровневый молекулярно-статистический подход к описанию структуры и характеристик неоднородных систем. Он базируется на одновременном использовании метода коррелятивных функций ББГКИ, метода условных распределений Л. А. Ротта и метода термодинамических функционалов плотности. Этот подход позволяет рассчитывать радиальные профили плотности с учетом пространственной релаксации узлов решетки на границе наночастиц и анизотропии в микрораспределении атомов или молекул в окрестности новых положений узлов деформированной кристаллической решетки наночастиц.

Введение. Для теоретического описания характеристик отдельных наночастиц и наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], позволяющий учесть неоднородное распределение средних чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i метода условных распределений Л. А. Ротта [2], форма и размеры которых изменяются вблизи границ наночастиц по отношению к их размерам в макроскопически однородных кристаллических системах. При этом используется F_{11} -приближение, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Поэтому количество микроячеек M превышает число частиц, так что некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате средние числа заполнения ячеек меньше единицы, а поле их

распределения по объему отражает макроскопическую неоднородность наночастицы.

В результате вычисления конфигурационного интеграла в первом F_{11} -приближении модифицированного за счет вакантных ячеек (узлов решетки) метода условных распределений получено приближенное статистическое выражение для функционала свободной энергии наночастицы с неоднородным распределением поля плотности $\rho_i = n_i / \omega_i$:

$$F(\{n_p\}, \{\omega_p\}) = \theta \sum_{i=1}^M \left(n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i) - \frac{n_i}{2} \ln(\omega_i Q_i) \right). \quad (1)$$

Здесь $\theta = kT$, Q_i – нормировочный множитель унарной функции.

Равновесные функции распределения атомов или молекул и равновесное поле чисел заполнения n_p объемов ω_p микроячеек находятся в результате решения соответствующих вариационных задач [3].

Использование усредненного потенциала Леннарда – Джонса в качестве аппроксимирующей формулы для потенциалов средних сил. В случае кристаллических наночастиц функции распределения молекул вблизи узлов имеют сильно выраженные максимумы, что позволяет функции \hat{F}_{11} заменить на вспомогательные функции \hat{F}_{11}^* с равномерным распределением внутри сфер с радиусами b_i , центры которых совпадают с узлами решетки. Параметры b_i подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения σ_i молекул от узлов были равными для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* [3]:

$$\sigma_i = \int_{\omega_i} r^2 \hat{F}_{11}(x, y, z) d\omega_i = \sqrt{3/5} b_i, \quad (2)$$

$$\hat{F}_{11}(\vec{q}_i) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}(\vec{\rho}_i) \right\}, \quad Q_i = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}(\vec{\rho}_i) \right\} d\omega_i. \quad (3)$$

Здесь $\beta = 1/\theta$, Φ_{ij} – потенциалы средних сил метода условных распределений, $\vec{\rho}_i$ – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_i по отношению к системе координат, начало которой совмещено с узлом ячейки ω_j , а $A_i = 1/Q_i$.

Вспомогательные функции \hat{F}_{11}^* позволяют аналитически усреднить по объему сферы b_i потенциал Леннарда – Джонса $\Phi(r)$ с парамет-

рами σ и ε , который используем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\varepsilon$, далее звездочки опускаем):

$$\varphi(\rho) = n_j \frac{\int_{V_b} \hat{O}(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_j \frac{I(r,b,d)|_{r_1}^2}{V(r,b,d)|_{r_1}^2}. \quad (4)$$

Здесь $E(r-d)$ – ступенчатая функция Хевисайда, учитывающая тот факт, что молекулы не могут находиться на расстояниях меньше, чем d (d – параметр обрезания, в расчетах он принимался равным 0,9).

Вычисляя в сферической системе интегралы в (4), получаем [3]:

$$\begin{aligned} \varphi^*(\rho, b, d) &= \frac{\varphi(\rho, b, d)}{n_j} = \\ &= \begin{cases} \frac{I(\rho+b, b, d) - I(\rho-b, b, d)}{4\pi b^3 / 3} & \text{при } \rho \geq b+d; \\ \frac{I(\rho+b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho+b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d-b < \rho < b+d; \\ \Phi(\rho+b) & \text{при } \rho \leq d-b. \end{cases} \quad (5) \end{aligned}$$

Эти выражения позволяют рассчитывать унарную функцию $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в соответствии с формулой (3) и решать интегральные уравнения (2) относительно параметра b_i , определяющего среднеквадратичное отклонение σ_i ($\sigma_i = \sqrt{3/5}b_i$) для атомов или молекул во всех микроячейках в объеме V наночастицы.

Результаты численного решения системы уравнений (2)–(5) для однородного кристалла с ГЦК решеткой. Система уравнений (2)–(5) решалась, как и ранее [3], методом итераций для макроскопического кристаллического образца с числами заполнения узлов $n = 0,999$, что соответствует концентрации вакантных узлов $c = 1 - n \approx 10^{-3}$ при безразмерной температуре $\theta = 0,4$ (температура тройной точки $\theta_{тр} = 0,7$) и параметре решетки $R = 1,12$.

При выполнении первой итерации ($i = 1$) задавалось пробное (начальное) значение параметра $b_1 = \sqrt{5/3}\sigma_1$, соответствующее сред-

неквадратичному отклонению $\sigma_1 = 0,223$ (первая строка табл. 1). С помощью формул (5) находились все потенциалы, определяющие унарную функцию распределения (3) и рассчитывалось новое значение среднеквадратичного отклонения σ_2 ($\sigma_2 = 0,166$). Далее выполнялись аналогичные расчеты для других итераций ($n = 2, 3, \dots, 7$). Параллельно рассчитывались координаты x, y, z центра унарной функции и ее нормировочный множитель Q для каждой итерации. Из табл. 1 видно, что уже после 5-й итерации все параметры функции распределения практически не изменяются, что указывает на хорошую сходимость итерационной процедуры решения интегрального уравнения (2).

Таблица 1

Значения отклонения σ , координат x, y, z центра тяжести унарной функции и ее нормировочного множителя Q при концентрации $n = 0,999$, температуре $\theta = 0,4$ и параметре решетки $R = 1,12$

Номер итерации	Отклонения σ	Координаты центра трехмерного поля плотности распределения молекулы внутри примитивной ячейки ГЦК решетки			Сомножитель Q
		x	y	z	
1	0,223	0	0	0	$7,931 \cdot 10^6$
2	0,166	$8,734 \cdot 10^{-10}$	$8,734 \cdot 10^{-10}$	0	$1,273 \cdot 10^7$
3	0,081	$1,151 \cdot 10^{-15}$	0	0	$4,127 \cdot 10^8$
4	0,059	0	0	0	$2,719 \cdot 10^{12}$
5	0,063	0	0	0	$8,506 \cdot 10^{12}$
6	0,063	0	0	0	$7,461 \cdot 10^{12}$
7	0,063	0	0	0	$7,585 \cdot 10^{12}$

На рис. 1 изображены профили сечения унарной функции, полученные для первой и последней итераций ($i = 1, 7$). Видно, что в результате выполнения 7 итераций исходный (нереалистичный) профиль унарной функции с двумя резкими пиками и одним пологим максимумом в центре примитивной ячейки, т. е. в узле ГЦК решетки превратился в хорошо сформированный профиль с одним острым пиком в узле решетки, что характерно для кристаллического состояния со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0,063$ при температуре $\theta = 0,4$ и параметре решетки $R = 1,12$.

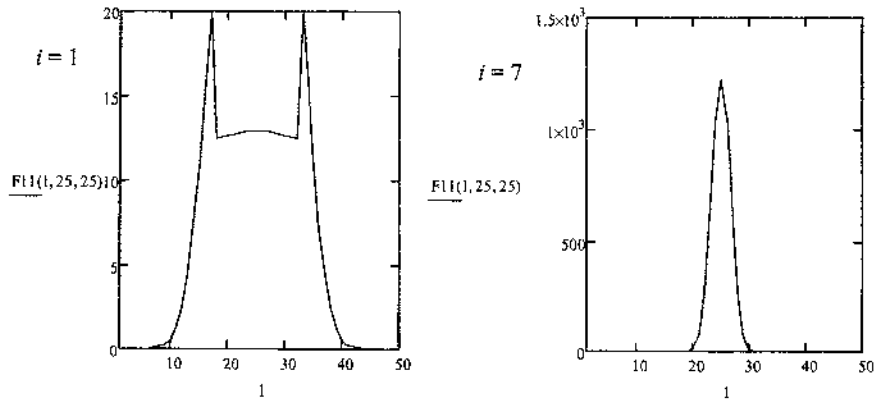


Рис. 1. Зависимость профиля унарной функции \hat{F}_{11} от номера i итерации

Результаты численного расчета параметров наночастицы с неоднородным заданным профилем чисел заполнения микрочеек. В соответствии с описанной в предыдущем пункте итерационной процедурой проведены расчеты для сферической наночастицы, содержащей 86 узлов, принадлежащих шести координационным сферам. Для заданного профиля чисел заполнения n_i (рис. 2) при температуре $\theta = 0,4$ и параметра решетки $R = 1,12$ выполнены расчеты параметров микроструктуры наночастицы, которые приведены в табл. 2 для последней итерации ($i = 8$).

Профили сечений унарных функций распределения молекул в центральной микрочаеке ($l = 0$) и микрочаеке, принадлежащей шестой координационной сфере ($l = 6$), которые получены после восьмой итерации, изображены на рис. 3. Соответствующая им зависимость среднеквадратичных отклонений σ_l от радиусов R_l сфер, представлена на рис. 2.

Таблица 2

Значения параметров функции \hat{F}_{11} наночастицы (8-я итерация)

Номер сферы l	Числа заполнения n_i	Отклонения σ_l	Сомножитель Q_l	Радиальные смещения Δr_l узлов
1	0,990	0,080	$4,261 \cdot 10^9$	0,015
3	0,990	0,253	$3,378 \cdot 10^4$	0,124
5	0,500	0,279	430,267	0,154
6	0,001	0,493	95,595	0,297

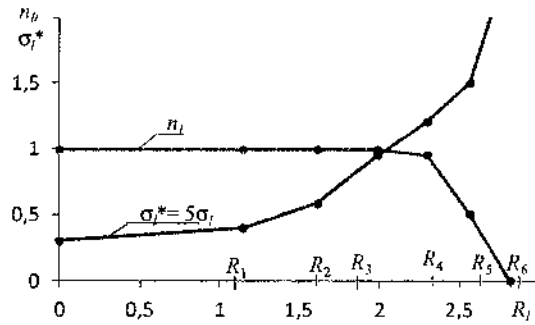


Рис. 2. Зависимости чисел заполнения n_l и отклонений σ_l^* от радиусов R_l

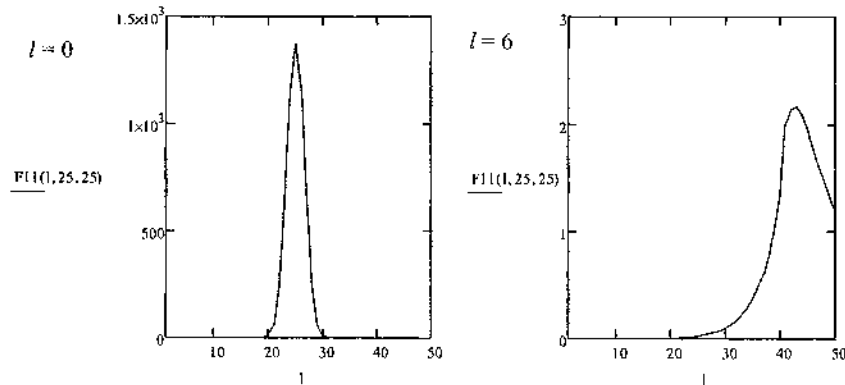


Рис. 3. Профили унарной функции \hat{F}_{l1} при $l=0$ и $l=6$ для наночастицы

Из рис. 3 видно, что совершенно симметричный профиль унарной функции в центральной ячейке ($l=0$) постепенно деформируется так, что максимумы функций сдвигаются вправо, что соответствует смещению узлов решетки наночастицы в радиальном направлении. При $l=6$ часть профиля унарной функции оказывается за пределами примитивной недеформированной ячейки.

Литература

1. Narkevich, I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory / I. I. Narkevich // Physica. – 1982. – Vol. 112 A. – P. 167–192.

2. Rott, L. A. Statistical Method of Conditional Distributions / L. A. Rott, V. S. Vikhrenko // Fortschr. Phys. – 1975. – Vol. 23, No. 3. – P. 133–164.

3. Бокун, Г. С. Статистическое описание свойств сферических углеродных наночастиц разных размеров / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова, 2016. – С. 378–384.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТИОНИТОВ

С. А. Филатов¹, Г. С. Ахремкова¹, О. С. Филатова¹,
Г. С. Кучинский¹, Е. В. Батырев¹, М. Н. Долгих¹,
Н. И. Савчина-Имбро¹, А. С. Чехольский²

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

²Институт биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск

Предложен способ синтеза нанопористых материалов (активированных углей – АУ) из отработанных ионообменных смол. Представлены результаты исследований структурных и физико-химических характеристик полученного материала, приведено сравнение адсорбционной емкости по некоторым органическим веществам синтезированного АУ с активированным углем АГ-2 промышленного производства.

Введение. Ионообменные синтетические смолы (иониты) широко используются в разных областях деятельности человека. Потребителями ионообменных смол являются ведущие отрасли народного хозяйства – атомная и тепловая энергетика, нефтяная и химическая промышленность, металлургия и гидрометаллургия, пищевая, медицинская и фармацевтическая промышленность, предприятия жилищно-коммунального комплекса и другие отрасли. В настоящее время наиболее широкое применение находят органические катиониты марки КУ-2-8 – разновидность ионообменной смолы. Возрастающие с каждым годом объемы потребления катионитов в мире и Беларуси в частности приводят к важному негативному эффекту – проблеме их утилизации после потери определенного уровня обменной способности. Значительное количество отработанных катионитов не перерабатывается, а вывозится на объекты захоронения промышленных отходов. В течение длительного времени они практически не поддаются биodeградации, что обуславливает экологическую нагрузку на окружающую среду [1–3].

Реальной альтернативой захоронению отработанных ионообменных смол КУ-2-8 (сополимера стирола с дивинилбензолом) может быть их использование в качестве вторичного сырьевого ресурса для синтеза адсорбционных материалов. Ароматическая структура, а также высокая массовая доля кислорода, способствуют получению активированных углей с развитой пористой структурой.

Целью настоящей работы является синтез нанопористых активированных углей из отработанного при водоподготовке катионита КУ-2-8 методом термохимической активации и исследование их функциональных характеристик для выявления перспектив использования АУ в качестве адсорбентов.

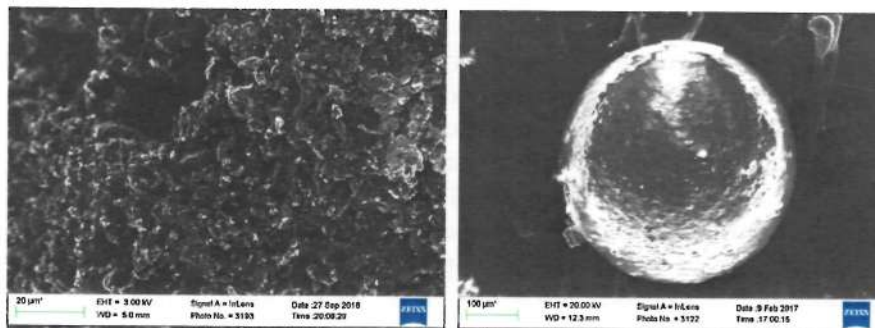
Материалы и методы исследования. Синтез активированных углей методом термохимической активации включал импрегнирование отработанного катионита КУ-2-8 водно-щелочным раствором гидроксида калия и нагрев до 800–820 °С с различной скоростью подъема температур в температурных режимах 20–120, 120–640 и 640–820 °С.

Получение активированных углей осуществляли в муфельной печи одностадийным способом, основанном на совмещении процессов карбонизации и активирования катионита в одном цикле при ограниченном доступе воздуха, в атмосфере газов, образующихся при пиролизе. После охлаждения материал отмывали от щелочи дистиллированной водой до нейтральной среды промывной воды и высушивали до постоянной массы при 105–110 °С.

Проведено комплексное исследование и характеристика синтезированного углеродного материала. Экспериментальные данные о свойствах АУ получены с помощью следующих методов и приборов: электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп Supra – 55wds (Carl Zeiss) с системой рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy 350) – микрофотографии и элементный анализ, анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020 – характеристики пористой структуры. Равновесную статическую адсорбционную емкость АУ и АГ-2 по парам летучих органических веществ и воды определяли эксикаторным методом [4], насыпную плотность – по методике, приведенной в [5].

Экспериментальные результаты. Превращение катионита в активированный уголь происходит под действием активирующего агента при высоких температурах. В процессе нагрева кислород и водород полностью или частично удаляются из углеродсодержащего материала,

при этом происходит одновременно карбонизация и активация. В процессе карбонизации и термохимической активации отработанного КУ-2-8 происходит образование губчатой структуры материала, включающей микропоры различных размеров. На поверхности пор наблюдается присутствие наноразмерных фаз оксидов или восстановленных (рисунок, *а*). Гранулы активированного угля, в основном, сохраняют первоначальную сферическую форму катионита (рисунок, *б*).



а

б

Микроструктура поверхности (*а*) и формы гранулы (*б*) синтезированного активированного угля, полученные с помощью электронного микроскопа

Элементный анализ (табл. 1) показывает увеличение атомного содержания углерода в активированном угле по сравнению с исходным катионитом в ~3 раза. Содержание кислорода в образцах после термохимической активации снижается в ~5 раз. Водород на данном приборе не определяется.

Таблица 1

Элементный состав катионита КУ-2-8 и активированного угля (в ат.%)

Элемент	O	C	Mg	Ca	S	Cl	Si	P	K
Катионит КУ-2-8	59,53	25,76	6,42	3,68	3,89	0,38	0,22	0,12	–
Активированный уголь	11,12	83,15	2,58	1,78	0,97	–	–	–	0,4

Химический состав минеральной части образцов представлен такими элементами, как магний, кальций, сера, хлор, кремний и фосфор. Последние три элемента в результате термохимической обработки катионита удаляются полностью, остальные частично. По данным элементного анализа образцы активированного угля содержат в своем составе калий, так как для импрегнирования катионита использовали водно-щелочной раствор КОН.

Оценка целесообразной области использования адсорбента, получаемого из отработанных катионитов, обуславливает необходимость изучения его адсорбционно-структурных характеристик. Основными параметрами, определяющими адсорбционные свойства активированных углей, являются объем и размер пор, а так же величина активной рабочей поверхности. Удельная поверхность полученных углеродных материалов по азоту (метод БЭТ) изменяется от 1200 до 1300 м²/г в зависимости от активирующего агента, массового соотношения катионит/щелочь и температурного режима пиролиза. Объем адсорбирующих пор составляет 0,67–0,74 см³/г, из которого в среднем 95% приходится на поры размером менее 1,5 нм.

Для установления практической области применения синтезированного адсорбента исследована его равновесная статическая емкость по парам толуола, бензола, метилового спирта, воды и сопоставлена с таковой широко применяемого в системах газоочистки активированного угля марки АГ-2 промышленного производства, получаемого из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации (табл. 2).

Таблица 2

Статическая емкость (a), предельный объем адсорбирующих пор (W) и насыпная плотность (ρ) адсорбентов

Образец	a , г/г				W , см ³ /г	ρ , г/см ³
	Толуол	Бензол	Метиловый спирт	Вода		
АУ	0,36	0,56	0,37	0,18	0,62	0,30
АГ-2	0,13	0,29	0,19	0,11	0,32	0,45

Представленные в табл. 2 экспериментальные данные указывают на то, что предельный объем пор по бензолу и адсорбционная емкость

синтезированного угля выше, чем АГ-2 в среднем в 2 раза по всем исследованным адсорбтивам. По величине адсорбционной активности по толуолу можно судить о содержании в адсорбенте микропор с размерами эффективных диаметров $\sim 0,67$ нм, по бензолу $\sim 0,6$ нм, по метиловому спирту $\sim 0,4$ нм, воды $0,27$ нм [4]. При этом следует отметить, что молекулы бензола по своим размерам не отличаются существенно от размеров молекул многих органических веществ, представляющих технический интерес, поэтому по величине активности по бензолу активных углей можно прогнозировать эффективность адсорбции других органических веществ.

Активированные угли принято относить к гидрофобным адсорбентам. Однако следует отметить, что в данном случае наблюдается повышенное значение адсорбционной емкости АУ по парам воды, что позволяет говорить о присущих ему гидрофильных свойствах. Химия поверхности и пористая структура активированных углей оказывают значительное влияние на адсорбцию водяного пара. Основной причиной адсорбции воды являются так называемые первичные центры адсорбции – кислородсодержащие соединения, находящиеся на поверхности стенок пор адсорбентов, которые могут легко образовывать водородные связи с молекулой воды. Это приводит к усилению адсорбции и дает возможность за счет таких же связей присоединиться следующим молекулам воды [6, 7]. Достаточно высокое содержание кислорода (до 11 ат.%) указывает на присутствие кислородсодержащих соединений в исследуемых образцах активированного угля. Наличие в их структуре оксидов магния, кальция и калия также вызывает эффект увеличения адсорбирующей поверхности относительно молекул воды.

Заключение. Активированный уголь, полученный методом термохимической активации отработанного катионита КУ-2-8, обладает высокими, в сравнении с промышленным активированным углем АГ-2, адсорбционными характеристиками по ряду как неполярных (бензол), так и полярных (толуол, метиловый спирт) органических веществ. Наличие в структуре АУ кислородсодержащих соединений и наноразмерных фаз металлов, являющихся активными центрами адсорбции, придает им комплекс новых свойств – повышается гидрофильность адсорбента и его адсорбционная активность по отношению к полярным соединениям.

Полученные методом термощелочной активации отработанных катионитов активированные угли обладают высокими адсорбционными

ми свойствами и могут найти применение в качестве адсорбентов для улавливания паров углеводородов и токсичных органических веществ в очистке газовых выбросов, для адсорбции водорода и метана, а также в качестве катализаторов.

Литература

1. Докурно, Г. С. Проблема обращения с отходами производства в Республике Беларусь / Г. С. Докурно, А. В. Малащенко // Экологический вестник. – 2015. – Т. 33, № 3. – С. 45–53.
2. Гавриш, В. М. Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол / В. М. Гавриш, Н. П. Черникова, В. Г. Иванец // Ядерная и радиационная безопасность. – 2010. – Т. 45, № 1. – С. 25–28.
3. Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь, 06.06.2015, 5/40619 Постановление Совета министров Республики Беларусь (2 июня 2015 г. № 460). Об утверждении Стратегии обращения с радиоактивными отходами Белорусской атомной электростанции.
4. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
5. ГОСТ Р 55959-2014. Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности. – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 4 с.
6. Вартапетян Р. Ш. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах / Р. Ш. Вартапетян, А. М. Полищук // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 11. – С. 1055–1072.
7. Солдатов А. И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А. И. Солдатов // Вестн. Челябинского гос. ун-та. – 2001. – Т. 4, № 1. – С. 155–163.

**ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКРАШЕННЫХ
ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ
НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, НИКЕЛЯ
И КОМПОЗИТ МАГНЕТИТ/ДИОКСИД ЦЕРИЯ**

**Л. Н. Филиппович¹, Ж. В. Игнатович², Х. А. Новик²,
С. Н. Шахаб¹, Н. А. Иванова²**

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
luda1977@list.ru

²Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск
ignatovichz@inbox.ru

Введение синтезированных наночастиц (НЧ) никеля (Ni), диоксида церия (CeO₂) и композита {магнетит (Fe₃O₄)/CeO₂} в окрашенные синтезированным полиметиновым красителем (ПК) и коммерческим Chicago Sky Blue 6B (CSB, Sigma-Aldrich) поливинилспиртовые (ПВС) пленки приводит к увеличению анизотропии тепло- ($\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$) и электропроводности ($\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$) полученных композитных материалов.

Наночастицы различной природы изменяют свойства полимерных материалов: оптические, тепло- и электрофизические [1], что позволяет получать материалы со строго заданными свойствами и, тем самым, расширить области их применения. Ранее [2, 3] установлено, что в присутствии НЧ Au, ZnO и Fe₃O₄ в окрашенных дихроичными красителями пленок из ориентированного ПВС значительно увеличивалась анизотропия теплопроводности ($\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$) пленочных материалов. Так, существенный рост $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$ (до 300,0 и 445,0) наблюдался при введении, соответственно НЧ Au и Fe₃O₄, по сравнению с пленками, окрашенными только CSB и ПК ($\eta_{\parallel}/\eta_{\perp} = 9,67$ и $11,1$).

Цель данной работы – создать ПВС-пленки, содержащие дихроичные красители ПК и CSB, наночастицы никеля, диоксида церия и композита {Fe₃O₄/CeO₂} и изучить их тепло- и электропроводность.

Синтез ПК (мононатрий моно(4-(2-(2-(2-хлоро-1-(2-(1-(4-сульфонатобутил)-3,4-дигидрохинолин-2(1H)-илиден)этилиден)-1H-инден-3-ил)винил)-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)бутан-1-сульфонат) описан в [4].

Цериевые, никелевые частицы и композит (рис. 1) получали по методикам [5, 6] (УЗ обработка (Elmasonic S 30 Н, Германия)):

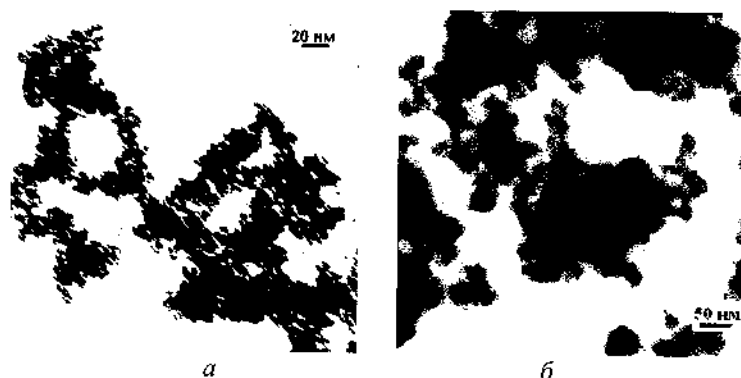
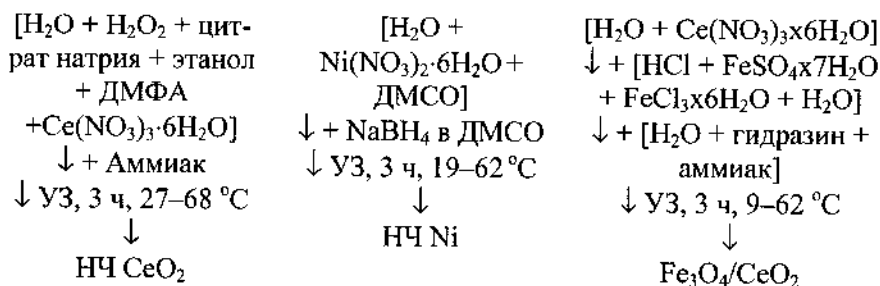


Рис. 1. ПЭМ (JEM-100СХ, Япония) изображения НЧ: *a* – CeO₂, *б* – Ni

Состав, структура и гидродинамические свойства наночастиц изучены с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1) и метода динамического рассеяния света (табл. 1).

Пленки отливали из 9–10%-го раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28-99, Германия), содержащего (мас.%): глицерин (2,8–3,0), ДМФА (4,0–4,5), Н₃ВО₃ (0,05–0,10), красители (0,02–0,03), наночастицы (0,025–0,17), этанол (5,0–7,5) и вода (до 100%) [4]. Пленки растягивали в 4%-м растворе Н₃ВО₃ при 45±2 °С. После их промывки в дистиллированной воде сушили 1 ч в термокамере при 60–70 °С. ПВС-пленки до растяжения имели толщину 110–120 мкм, а после одноосной ориентации – до 50–60 мкм. Степень растяжения пленок ($R_s = l/l_0$, где l и l_0 – длина растянутой и исходной пленок соответственно) составила 3,5–4,0.

Гидродинамические характеристики НЧ в золе, разведенном дистиллированной водой

Образец	Разведение золя, раз	Диаметр частиц, нм	Индекс PdI	Дзета-потенциал, мВ
CeO ₂	40	750	0,23	27,6
	100	630	0,28	14,4
Fe ₃ O ₄ /CeO ₂	40	1800	0,07	-15,2
	100	1320	0,30	-17,7
Ni	40	650	0,20	20,1
	100	680	0,35	24,5

Теплопроводность η пленок измеряли индикаторным методом определения теплопроводности полимерных материалов на комплексном оборудовании LC-201 (фирма Фринкл, Швеция), используя термоиндикаторные краски фирмы Сиба (Швейцария). На анизотропном образце фронт оплавления краски имел вид эллипса с длинной (а) и короткой (b) полуосями, пропорциональными тензору теплопроводности пленки вдоль (η_{\parallel}) и перпендикулярно (η_{\perp}) оси ее растяжения. Зная η_{\parallel} и η_{\perp} , рассчитывали степень анизотропии теплопроводности пленки [7] как отношение $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$. Электропроводность пленок исследовали на том же оборудовании, дополнительно оснащенном устройством для измерения удельного сопротивления (δ) двухзондовым методом и аналогичным образом рассчитывали анизотропию электропроводности ($\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$) материалов.

Установлено, что значения анизотропии теплопроводности ($\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$) ПВС-пленок возрастают в присутствии красителя из-за уменьшения η_{\perp} при незначительном изменении η_{\parallel} (табл. 2).

Введение цериевых частиц или композита Fe₃O₄/CeO₂ в окрашенные ПВС-пленки еще больше уменьшает величину η_{\perp} (табл. 3) по сравнению с пленками, содержащими только красители (табл. 2), а увеличение концентрации НЧ от 0,5 до 1,7 мас.% приводит к значительному росту анизотропии теплопроводности окрашенных образцов. Так, при содержании 0,5 мас.% цериевых частиц или наночастиц Fe₃O₄/CeO₂ отношение $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$ для окрашенных ПК пленок составляет

63,1 и 106,5, а с ростом их концентрации $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$ увеличивается до 173,8 и 144,8. ПВС-пленки, окрашенные CSB и содержащие НЧ, характеризуются меньшим значением анизотропии теплопроводности, а самые низкие значения $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$ получены для окрашенных пленок, содержащих никелевые частицы (табл. 3).

Таблица 2

Теплопроводность η_{\parallel} , η_{\perp} и анизотропия теплопроводности ($\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$) ПВС-пленок; концентрация красителей 0,3 мас.%

Образцы пленок	η_{\parallel} , Вт/(м·°С)	η_{\perp} , Вт/(м·°С)	$\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$
Без красителя	0,88	0,75	1,2
CSB	0,87	0,09	9,67
ПК	0,89	0,08	11,1

Таблица 3

Теплопроводность η_{\parallel} , η_{\perp} и анизотропия теплопроводности ($\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$) окрашенных ПВС-пленок, содержащих цериевые частицы, композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ или частицы никеля

Краситель/ наночастицы	C (мас.%)	η_{\parallel} , Вт/(м·°С)	η_{\perp} , Вт/(м·°С)	$\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$
ПК/ CeO_2	0,3/0,5	0,884	0,014	63,1
	0,3/1,7	0,869	0,005	173,8
ПК/ $\{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\}$	0,3/0,5	0,852	0,008	106,5
	0,3/1,4	0,869	0,006	144,8
CBS/ CeO_2	0,3/1,7	0,870	0,016	54,4
CBS/ $\{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\}$	0,3/1,7	0,869	0,008	108,6
CBS/Ni	0,2/0,25	0,874	0,100	8,7
ПК/Ni	0,3/0,3	0,875	0,091	9,6

Значения электропроводности окрашенных ПВС-пленок, дополнительно содержащих цериевые частицы, композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ и частицы никеля изменяются симбатно их теплопроводности (табл. 4). Самыми низкими электропроводящими свойствами обладают окрашенные ПВС-пленки, наполненные частицами никеля.

Электропроводность δ_{\parallel} , δ_{\perp} и анизотропия электропроводности ($\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$) окрашенных ПВС-пленок, содержащих цериевые частицы, композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ или частицы никеля

Краситель/ наночастицы	C (мас.%)	δ_{\parallel} , S.cm ⁻¹	δ_{\perp} , S.cm ⁻¹	$\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$
ПК/CeO ₂	0,3/0,5	$7.3 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^2$	$1.18 \cdot 10^2$
	0,3/1,7	$2.8 \cdot 10^8$	$4.3 \cdot 10^1$	$6.80 \cdot 10^5$
ПК/ {Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ }	0,3/0,5	$7.5 \cdot 10^6$	$5.4 \cdot 10^2$	$1.38 \cdot 10^4$
	0,3/1,4	$2.7 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^1$	$6.8 \cdot 10^6$
CBS/CeO ₂	0,3/1,7	$6.9 \cdot 10^6$	$5.1 \cdot 10^2$	$1.35 \cdot 10^4$
CBS/ {Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ }	0,3/1,7	$3.5 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^2$	$3.18 \cdot 10^6$
CBS/Ni	0,2/0,25	$7.7 \cdot 10^3$	$7.3 \cdot 10^2$	$1.05 \cdot 10^1$
ИК-3/Ni	0,3/0,3	$6.0 \cdot 10^3$	$5.6 \cdot 10^2$	$1.07 \cdot 10^1$

По сравнению с чистой ПВС-пленкой ($\delta_{\parallel}/\delta_{\perp} = 1,0 \cdot 10^0$) окрашенные образцы, содержащие наночастицы, обладают высокими значениями анизотропии электропроводности $\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$ (табл. 4).

Высокая электронная проводимость оксидов, нитритов и нитратов металлов объясняется их электронной структурой и шириной запрещенной зоны [8]: чем меньше ширина запрещенной зоны, тем больше значение анизотропии тепло- и электропроводности. Ширина запрещенной зоны Fe_3O_4 составляет $\sim 1,9$ эВ, для $\text{CeO}_2 \sim 3,2$ эВ, что, вероятнее всего, и обуславливает более высокие значения $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$ и $\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$ для пленок, содержащих Fe_3O_4 (или композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$).

Таким образом, вводя наночастицы металлов и их оксиды в окрашенные ПВС-пленки, можно повлиять на их тепло- и электрофизические характеристики и создавать материалы с требуемыми значениями тепло- и электропроводности. Кроме того, окрашенные ориентированные пленки, содержащие наночастицы, обладают повышенной устойчивостью к УФ свету, что является важным при разработке высокоэффективных поляризаторов [4].

Литература

1. Bernabo M., Pucci A., Ramanitra H. H., G. Ruggeri. Polymer Nanocomposites Containing anisotropic Metal Nanostructures as Internal strain Indicators // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – P. 1461–1477.
2. Алмодарресие Х. А., Филиппович Л. Н., Шахаб С. Н., Арико Н. Г., Агабеков В. Е. Влияние наночастиц металлов и их оксидов на теплопроводность поливинилспиртовых пленок, окрашенных органическими красителями // *Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь–Россия–Украина: материалы IV Междунар. науч. конф.*, Минск, 7–10 октября 2014 г. – Минск, 2014. – С. 185.
3. Филиппович Л. Н., Шахаб С. Н., Еремин А. Н., Агабеков В. Е. Влияние наночастиц магнетита на теплопроводность поливинилспиртовых пленок, окрашенных органическим красителем // *Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь–Россия–Украина: материалы V Междунар. науч. конф.* Минск, 22–25 ноября. 2016 г. Минск, 2016. С. 533.
4. Филиппович Л. Н., Еремин А. Н., Шахаб С. Н., Луговский А. П., Агабеков В. Е. Поливинилспиртовые пленки, содержащие полиметиновый краситель и наночастицы магнетита // *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст.* Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. С. 371–377.
5. Еремин А. Н., Игнатович Ж. В., Новик Х. А., Логвинович Е. В., Лбакшенок А. В., Королева Е. В., Агабеков В. Е. Ассоциаты наночастиц магнетита, церия и композита Fe_3O_4/SeO_2 с химерными амидами, содержащими фрагменты иматиниба и пеметрекседа // *Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук.* – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 7–15.
6. Игнатович Ж. В., Ермолинская А. Л., Каток Я. М., Королёва Е. В., Еремин А. Н., Агабеков В. Е. Каталитическая активность никелевых наночастиц в реакции восстановления нитроаренов // *Журнал общей химии.* – 2018. – Т. 88, вып. 3. – С. 382–389.
7. Новиченок Л. Н., Шульман З. П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971. – 120 с.
8. Попов П. А. Теплопроводность оптических оксидных кристаллов. Брянск: Ладомир, 2010. – 152 с.

ДЕНДРИМЕРЫ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Д. Г. Щербин¹, М. Брышевска²

¹Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси,
г. Минск, d.shcharbin@mail.ru

²Лодзский университет, г. Лодзь, Польша
marbrys@biol.uni.lodz.pl

Нанотехнологии и нанонаука – это новые виды дисциплин, которые превращают классические дисциплины, например, химию, биологию, физику и программирование (молекулярное моделирование) в новые подходы для создания средств и лекарств инновационной наномедицины. Применение инновационных подходов для доставки лекарств создает неограниченные возможности для развития совершенно новых видов лекарственных средств и диагностических систем.

В данном докладе освещаются и анализируются последние значительные достижения в области взаимодействия между дендримерами, белковыми макромолекулами и нуклеиновыми кислотами. Дендримеры являются гиперразветвленными полимерами, которые принадлежат к большому классу наноматериалов. Их широкое применение в биологии и медицине требует понимания фундаментальных механизмов их взаимодействия с биологическими системами. Действительно, успехи в изучении этих взаимодействий улучшили наше понимание биологических явлений. По мнению экспертов дендример–белковые взаимодействия играют решающую роль в успешной абсорбции, биосовместимости, токсичности, эффективности воздействия и экскреции из организма как дендримеров, так и систем доставки лекарственных средств на их основе. Понимание механизмов взаимодействия дендримеров с нуклеиновыми кислотами является важной основой для их медико-биологического назначения. Это прямой путь к индивидуальной наномедицине, которая основана на генотипе и фенотипе пациента.

В ближайшем будущем мы ожидаем развития важных направлений для инновационной наномедицины: 1) доставка лекарственных

средств с использованием наноматериалов для повышения биодоступности и фармакокинетики действующих препаратов (нанотехнологии могут быть использованы для доставки терапевтических агентов через биологические барьеры, такие как гематоэнцефалический барьер); 2) нанотерапия на основе скрининга и улучшения терапевтических эффектов в биологических системах с помощью "сигнальных" наноматериалов; 3) новые биологические покрытия для имплантатов, которые улучшают их долговечность и срок службы, а также восстанавливают поврежденные ткани и органы; 4) отображение всех процессов в организме с использованием дендритных наноконъюгатов, квантовых точек, наночастиц золота и т. д. Успешная реализация этих задач может значительно улучшить качество медицинской помощи (так называемое "качество жизни"), предложить новые направления для лечения неизлечимых заболеваний и устойчивых патогенных микроорганизмов, вызвать рост экономически эффективной охраны здоровья в развивающихся странах. С другой стороны, эти цели должны быть достигнуты без нанесения вреда организму, что является темой для анализа в современной нанотоксикологии.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТОЛБИКОВО-МАТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ АНОДИРОВАНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ СИСТЕМ Al/Nb

**А. Н. Плиговка, А. И. Захлебаева, А. А. Лозовенко,
Ю. В. Гайдукевич, Г. Г. Горох**

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

Исследована морфология и электрофизические свойства столбиков оксида ниобия, сформированных методом электрохимического анодирования систем Al/Nb. Определены удельные сопротивления, рассчитаны температурные коэффициенты сопротивления, установлен нелинейный и несимметричный характер вольт-амперных характеристик сформированных структур.

Введение. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости оксид ниобия в электронной промышленности широко используется вместо диоксида кремния в полупроводниковых приборах [1]. В оксидных ниобиевых столбиково-матричных наноструктурах (СМН) ниобий может находиться в четырех зарядовых состояниях: 0, 2+, 4+ и 5+, соответствующих фазам металлического Nb и оксидным соединениям NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ соответственно [2]. Кроме того, существуют также многочисленные метастабильные оксиды NbO_x, где x принимает значения $0 < x < 1$ и $2,0 < x < 2,5$, а также различные полиморфные модификации Nb₂O₅ [3]. Монооксид ниобия (NbO) имеет типичные для металла характеристики [4–6] и характеризуется удельным сопротивлением порядка 21 мΩ·см при 25 °С [4, 6], которое уменьшается с понижением температуры до 1,8 мΩ·см при 4,2 К [6]. Несмотря на то, что NbO не нашел массового применения, более высокая, по сравнению с Nb, диффузия кислорода делает его подходящим материалом для использования в твердых электролитических конденсаторах [7–11]. Электрические характеристики диоксида ниобия (NbO₂) соответствуют переходу полупроводник–металл, где высокотемпературная фаза NbO₂ имеет величину проводимости, характерную для металлов (порядка 10³ См/см) [12]. Тем не менее, тетрагональная фаза NbO₂

обычно классифицируется как полупроводник *n*-типа, имеющий малую ширину запрещенной зоны (0,5–1,2 эВ) [13] и электросопротивление порядка 104 $\Omega \cdot \text{см}$ [5, 14–16]. Соединение пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) характеризуется наиболее термодинамически стабильным состоянием. Nb в фазе Nb_2O_5 имеет зарядовое состояние 5+ и электронную структуру атома $[\text{Kr}]4d^0$. Это означает, что все электроны *4d*-уровня атома Nb связаны с электронами *2p*-уровня атома O, чем объясняется более низкая электропроводность фазы Nb_2O_5 по сравнению с другими оксидами ниобия [11]. Из литературных источников известны несколько нестехиометрических соединений оксида ниобия, которые можно разделить на две группы: со стехиометрией между Nb и NbO, и со стехиометрией между NbO_2 и Nb_2O_5 . Марукко [17] заключил, что единственными стабильными фазами оксида ниобия со стехиометрией между $\text{NbO}_{2,4}$ и $\text{NbO}_{2,5}$ являются Nb_2O_5 , $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ и $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$, где такие возможные варианты стехиометрического состава могут быть объяснены возникновением одиночных или двухзарядных вакансий кислорода в их структуре, приводящих к значительным изменениям электрического сопротивления фазы [2]. Таким образом, оксидные соединения ниобия могут проявлять от проводниковых до диэлектрических свойств в зависимости от соотношения оксидных фаз. И хотя СМН на основе оксида ниобия впервые были сформированы более шести лет назад [18], исследования электрофизических свойств таких наноструктур до сих пор не проводились.

В настоящей работе путем анодирования тонкопленочных биметаллических структур Al/Nb, напыленных на кремниевые подложки, были сформированы СМН на основе оксида ниобия. Изготовлены элементы металл-СМН-металл, и изучены их характеристики в широком диапазоне температур, напряжений и токов, установлен полупроводниковый характер сформированных СМН. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы морфологические свойства сформированных СМН.

Экспериментальная часть. В качестве экспериментальных образцов использовали двухслойные системы Al/Nb толщиной 1500/300 нм, напыленные на Si пластины *n*-типа проводимости (4–40 $\Omega \cdot \text{см}$) диаметром 100 мм и толщиной 500 мкм. Электрохимическое анодирование образцов проводили в специально сконструированной цилиндрической двухэлектродной ячейке из политетрафторэтилена. Пластины горизонтально помещали в ячейку и прижимали

политетрафторэтиленовым кольцом, в результате чего на поверхности алюминия для анодирования оставалась площадь 67 см^2 . Электрические режимы анодирования задавали с помощью программируемого источника питания Keysight N5751A.

При анодном окислении алюминия на всю толщину до слоя ниобия толщина сформированного пористого анодного оксида алюминия (АОА) составляет 2175 нм , поскольку в выбранных условиях анодирования соответствующее значение соотношения толщин неокисленного и окисленного слоя (Pilling–Bedworth ratio) для $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет $1,45$ [19].

Анодирование напыленных слоев Al/Nb проводили в две последовательные стадии. На первой стадии слой алюминия анодировали до полного окисления в $0,4 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ водном растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 37 В в течение 15 мин , значение тока стационарного роста анодного оксида составляло 450 мА . Далее процесс поддерживали в режиме стабилизации по напряжению, при этом значение тока анодирования снижалось. На данном этапе барьерный слой сформированного АОА касается подслоя ниобия, после чего начинается локальное окисление ниобия через поры оксида алюминия, которое продолжается до тех пор, пока на поверхности границы раздела не образуется массив наноразмерных бугорков оксида ниобия. Механизм роста столбиков анодного оксида ниобия более подробно описан в работе [20]. На второй стадии образцы анодировали в 1% -м растворе лимонной кислоты в потенциодинамическом режиме с разверткой напряжения со скоростью $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ от нуля до напряжения реанодирования. Как сообщалось ранее [21], в результате высоковольтного реанодирования проанодированной системы Al/Nb происходит локальное окисление металлического ниобия под порами АОА с образованием проникающих в поры наностолбиков анодного оксида ниобия (АОН), при этом степень заполнения пор столбиками АОН прямо зависит от величины напряжения реанодирования. Одним из путей формирования планарных СМН является химическое травление пористого АОА до вершущек наностолбиков, при этом длительность травления определяется диаметром оксидной ячейки АОА и не зависит от толщины пористого оксида. Для вскрытия вершущек наностолбиков АОН матрицу АОА толщиной 2175 нм с диаметрами оксидных ячеек 90 нм химически травлили в горячем водном фосфорно-хромовом растворе (далее – селективный травитель

[22]) в течение 360 с. Полное удаление матрицы АОО для исследований на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) проводили в 50%-м водном растворе ортофосфорной кислоты при температуре 50 °С в течение 600 с.

Для изготовления измерительных элементов на поверхность анодированных образцов напыляли слой алюминия толщиной 500 нм, после чего с помощью фотолитографии и химического травления формировали массивы контактных площадок размером 1×1 мм с расстоянием между ними 1 мм. Для проведения измерений использовали два типа СМН – сформированные при напряжении реанодирования 300 В (СМН₃₀₀) и 450 В (СМН₄₅₀). Схемы измерения электрофизических характеристик элементов представлены на рис. 1.

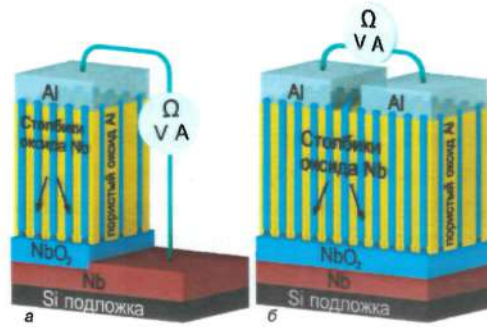


Рис. 1. Схематические 3D изображения схем измерения электрофизических характеристик СМН

Первая схема измерения имеет следующую структуру: верхняя контактная площадка 1×1 мм – СМН – нижняя контактная площадка, представляющая собой неокисленный подслои ниобия (рис. 1, а). Структура второй схемы измерения следующая: верхняя контактная площадка 1×1 мм – СМН – верхняя контактная площадка 1×1 мм (рис. 1, б). С использованием программируемого источника питания Keysight N5751A измеряли следующие параметры СМН: вольт-амперные характеристики (ВАХ) при увеличении напряжения в диапазоне от минус 20 до 20 В при температуре от 20 до 80 °С, ВАХ на пробой и значения сопротивления при температуре от 20 до 80 °С. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) наноструктур определяли по измеренным значениям сопротивлений в диапазоне температур 20–80 °С по методике, описанной в [23].

Обсуждение результатов. На рис. 2 показаны поверхности и поперечные сколы двух типов МСН, сформированных по методике, описанной в экспериментальной части, полученные с помощью СЭМ.

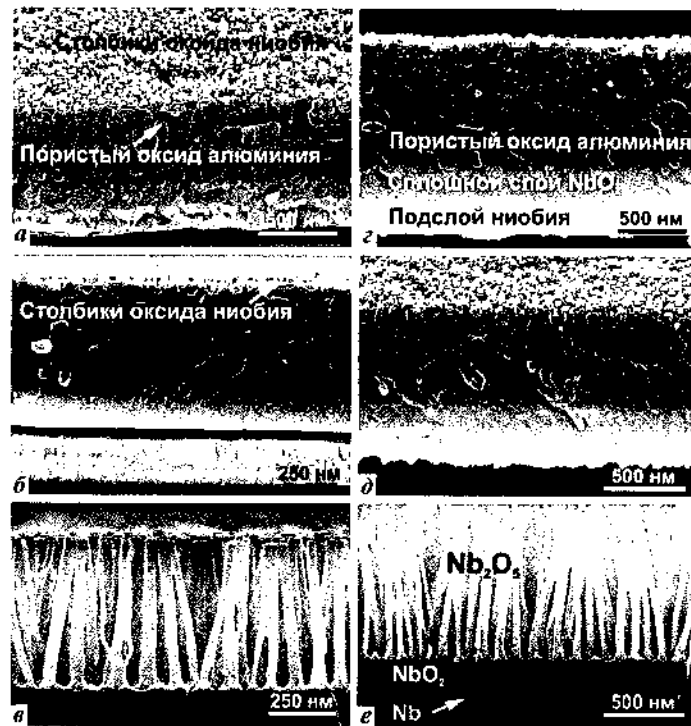


Рис. 2. СЭМ изображения МСН оксида ниобия на Si подложке, сформированные анодированием двухслойной системы Al/Nb при 37 В в 0,4 моль·дм⁻³ H₂C₂O₄ с последующим реанодированием подслоя Nb в 1% C₆H₈O₇ при 23 °С при 300 В (а-с) и при 450 В (д-е); сколы структур, приведенные на изображениях (а) и (е), были получены после растворения АОА

Наличие наноразмерных столбиков, проходящих через всю толщину слоя АОА, подтверждается СЭМ изображениями сколов сформированных структур, приведенных на рис. 2, а, б, г, д. На структурах, приведенных на изображениях, можно выделить три слоя: столбики АОН, выступающие на поверхность АОА; верхний оксидный слой, содержащий столбики АОН, проникающие в поры АОА; и нижний слой сплошного оксида ниобия, расположенный между верхним сло-

ем АОН и металлическим слоем ниобия. При этом металлический слой ниобия является поликристаллическим, в основном состоящий из стержнеподобных зерен, характерных для магнетронного распыления. Все СМН имели следующую последовательность слоев (рис. 2): Si подложка – слой металлического Nb – слой сплошного оксида Nb – столбики АОН, проникающие в АОА – столбики АОН, выступающие из АОА.

По изображениям, приведенным на рис. 2, было установлено, что СМН имеют различную толщину и состоят из упорядоченных оксидных ячеек диаметром ~90 нм, содержащих в центре пору диаметром ~15 нм, каждая из которых содержит наностолбики оксида ниобия средним диаметром 43 нм. Высота наностолбиков составляет порядка 518 нм для СМН₃₀₀ и 766 нм для СМН₄₅₀. Толщина сплошного слоя оксида ниобия составляет порядка 142 нм для СМН₃₀₀ и 225 нм для СМН₄₅₀. Толщина верхней части наностолбиков, выступающей над АОА, составляет порядка 40 нм, что связано с процессом селективного травления. При травлении АОА травитель проникает в поры анодного оксида, и травление происходит не только на поверхности СМН, но и в порах АОА по всем направлениям. При этом толщина барьерного слоя составляет 40 нм, что соответствует высоте, на которую выступают столбики оксида ниобия из АОА. Измеренные морфологические параметры СМН сведены в таблицу. Небольшие отклонения значений параметров могут быть вызваны ошибкой измерений и особенностями формирования.

Морфологические параметры СМН оксида ниобия, сформированных при напряжениях 300 и 450 В

Морфологические параметры	СМН ₃₀₀	СМН ₄₅₀
Толщина АОА, нм	518	766
Средний диаметр оксидных ячеек АОА, нм	90	90
Средний диаметр пор АОА, нм	15	15
Толщина металлического слоя Nb, нм	234	222
Толщина сплошного слоя оксида Nb (H_{low}), нм	142	225
Высота столбиков оксида Nb (H_{up}), нм	551	811
Высота столбиков оксида Nb, выступающих над АОА, нм	39	40
Средний диаметр столбиков оксида Nb, нм	43	43

На рис. 3, *a* приведены ВАХ для СМН₃₀₀, полученные с использованием схемы измерения первого типа (рис. 1, *a*). Протекание тока происходило по следующему пути: контактная площадка – наностолбики оксида Nb – сплошной слой оксида Nb – подслой металлического Nb – электрод. Как видно, ВАХ структур имеют нелинейный и несимметричный характер, при этом повышение температуры приводит к увеличению значения тока. Такое поведение ВАХ может указывать на образование металл-полупроводник или *p-n*-перехода. ВАХ образцов СМН₄₅₀ (рис. 3, *б*) измеряли по второй схеме (рис. 1, *б*). При таком типе подключения можно предположить, что два перехода соединяются последовательно. Полученные кривые, как видно, имеют нелинейный, но симметричный характер, что подтверждает полупроводниковый характер СМН.

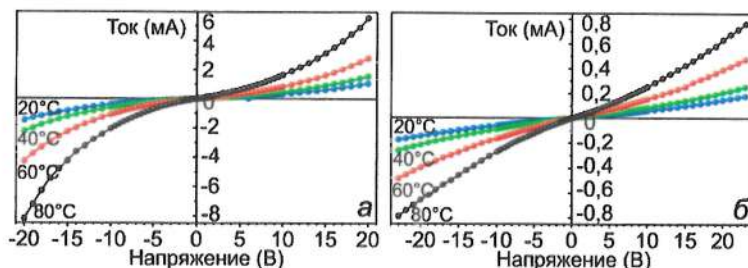


Рис. 3. ВАХ СМН, сформированных при 300 В (*a*) и 450 В (*б*), снятые при увеличении напряжения в диапазоне от -20 до 20 В при температуре от 20 до 80 °С с использованием схемы измерения, приведенной на рис. 1, *a* для СМН₃₀₀ и на рис. 1, *б* для СМН₄₅₀

На рис. 4, *a* приведена ВАХ на пробой для СМН₄₅₀, полученная с использованием первой схемы измерения (рис. 1, *a*) при $T = 23$ °С. Как видно из рис. 4, *a*, характеристика носит экспоненциальный характер. При достижении напряжением значений 65 – 70 В, протекающий через структуру ток начинает резко возрастать, после чего происходит пробой. Значение сопротивления, измеренного повторно, находится в пределах 2 – 6 Ом, что соответствует сопротивлению конденсатора металл–диэлектрик–металл после пробоя [24].

На рис. 4, *б* приведены зависимости сопротивлений СМН от температуры. Измерения сопротивлений СМН₃₀₀ проводили по первой схеме (рис. 1, *a*), СМН₄₅₀ – по второй (рис. 1, *б*). Начальные сопротивления для СМН₃₀₀ и СМН₄₅₀ составляли 60 и 120 кОм соответственно,

ТКС структур имели отрицательный и линейный характер. Удельное сопротивление R_H наностолбиков АОН определяли исходя из морфологических параметров структур, указанных в таблице, и начальных сопротивлений R по формуле

$$R_H = \frac{R}{H_{low} + H_{up}}. \quad (1)$$

Значения H_{low} , H_{up} приведены в таблице и в [25]. Рассчитанные по (1) значения R_H составляют $87 \text{ кОм}\cdot\text{нм}^{-1}$ для СМН_{300} и $116 \text{ кОм}\cdot\text{нм}^{-1}$ для СМН_{450} . Вычисленные ТКС имеют отрицательные значения и составляют $-1,39 \cdot 10^{-2}$ и $-1,28 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$ для СМН_{300} и СМН_{450} соответственно.

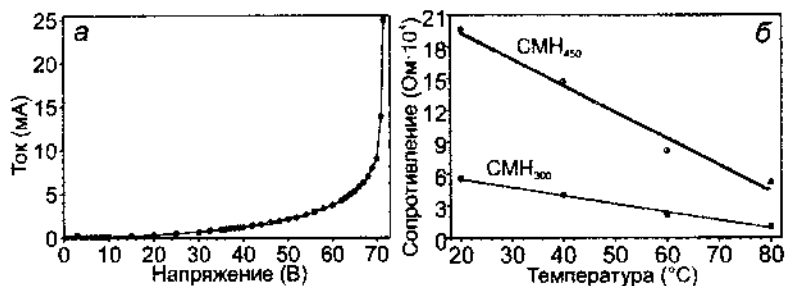


Рис. 4. ВАХ на пробой для СМН_{450} в диапазоне напряжений от 0 до 70 В, измеренные по первой схеме (а) и температурные зависимости сопротивления СМН_{300} и СМН_{450} , полученные по первой и второй схеме измерения соответственно (б)

Заключение. В данной работе путем анодирования, реанодирования и химического травления напыленных на кремниевые пластины Al/Nb слоев было сформировано два типа столбиковых наноструктур на основе АОН. Первый тип наноструктур получали реанодированием подслоя ниобия при напряжении 300 В (СМН_{300}), высота сформированных при этом столбиков составляла 551 нм, а толщина сплошного слоя оксида ниобия – 142 нм. Столбики АОН второго типа высотой 811 нм получали реанодированием подслоя ниобия при напряжении 450 В (СМН_{450}), при этом толщина сплошного слоя оксида ниобия составляла 225 нм. Средний диаметр сформированных столбиков АОН для двух типов структур составлял порядка 43 нм. Химическим травлением АОН в селективном растворе были сформированы СМН с вы-

ступающими из пор столбиками на высоту 40 нм. Изготовлены измерительные элементы с Al контактными площадками размером 1×1 мм и толщиной 500 нм и исследованы их электрофизические характеристики по двум схемам измерения (рис. 1). Полученные ВАХ имеют нелинейный и несимметричный характер, а повышение температуры приводит к увеличению значения тока, что указывает на образование металл–полупроводник или *p-n*-перехода в структурах. Удельное сопротивление сформированных структур составило 87 и 116 кОм·нм⁻¹, расчетные ТКС – минус 1,39·10⁻² и минус 1,28·10⁻² К⁻¹ для СМН₃₀₀ и СМН₄₅₀ соответственно.

Авторы благодарят сотрудника НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» Жигулина Дмитрия за подготовку СЭМ изображений наноструктур и инженера НИЛ 4.10 НИЧ БГУИР Александру Метлу за компьютерное моделирование измерительных схем.

Литература

1. Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering / S. Venkataraj [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502, Iss. 1–2. – P. 228–234.
2. Nico, C. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects // C. Nico, T. Monteiro, M. P. F. Graça // *Progress in Materials Science*. – 2016. – Vol. 80. – P. 1–37.
3. Formation–structure–properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers / Mozalev A. [et al.] // *J. of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2, Iss. 24. – P. 4847–4860.
4. Pollard E. R. Electronic properties of niobium monoxide: Ph.D. thesis – MIT, Cambridge, Massachusetts, USA, 1968.
5. Electronic structure of niobium oxides / E. Z. Kurmaev [et al.] // *J. of alloys and compounds*. – 2002. – Vol. 347, Iss. 1–2. – P. 213–218.
6. Superconductivity in the TiO and NbO systems / J. K. Hulm [et al.] // *J. of Low Temperature Physics*. – 1972. – Vol. 7, Iss. 3–4. – P. 291–307.
7. Qiu, Y. The stabilization of niobium-based solid electrolyte capacitors / Qiu Y., Smyth D., Kimmel J. // *Active and passive electronic components*. – 2002. – Vol. 25, Iss. 2. – P. 201–209.
8. G. B Patent 2 454 049 (A). 2009. Ceramic powder for use in forming an anode of an electrolytic capacitor.

9. U.S. Patent 7 760 487. 2010. Doped ceramic powder for use in forming capacitor anodes.
10. Sintered NbO powders for electronic device applications / C. Nico [et al.] // *J. of Physical Chemistry C.* – 2001. – Vol. 115, Iss. 11. – P. 4879–4886.
11. Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅ / M. R. N. Soares // *J. of the European Ceramic Society.* – 2011. – Vol. 31, Iss. 4. – P. 501–506.
12. Janninck, R. F. Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide / R. F. Janninck, D. H. Whitmore // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* – 1966. – Vol. 27, Iss. 6–7. – P. 1183–1187.
13. Electronic and optical properties of NbO₂ / A. O'Hara [et al.] // *Journal of Applied Physics.* 2014. – Vol. 116. – Iss. 21. – P. 213705.
14. Rimai, D. S. Pressure dependences of the elastic constants of semi-conducting NbO₂ at 296 K / D. S. Rimai, R. J. Sladek // *Physical Review B.* – 1978. – Vol. 18, Iss. 6. – P. 2807.
15. Zhao, Y. Optical and dielectric properties of a nanostructured NbO₂ thin film prepared by thermal oxidation / Y. Zhao, Z. Zhang, Y. Lin // *J. of Physics D: Applied Physics.* – 2004. – Vol. 37, No. 24. – P. 3392.
16. Janninck, R. F. Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide / R. F. Janninck, D. H. Whitmore // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* – 1966. – Vol. 27, Iss. 6–7. – P. 1183–1187.
17. Marucco, J. F. Electrical resistance and defect structure of stable and metastable phases of the system Nb₁₂O₂₉–Nb₂O₅ between 800 and 1100°C / J. F. Marucco // *J. of Chemical Physics.* – 1979. – Vol. 70, No. 2. – P. 649–654.
18. Mozalev, A. The superhydrophobic properties of self-organized microstructured surfaces derived from anodically oxidized Al/Nb and Al/Ta metal layers / A. Mozalev, H. Habazaki, J. Hubálek // *Electrochimica Acta.* – 2012. – Vol. 82. – P. 90–97.
19. Sorganov, V. Volume growth of anodic oxide and rate of electrochemical anodization of aluminium in oxalic acid electrolyte / V. Sorganov, A. Mozalev, I. Mozaleva, // *Russ. J. Appl. Chem.* – 1995. – Vol. 68. – P. 1638–1642.
20. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2003. – Vol. 48, Iss. 20–22. – P. 3155–3170.

21. Pligovka, A. A. Niobium oxide nanocolumns formed via anodic alumina with modulated pore diameters / A. Pligovka, A. Zakhlebayeva, A. Lazavenka // *J. of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 987, No. 1. – P. 012006.
22. Wood G. C. *Oxides and Oxide Films: Vol. 2* / Ed. J. W. Diggle // New York: Marcell Dekker, 1987. – 41 p.
23. Maissel L. I., Glang R. *Handbook of thin film technology: Vol. 2* // New York: McGraw-Hill, 1970. – 21 p.
24. Dielectric characteristics of thin film capacitors based on anodized Al/Ta layers / A. N. Pligovka [et al.] // *Proc. Int. Crimean Conf. Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo)*. Sept. 2010. – P. 880–881.
25. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54, Iss. 3. – P. 935–945.

**НАНОДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИСПЕРСНОЙ
ФАЗЫ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ
ЖИДКОСТЕЙ**

**Е. В. Коробко¹, В. В. Паньков², Д. А. Котиков²,
З. А. Новикова¹, Е. С. Новик¹**

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск
evkorobko@gmail.com

²Белорусский государственный университет, г. Минск

Определено влияние структуры и свойств материалов малых добавок наноразмерных ферромагнитных частиц на основе оксида железа в традиционном составе магнито-реологических жидкостей с карбонильным железом на величину и термостабильность их характеристик.

Системы управляемых устройств гидроавтоматики с использованием магнито-реологических жидкостей (МРЖ) являются наиболее востребованными и перспективными вследствие достаточного быстрого действия и эффективности. Они основаны на изменении вязкопластичных характеристик рабочих жидкостей под действием магнитного поля. Известно, что на эксплуатационные свойства МРЖ положительное влияние оказывает применение комплексной дисперсной фазы, содержащей наряду с ферромагнитными частицами карбонильного железа магнитные частицы оксидов металлов, синергетически усиливающие магнитоуправляемость демпфирующих жидкостей [1, 2]. Однако существует проблема изменения вязкости МРЖ в магнитном поле при изменении температуры.

Цель данной работы – создание эффективных МРЖ с комплексной дисперсной фазой, обладающих термостабильными реологическими характеристиками.

Для определения влияния структуры и свойств материалов малых добавок наноразмерных ферромагнитных частиц на основе оксида

железа в традиционном составе МРЖ с карбонильным железом на величину и термостабильность их характеристик были синтезированы наноразмерные образцы, существенно отличающиеся по морфологии и намагниченности. Образец 1 получен окислением суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ раствором KClO_3 при $\text{pH} \sim 7$ с последующим восстановлением образовавшегося оксигидроксида железа (FeOOH) в токе водорода при $T = 360^\circ\text{C}$ (3 ч). По данным РФА образец 1 состоит из хорошо закристаллизованного магнетита, имеющего структуру шпинели, без примесей других фаз (рис. 1). ИК-спектр образца 1 характеризуется только одним узким интенсивным пиком при 555 см^{-1} . Это объясняется тем, что частицы имеют форму, близкую к игольчатой и размеры $\sim 50 \times 500\text{ нм}$. Для образца 1 достигнута максимальная намагниченность среди исследованных образцов ($112\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). Образец 2 получали окислением совместно осажденных $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ раствором KClO_3 при $\text{pH} \sim 10$. Количество Zn составляло 5 мол.%. Рентгенограмма образца 2 (рис. 1) также соответствует структуре шпинели, однако вследствие малой интенсивности и уширенности отражений невозможно однозначно различить фазы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетита (Fe_3O_4). Диффузность рефлексов полученного при комнатной температуре образца 2 обусловлена его наноразмерным состоянием и/или малой упорядоченностью кристаллической решетки.

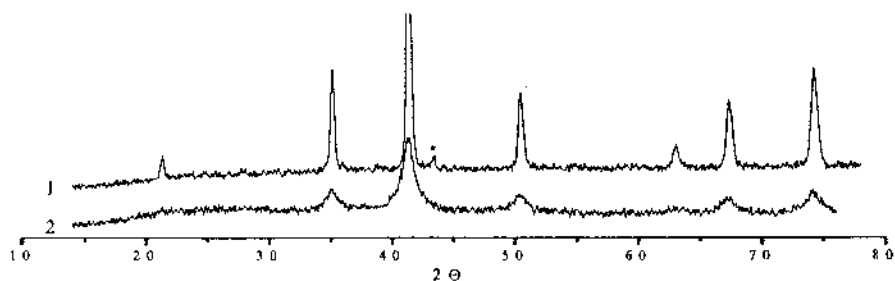


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1 и 2

Отдельные фазы оксидов или гидроксидов цинка рентгенографически не фиксируются, что позволяет сделать предположение о возможном образовании твердого раствора оксида цинка в оксиде железа. По данным ИК-спектроскопии, образец 2 имеет структуру Zn-замещенного магнетита с характерными полосами поглощения при 545 и 430 см^{-1} . Образование твердого раствора подтверждается сдвигом пер-

вой полосы в область меньших волновых чисел относительно индивидуального магнетита (550 см^{-1}), полученного аналогичным методом. Цинк-замещенный магнетит, полученный без высокотемпературной обработки, образован сферическими частицами размером $\sim 50 \text{ нм}$. Установлено, что легирование магнетита цинком (образец 2) привело к увеличению намагниченности насыщения сферических частиц от 60 до $68 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$.

Образец 3 ферримагнитных частиц получен гидролизом FeSO_4 с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и дальнейшим окислением суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ раствором KClO_3 при $\text{pH} \sim 9$ с образованием Fe_3O_4 . По результатам РФА (рис. 2) образец 3 состоит из магнетита средней степени закристаллизованности, удельная намагниченность материала $60 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Частицы имеют сферическую форму, размер – $25\text{--}40 \text{ нм}$, удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$.

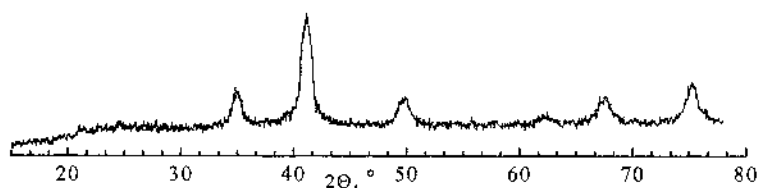


Рис. 2. Рентгенограмма образца 3

Образец 4 ферримагнитных частиц получен совместным гидролизом FeSO_4 и ZnSO_4 (7 мол.%) с образованием $\text{Zn}_x\text{Fe}(\text{OH})_2$, дальнейшим окислением суспензии раствором KClO_3 при $\text{pH} \sim 7$ до $\text{Zn-}\alpha\text{-FeOOH}$ и восстановлением его в водороде при $T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4$. По результатам РФА (рис. 3) образец 4 представляет собой хорошо закристаллизованные твердый раствор $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и частично восстановленный $\text{Fe}_3\text{O}_{4.5}$, удельная намагниченность материала $95 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Частицы имеют игольчатую форму $30 \times 300 \text{ нм}$, удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}} \sim 15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Образец 5 ферримагнитных частиц получен совместным гидролизом FeSO_4 и ZnSO_4 (3 мол.%) с образованием $\text{Zn}_x\text{Fe}(\text{OH})_2$, дальнейшим окислением суспензии раствором KClO_3 при $\text{pH} \sim 7$ до $\text{Zn-}\alpha\text{-FeOOH}$ и восстановлением его в водороде при $T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4$. По результатам РФА (рис. 4) образец 5 представляет собой хорошо закристаллизованный твердый раствор $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, удельная

намагниченность материала $102 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Частицы имеют игольчатую форму $30 \times 300 \text{ нм}$, удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}} \sim 15 \text{ м}^2/\text{г}$.

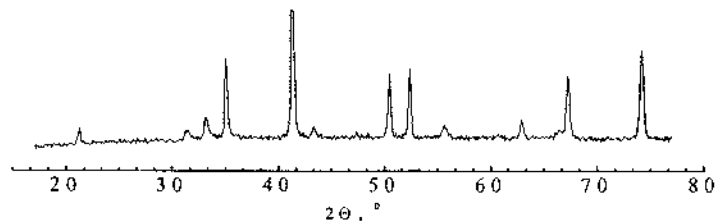


Рис. 3. Рентгенограмма образца 4

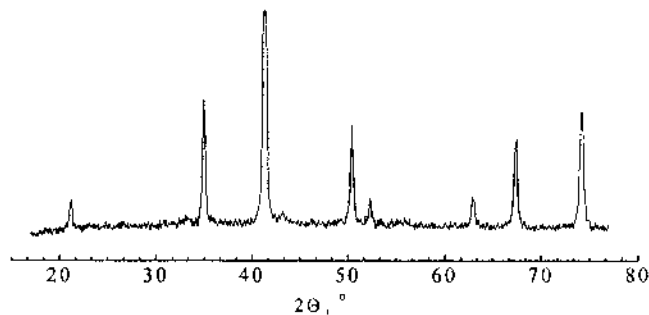


Рис. 4. Рентгенограмма образца 5

Приготовлены образцы магнитоуправляемых гидравлических жидкостей МРЖ-1 – МРЖ-5, содержащих в качестве основного магниточувствительного наполнителя 20 об.% карбонильного железа сферической формы ($\varnothing 3,3 \text{ мкм}$) с удельной намагниченностью насыщения $230 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и небольшие добавки 5,8 об.% наноразмерных частиц на основе оксида железа (номер образца МРЖ соответствует номеру образцов наноразмерных добавок).

На рис. 5 представлены зависимости вязкости η образцов МРЖ от индукции магнитного поля. Измерения проводились на реометре Physica MCR 301 Anton Paar с использованием ячейки пластина-пластина с возможностью подачи магнитного поля в соответствии с руководством по эксплуатации. Кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ образцов МРЖ снимались в режиме непрерывного сдвига с задаваемой скоростью сдвига в диапазоне от $0,01$ до 1000 с^{-1} при изменении индукции магнитного поля от 0 до $1,0 \text{ Тл}$ и температуры от 10 до $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Введение в состав МРЖ малых добавок наноразмерных ферри-магнитных частиц позволяет увеличить вязкость МРЖ в магнитном поле по сравнению с МРЖ традиционного состава. Вязкость МРЖ традиционного состава, содержащей 20 об.% частиц карбонильного железа (без добавления наноразмерных ферримагнитных частиц), равна 165 Па·с, а вязкость МРЖ-2 и МРЖ-3, содержащих дополнительно сферические частицы намагниченностью 68 и 60 А·м²/кг соответственно, равна 195 Па·с. Вязкость МРЖ-1, МРЖ-4, МРЖ-5, содержащих дополнительно игольчатые частицы с более высокой удельной намагниченностью 112, 95, 102 А·м²/кг соответственно, равна 250 Па·с. Сравнительные показатели представлены при индукции магнитного поля $B = 700$ мТл.

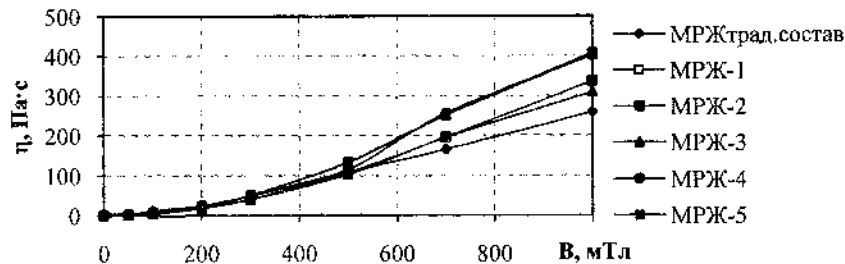


Рис. 5. Зависимости вязкости η образцов МРЖ от индукции магнитного поля, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 200$ с⁻¹, $T = 20$ °С

На рис. 6 представлены зависимости вязкости МРЖ-1 – МРЖ-5 и МРЖ традиционного состава от индукции магнитного поля при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 200$ с⁻¹ при изменении температуры от 10 до 60 °С.

Измерения показали, что образец МРЖ-4, содержащий небольшую добавку наноразмерных частиц цинксодержащего оксида железа игольчатой формы (30x300 нм) удельной намагниченности 95 А м²/кг, обладает наименьшим (около 15%) изменением вязкости в магнитном поле в исследуемом диапазоне температур, в то время как вязкость других образцов МРЖ изменяется почти на 40%. Таким образом, использование комплексной дисперсной фазы МРЖ позволяет увеличить вязкость МРЖ в магнитном поле при $T = 20$ °С и уменьшить изменение вязкости при изменении температуры.

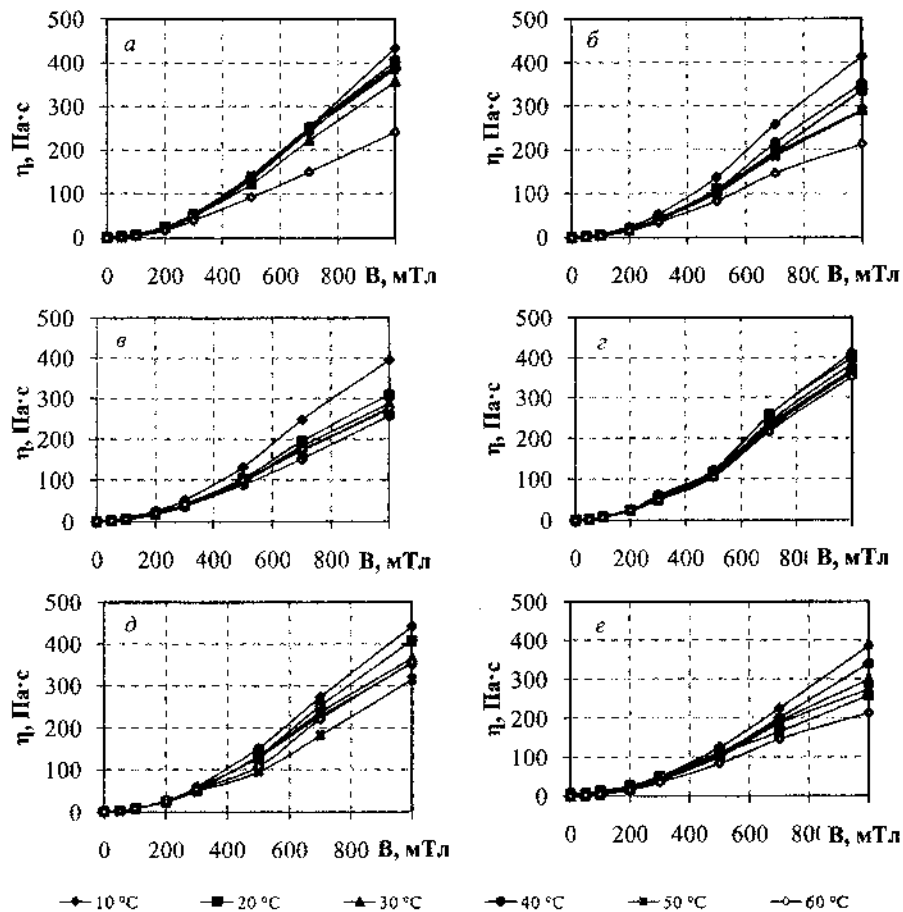


Рис. 6. Зависимости вязкости η образцов МРЖ-1 (а), МРЖ-2 (б), МРЖ-3 (в), МРЖ-4 (г), МРЖ-5 (д), МРЖ традиционного состава (е) от индукции магнитного поля

Литература

1. Kordonsky W. Magnetorheological Fluids and Their Applications // Materials Technology. 1993. Vol. 8, No. 11/12. P. 240.
2. Ghaffari A., Hashemabadi S., Ashtiani M. A review on the simulation and modeling of magnetorheological fluids // J. Intel. Mater. Sys. Struct. 2015. Vol. 26, No. 8. P. 881.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОСАЖДЕНИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

В. Л. Колпащиков, А. И. Шнип

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

Разработана математическая модель и ее программная реализация, на основе которой проведено детальное численное моделирование осаждения углерода при синтезе наноструктурированного углеродного материала в проточном реакторе с внешним нагревом. Показано наличие ряда тепловых режимов, в которых удовлетворяются все требования, необходимые для того, чтобы в этом процессе могли образовываться наноструктурированные углеродные материалы.

Введение. В последнее время CVD-методы применяются для получения углеродных и других наноматериалов, а также в технологиях очистки газов [1–4]. В работе [5] была выдвинута гипотеза и приведено достаточно убедительное ее обоснование, что транспорт осаждающегося углерода из зоны нагрева и разложения сырья к подложке в плазмохимическом реакторе получения наноструктурированного углерода осуществляется в форме наночастиц с участием термофорезного механизма. Это позволяет надеяться, что таким же образом углерод может осаждаться и в реакторах с внешним нагревом. В настоящей работе построена математическая модель CVD-процесса с внешним нагревом, предназначенного для синтеза углеродных наноматериалов в трубчатом химическом реакторе. Высокотемпературная зона в нем выполнена из тугоплавких материалов, а зона осаждения частиц – из железо-никелевых сплавов, которые участвуют в формировании наноструктурированного углерода, а нагрев осуществляется трубчатой электропечью со специальным распределением температуры вдоль печи. Депозит может удаляться из трубки реактора скребком в процессе синтеза, либо часть реактора в зоне осаждения является съемной и заменяется по мере накопления депозита.

Математическая модель CVD-процесса. Здесь разработана и исследована математическая модель CVD-процесса в котором основной стадией является образование и осаждение наночастиц из газовой фазы. Рассматривается трубчатый химический реактор, через который прокачивается газообразное сырье, представляющее собой смесь воздуха с метаном, сильно разбавленную нейтральным газом (азот). Реактор нагревается трубчатой печью, инициирующей нагрев и химические реакции разложения углеводорода, с образованием свободного углерода и его последующей конденсацией в наночастицы, а также формирующей температурное поле в газовой среде, отвечающее за термофорезный механизм осаждения наночастиц. Выходя из зоны нагрева, частицы осаждаются на стенки реактора под действием сил термофореза, возникающих вследствие высоких градиентов температуры в газовой среде.

Система уравнений тепло- и массопереноса, определяющих математическую модель, включает в себя уравнение конвективного теплообмена в газовой среде, учитывающее теплообмен как с газовой средой внутри реактора, так и конвективный, а также лучистый теплообмен со стенками печи. К ним добавляется уравнение массопереноса, описывающее процесс осаждения частиц вследствие термофореза.

Задача рассматривается в пределах всей длины реактора в цилиндрической системе координат, в которой ось z направлена вдоль оси реактора, начало координат – в начале расчетной зоны. На входе в зону (при $z = 0$) ставятся начальные условия равенства температуры газовой смеси температуре окружения. Поперечный профиль скорости газа в реакторе считается пуазейлевым, но средняя по сечению скорость зависит от z , поскольку плотность газа существенно изменяется за счет нагрева и охлаждения. В случае теплообмена определяющим является массовый расход газа, а не его скорость, поэтому в силу постоянства массового расхода данная зависимость явно в уравнение теплопереноса не входит. Влиянием теплоты реакции частичного окисления метана пренебрегаем, так как она в 22 раза меньше, чем при полном окислении и, кроме того, ее влияние дополнительно ослаблено разбавлением смеси инертным газом.

С учетом изложенного задача теплопереноса формулируется следующим образом:

$$\frac{2Gc_g}{\pi R^2} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где $T(z, r)$ – температура газа; G – массовый расход газа; c_g – удельная теплоемкость газа; $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности газа в зависимости от температуры; R – внутренний радиус реактора.

Краевые условия для (1):

$$T(0, r) = T_{00}, \quad T_w(0) = T_{00}. \quad (2)$$

Для определения температуры стенки реактора T_w используем следующее уравнение, вытекающее из условия сшивки тепловых потоков по обе стороны стенки, которое учитывает конвективный и лучистый теплообмен наружной стенки реактора с печью и кондуктивный теплообмен его внутренней стенки с газовым потоком:

$$\alpha(T_0(z) - T_w(z)) + \sigma \epsilon(T_w(z)) (T_0^4(z) - T_w^4(z)) = \lambda(T(R, z)) \frac{\partial T(z, R)}{\partial r}, \quad z \in [0, L], \quad (3)$$

где α – коэффициент конвективного теплообмена между наружной стенкой реактора и печью; $T_0(z)$ – распределение температуры вдоль печи; $\epsilon(T)$ – эффективная степень черноты для лучистого теплообмена между реактором и печью в зависимости от температуры; σ – постоянная Стефана–Больцмана; L – длина расчетной зоны.

Уравнение массопереноса записывается исходя из оценок, подтверждающих, что основным механизмом переноса частиц является термофорез, а броуновской диффузией можно пренебречь. В наших условиях это справедливо для частиц диаметром 30 нм и выше. С учетом этого уравнение для распределения концентрации частиц φ примет вид

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\varphi(z, r) (U_g(z, r) + V_z(z, r)) \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \varphi(z, r) V_r(z, r)) = 0, \quad (4)$$

где $U_g(z, r)$ – поле скорости газа, а z -компонента и r -компонента скорости термофореза выражаются как

$$V_z(z, r) = -K \frac{v(T(z, r))}{T(z, r)} \frac{\partial T(z, r)}{\partial z}, \quad (5)$$

$$V_r(z, r) = -K \frac{v(T(z, r))}{T(z, r)} \frac{\partial T(z, r)}{\partial r}, \quad (6)$$

где K – коэффициент термофореза; $v(T)$ – зависимость кинематической вязкости газа от температуры.

Распределение скорости газа после нахождения температурного поля $T(z, r)$, описываемого уравнениями (1), (2) с помощью средней по сечению плотности газового потока $\bar{\rho}_r(z)$

$$\bar{\rho}_r(z) = \frac{2}{R^2} \int_0^R \rho_n \frac{T_n}{T(z, x)} \left(1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2\right) x dx, \quad (7)$$

запишется как

$$U_r(z, r) = \frac{2G}{\pi R^2 \bar{\rho}_r(z)} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right), \quad (8)$$

где ρ_n – плотность газовой смеси при нормальных условиях, $T_n = 0$ °С.

Уравнение (1) для тепловой задачи с краевыми условиями (2) решалось численно в пакете Mathcad методом прямых.

Распределение температуры вдоль оси печи $T_0(z)$ задавалось порообразным профилем с наклонными краями таким, что наклон и положение нарастающей и убывающей ветви распределения, а также уровень температурной «полочки» за порогом можно независимо варьировать (кривая δ на рис. 1, б) для того, чтобы можно было выбрать оптимальный режим осаждения путем настройки распределения температуры в нагревателе. Обязательными требованиями к температурному режиму являются: нагрев рабочей смеси до температуры выше температуры реакции пиролиза углеводородного сырья и осаждение большей части свободного углерода в зоне с температурой стенки реактора около 600–800 °С, так как именно в этом диапазоне температур благодаря растворимости углерода в материале стенки возникают механизмы синтеза наноструктурированного углерода. Распределения температуры вдоль оси печи были выбраны в ходе серии численных экспериментов исходя именно из этих требований.

Результаты численного моделирования. Численные расчеты были выполнены для конкретных данных, моделирующих следующий процесс. Реактор представляет собой трубку внутренним радиусом

$R = 1$ см, длиной $L = 1$ м, расходом 1,2 норм.л/мин. Для зависимостей коэффициента теплопроводности газовой смеси $\lambda(T)$ и степени черноты стенки реактора $\epsilon_w(T)$ от температуры использовались аппроксимации справочных данных полиномом третьего порядка и линейная аппроксимация соответственно.

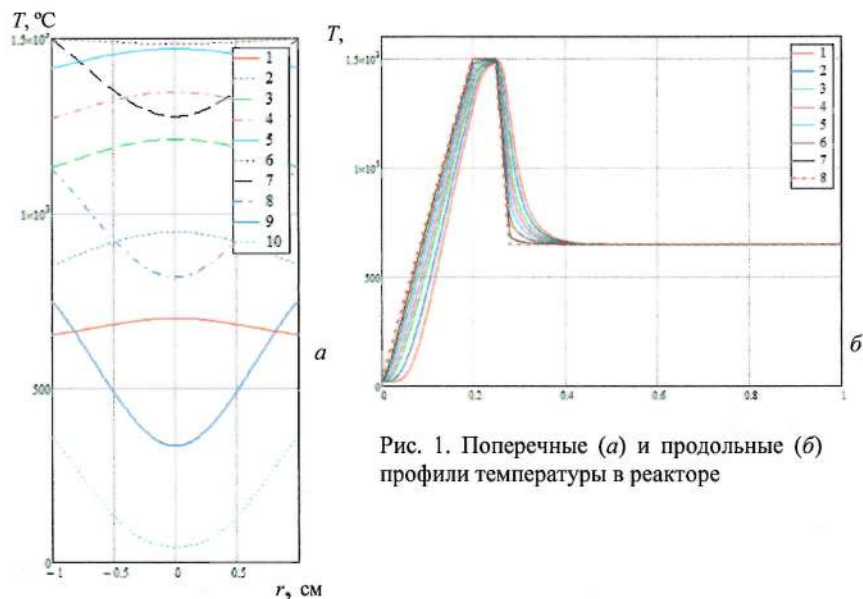


Рис. 1. Поперечные (а) и продольные (б) профили температуры в реакторе

После решения тепловой задачи для каждого z определялась средняя по сечению скорость газа с учетом его температурного расширения и строилось поле скорости газа в реакторе, учитывающее этот эффект согласно соотношению (8).

На рис. 1 показано распределение температуры газовой смеси в реакторе для одного из рассмотренных профилей температуры электродной печи, для которых выполняются условия образования наноструктурированных углеродных материалов.

Для определения основных характеристик массообмена необязательно решать уравнение массопереноса, большую часть интересующей нас информации можно получить из анализа траекторий частиц движущихся под действием термофореза и сноса газовым потоком. С учетом того, что характерное время реакции образования свободного

углерода, нуклеации паров и образования частиц значительно меньше, чем характерные времена тепло- и массопереноса, можно считать, что частицы образуются на поверхности изотермы, соответствующей температуре реакции $T_r = 1000$ °С.

В силу цилиндрической симметрии задачи в плоскости zr этой поверхности соответствует линия, задаваемая функцией $Z_{\text{fr}}(r)$, которая для каждого r определяет координату $Z_{\text{fr}}(r)$ на линии фронта реакции.

Траектории частиц задаются функциями $\hat{z}(t)$ и $\hat{r}(t)$, которые находятся из следующей системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d\hat{z}(t)}{dt} = U_g(z, \hat{r}(z)) - K \frac{v(T(z, \hat{r}(z)))}{T(z, \hat{r}(z))} \frac{\partial T(z, \hat{r}(z))}{\partial z}, \quad (9)$$

$$\frac{d\hat{r}(t)}{dt} = -K \frac{v(T(z_1, \hat{r}(z_1)))}{T(z_1, \hat{r}(z_1))} \frac{\partial T(z_1, \hat{r}(z_1))}{\partial r}. \quad (10)$$

Начальные условия для траекторий задаются на изотерме, соответствующей температуре реакции, описываемой функцией $Z_{\text{fr}}(r)$. Таким образом, начальные условия задаются как

$$\hat{r}(t)|_{t=0} = r_0, \quad \hat{z}(t)|_{t=0} = Z_{\text{fr}}(r). \quad (11)$$

Решение системы уравнений (9), (10) с начальным условием (11) описывает траекторию, начинающуюся на фронте реакции в точке с радиальной координатой равной r_0 . Траектории частиц, построенные на основе численного решения системы (9), (10) для случая температурного поля, представленного на рис. 1, показаны на рис. 2. Для каждого режима существует критическая траектория, являющаяся пограничной между траекториями, упирающимися в стенку (частица осаждается) и асимптотически приближающимися к стенке, но никогда ее не касающимися. Радиальная координата r_c точки начала критической траектории на фронте реакции называется критическим радиусом. Учитывая указанное свойство критической траектории, по критическому радиусу можно рассчитать эффективность осаждения ϵ , т. е. массовую долю частиц, осаждающихся на стенку реактора, отнесенную ко всем частицам, образующимся на фронте реакции в предполо-

жении, что концентрация частиц равномерно распределена по сечению потока, а также с учетом параболического характера профиля скорости потока. Тогда

$$\varepsilon = G \int_{r_c}^R 2 \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) 2\pi r dr / G\pi R^2 = 4 \left(\frac{r_c^2}{2R^2} - \frac{r_c^4}{4R^4} \right). \quad (12)$$

Для определения удельного массового потока на стенке необходимо построить зависимость от z координаты r такой точки на фронте реакции, для которой выходящая из нее траектория попадает на стенку в точке с координатой z . Обозначим эту зависимость функцией $\hat{r}_w(z)$, она находилась на основе численного решения системы (9), (10) специальным программным модулем, в котором значение параметра t , соответствующее пересечению траекторией стенки реактора, определялось методом пристрелки, а затем по этому значению с помощью функции $\hat{z}(t)$ находилась координата z этой точки пересечения. Оказалось, что данная зависимость в некоторой части случаев неоднозначна и имеет верхнюю и нижнюю ветвь, для описания которых введены обозначения $\hat{r}_w^u(z)$ и $\hat{r}_w^d(z)$ соответственно.

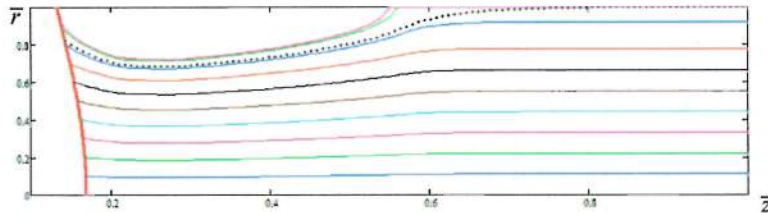


Рис. 2. Траектории частиц в безразмерных переменных $\bar{r} = r / R$, $\bar{z} = z / L$ для температурного поля, представленного на рис. 1. Жирная линия – фронт реакции, пунктирная – критическая траектория. Рассчитанная эффективность осаждения $\varepsilon = 0,094$

Верхняя ветвь этой зависимости соответствует частицам, осаждающимся по нестандартному сценарию, обнаруженному впервые в [6], т. е. частицам, которые после образования сначала уходят в тыловую от фронта реакции область, а нижняя ветвь – частицам, движущимся по стандартному сценарию, т. е. с самого начала вниз по потоку.

ку от фронта реакции. В силу изложенного безразмерный по среднему несомому газом через сечение трубы удельному потоку массы вещества удельный массовый поток осаждаемых частиц на стенке складывается из двух составляющих, определяемых двумя описанными ветвями зависимости $\hat{r}_w(z)$ следующим образом:

$$Q_m(z) = 2 \left(1 - \frac{\hat{r}_w^u(z)^2}{R^2} \right) \hat{r}_w(z) \left| \frac{d\hat{r}_w^u(z)}{dz} \right| + 2 \left(1 - \frac{\hat{r}_w^d(z)^2}{R^2} \right) \hat{r}_w(z) \left| \frac{d\hat{r}_w^d(z)}{dz} \right|, \quad (13)$$

На рис. 3 показано распределение полного потока $Q_m(z)$, рассчитанное согласно (13) для режимов, представленных на рис. 1 и 2 соответственно. Для оценки выполнимости условий, обеспечивающих возможность образования углеродных наноматериалов, приведены также соответствующие температуры стенки реактора в зоне осаждения.

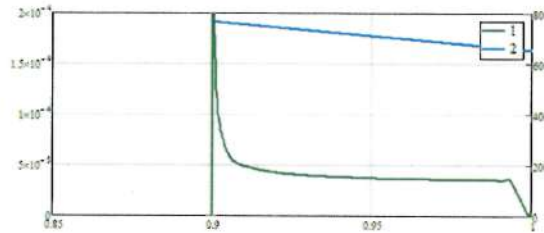


Рис. 3. Безразмерный поток массы осаждающихся частиц Q_m (1) и температура стенки реактора T_0 ($^{\circ}\text{C}$) (2) для температурных полей, представленных на рис. 1 и 2. Рассчитанная эффективность осаждения $\varepsilon = 0,094$

Таким образом, результаты численных экспериментов на основе разработанной модели показали наличие ряда тепловых режимов (распределений температуры вдоль оси печи), в которых удовлетворяются все требования, необходимые для того, чтобы в этом процессе могли образовываться наноструктурированные углеродные материалы. Рассчитаны технические и режимные параметры для реализации этих условий.

Полученные данные и созданная модель могут найти применение для разработки процессов получения наноматериалов и высокочистых веществ.

Литература

1. Walker K. L. Thermophoretic deposition of small particles in the modified chemical vapour deposition (MCVD) process / K. L. Walker, F. T. Geyling, S. R. Nagel // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1980. – Vol. 63, No. 9-10. – P. 552.
2. Nagendra, K. Modeling of soot deposition in wavy-fin exhaust gas recirculator coolers / K. Nagendra, D. Tafti, A. Viswanathan // *Intern. J. Heat & Mass Transfer.* – 2011. Vol. 54. – P. 1671–1681.
3. Бринь, А. А. Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока в трубе / А. А. Бринь, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // *ЖТФ.* – 2008. – Т. 79, вып. 9. – С. 41–45.
4. Фисенко, С. П. Термофорез и броуновская диффузия наночастиц в проточном реакторе / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // *ЖТФ.* – 2012. – Т. 82, вып. 3. – С. 23–29.
5. Волжанкин, В. М. О механизме переноса углерода к поверхности осаждения в проточном электроразрядном реакторе для синтеза углеродных наноматериалов / В. М. Волжанкин, А. В. Крауклис, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // *ИФЖ.* – 2008. – Т. 81, № 1. С. 137–146.
6. Kolpashchikov, V. L. Homogeneous-heterogeneous mechanism of nanoparticle formation in the heating zone of a CVD reactor / V. L. Kolpashchikov, A. I. Shnip // 12th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. 23–26 September 2013, Saints Constantine and Helena, Varna, Bulgaria. – Book of Abstracts. – P. 18.

**ФОРМИРОВАНИЕ ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫХ
МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**Т. В. Галковский¹, В. В. Жилинский¹, И. М. Жарский¹,
А. И. Захлебаева², Г. Г. Горох²**

¹Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск

²Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, gorokh@bsuir.by

Проведены исследования по формированию композиционных матрично-пленочных оксидных структур на примере хемочувствительных слоев $Mo-FeO/Al_2O_3/Si$ и $Fe-SnO_2/Al_2O_3/Si$ с использованием методов химического и электрохимического осаждения на поверхность пористого анодного оксида алюминия. Полученные структуры исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и электроннозондового микроанализа, что позволило подтвердить предполагаемый состав оксидных структур. Исследованы электронно-транспортные свойства полученных функциональных структур в диапазоне температур от 20 до 200 °С. Зафиксирован полупроводниковый характер электропереноса в полученных структурах с незначительным гистерезисом при циклировании температуры. Установлено, что сформированные $Mo-FeO/Al_2O_3/Si$ и $Fe-SnO_2/Al_2O_3/Si$ структуры проявляют хемочувствительность к присутствию в воздушной среде паров аммиака на уровне 15% при невысокой температуре детектирования на уровне 100 °С.

Решение целого ряда проблем, относящихся к защите окружающей среды, управлению технологическими процессами, контролю физиологического состояния человека, качества продуктов питания и т. д., требует создания электронных устройств, позволяющих регистрировать и классифицировать наличие химических веществ и их смесей в воздухе, анализировать запахи [1]. В связи с этим, важное место в микроэлектронике и твердотельной электронике занимает в последние годы разработка технологии получения, а также исследование полупроводниковых пленок, чувствительных к составу газовой среды. значи-

тельные трудности связаны с получением воспроизводимых и достаточно стабильных тонких оксидных пленок. Полупроводниковые датчики реагируют на присутствие в атмосфере большого числа различных газов, и установить сорт воздействующего газа весьма сложно [2].

В ходе экспериментов разработаны методики электрохимического формирования композиционных активных слоев на основе смешанных полупроводниковых оксидов для газоанализирующих сенсорных устройств [3, 4]. Проводились эксперименты по получению металлоксидных пленок из растворов электрохимическим методом на матрицах нанопористого анодного оксида алюминия (АОА), сформированных на поверхности кремниевых пластин [5].

При электрохимическом осаждении хеморезистивной пленки из диоксида олова осуществляли электрохимическое окисление Sn(II) в Sn(IV) при напряжении 50–60 В в 1% растворе SnSO₄ на поверхности пористой матрицы АОА, инициируя осаждение гидроксидов олова(IV) в порах АОА. Далее образцы отжигали на воздухе при 750–850 °С в течение 30–45 мин. Для формирования пленок из смешанных оксидов (MoO₃–SnO₂, MoO₃–Fe₂O₃, WO₃–Fe₂O₃, MoO₃–SnO₂) чередовали слои различных гидроксидов металлов. Операции по нанесению хеморезистивного слоя повторяли 2–6 раз для достижения оптимального электрического сопротивления.

По данным электронной микроскопии, для структуры Si/Al₂O₃/Mo-SnO₂ наблюдается формирование функционального покрытия на поверхности матрицы АОА толщиной до 100 нм. При этом, как видно из рис. 1, *а*, здесь преобладает горизонтальный механизм роста [6]. Поверхность полученной матрично-пленочной структуры характеризуется пониженным структурным совершенством (рис. 1, *б*).

При формировании оксидного функционального покрытия Mo-FeO на поверхности пористой анодной матрицы оксида алюминия было установлено, что толщина пленки достигает порядка 1,4 мкм (рис. 2, *а*). Поверхность полученной структуры имеет незначительные поверхностные, локальные образования (рис. 2, *б*).

Элементный анализ, проведенный для данных структур, показал присутствие молибдена, кислорода и олова, что указывает на металлоксидный характер образованной полупроводниковой оксидной пленки. Однако предположить состав полученной структуры затруднительно, так как подложка АОА вносит существенный вклад в общее содержание атомов кислорода в полученных структурах. Для установ-

ления электронно-транспортных свойств, полученных матрично-пленочных структур, проводилось измерение температурной зависимости электросопротивления в интервале температур от 20 до 250 °С (рис. 3).

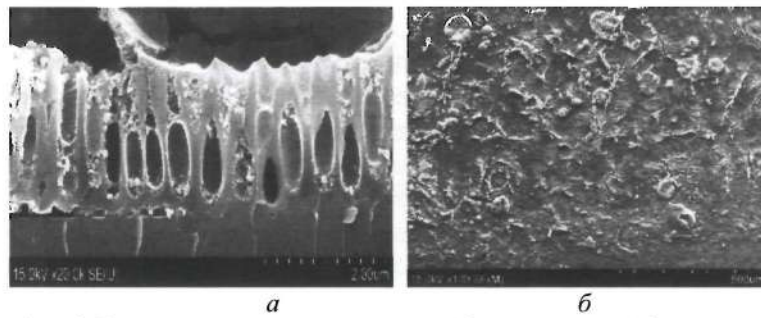


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение скола (а) и поверхности структуры Si/ Al₂O₃/Mo-SnO₂ (б)

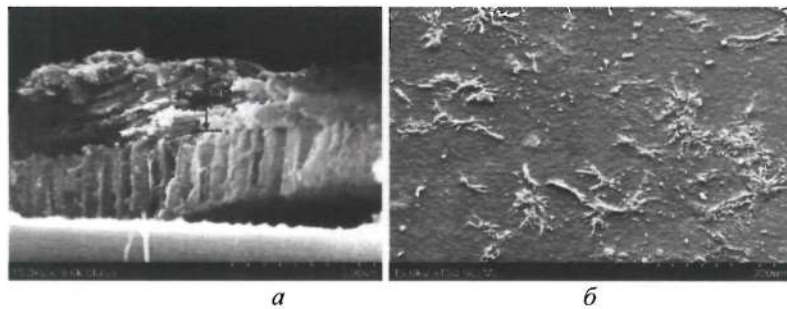


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение скола (а) и поверхности структуры Si/ Al₂O₃/Mo-FeO (б)

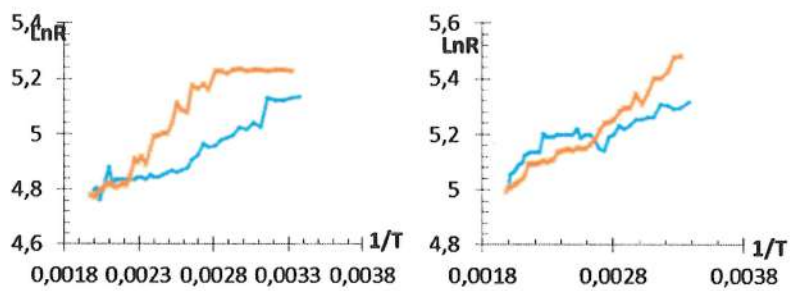


Рис. 3. Изменение электросопротивления от температуры для пленочной структуры Mo-SnO₂ (а) и Mo-FeO сформированной на пористой анодной матрице электрохимическим методом (б)

Из представленных зависимостей видно, что для структуры Mo-SnO₂ и Mo-FeO при нагревании наблюдается уменьшение электросопротивления более чем в 2 раза, а при охлаждении – увеличение электросопротивления. В ходе циклического изменения температуры было установлено, что наибольшей стабильностью и меньшим значением гистерезиса характеризуется структура Mo-FeO. Данная структура характеризовалась отклонением начального и конечного электросопротивления менее чем на 10% в рамках циклических измерений. Наиболее достоверная линейаризация наблюдается в координатах $\ln(R) = 1/T$, что указывает на преобладание зонного механизма проводимости при нагревании и охлаждении [1]. Оценочное значение энергии активации для структуры Mo-SnO₂ составило порядка 7,4 мэВ, а для структуры Mo-FeO – 7,1 мэВ.

Для исследования газочувствительности сформированных структур использовалась лабораторная установка, в которую напускалась газоздушная аммиачная смесь. Подложка при этом нагревалась до температуры 100 °С. Напуск газа проводился в импульсном режиме. В каждом опыте напуск активных газов осуществлялся 2-3 раза. Для полученных матрично-пленочных структур были зафиксированы отклики в полторакратном размере, в виде увеличения электросопротивления, при напуске паров аммиака (рис. 4).

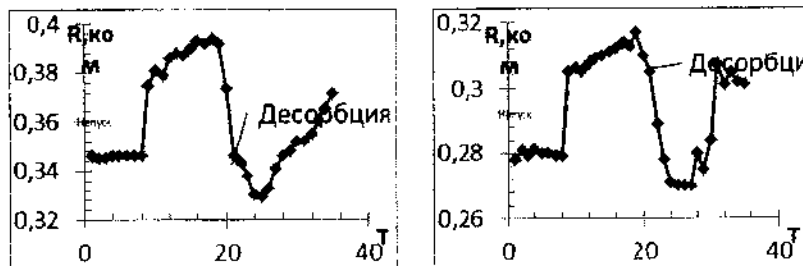


Рис. 4. Отклики пленочной структуры Mo-SnO₂ (слева) и Mo-FeO (справа) на аммиак (5 мл)

Сформированы и изучены пленочные структуры Mo-SnO₂ и Mo-FeO на пористой поверхности Si/Al₂O₃. Сделаны снимки, показывающие структуры полученных пленок. С целью точного определения их состава проведен элементный анализ. После проведения электрофизических исследований установлено, что пленкам присуща проводимость p-типа. Исследования хемочувствительности доказывают, что

после определенных доработок пленки данной структуры могут быть использованы в качестве чувствительного слоя газовых датчиков для определения аммиака в воздушной среде.

Литература

1. Lasisi, A. R. Fabrication and characterization of tin sulphide SnS sashed thin film solar cells / A. R. Lasisi // J. of Science and Technology. – 2016. – Vol. 7, No. 4. – P. 3887–3890.
2. Vijayakumar, K. M. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. M. Vijayakumar // J. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. – Vol. 10, No. 24. – P. 929–935.
3. Магнитные металлоксидные наноструктуры на поверхности алюминия / А. В. Болтушкин, В. Г. Шадров, Л. Б. Сосновская, Л. В. Немцевич // Материаловедение. – 2004. – № 7. – С. 37–43.
4. Functional multicomponent metal oxides in the anodic alumina matrixes / G. Gorokh, A. Zakhlebayeva, N. Bogomazova, V. Zhilinskiy, A. Murashkevich // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы междунар. науч.-техн. конф. 28–30 ноября 2017 г. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 133–136.
5. Химический синтез смешанных металлооксидов $Sr_xMg_yO_z$ в матрицах анодного оксида алюминия / Г. Г. Горох, А. И. Захлебаева, А. В. Пянко, В. В. Жилинский, Н. В. Богомазова // Наноструктурные материалы–2016: Беларусь–Россия–Украина: материалы V Междунар. науч. конф. Минск, 22–25 ноября, 2016 г. – Минск, 2016. – С. 275–277.
6. Jadhav, U. M. Room Temperature Deposition of Nanocrystalline CdS Thin Film by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method / U. M. Jadhav, Patel S. N : Res. J. Material Sci. India, 2013. – P. 156–165.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОЙ СУЛЬФОНАТ КАЛЬЦИЕВОЙ СМАЗКИ

В. И. Жорник, В. П. Ивахник, А. В. Ивахник, А. В. Запольский

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск
zhornik@inmash.bas-net.by

Представлены особенности строения комплексной сульфонат кальциевой дисперсной фазы, включающей частицы нанокальцита в стабилизирующей их оболочке, состоящей из амфифильных жидкокристаллических полимеров. Подобная структура дисперсной фазы обеспечивает формирование на высоком уровне всего комплекса реологических, трибологических и других свойств смазки. Показаны перспективные области применения комплексной сульфонат кальциевой смазки.

Введение. Пластичные смазочные материалы (ПСМ) представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят дисперсионная среда (масло), дисперсная фаза (загуститель – мыла, твердые углеводороды и др.) и наполнитель в виде присадок (маслорастворимых веществ) или добавок (нерастворимых в масле мелкодисперсных твердых компонентов). Отличительная особенность ПСМ состоит в их тиксотропности, под которой понимается способность дисперсных систем к самопроизвольному восстановлению механически разрушенных структурных связей. Это специфическое свойство коагуляционных структур, в которых частицы дисперсной фазы взаимодействуют через тончайшие прослойки дисперсионной среды или поверхностно-активных веществ (ПАВ), связанные с поверхностью частиц силами межмолекулярного взаимодействия. Такие связи между частицами имеют малую прочность, легко разрушаются и легко восстанавливаются при сближении на расстояние действия поверхностных сил притяжения [1]. Благодаря этому качеству пластичные смазки способны в зависимости от условий работы обладать свойствами твердых или жидких веществ.

Результаты исследований и их обсуждение. Наноразмерные частицы в силу своей высокой реакционной активности способны

существенным образом влиять на характер протекания физико-химических явлений как в процессе структурообразования самого смазочного материала, так при трибологическом взаимодействии пар трения в присутствии нанокomпозиционного смазочного материала. Эффективная реализация структурирующей способности наночастиц добавки в пластичных смазках возможна двумя путями: а) введение наноразмерных добавок на начальной стадии получения ПСМ в дисперсионную среду до введения компонентов загустителя и их взаимодействия, при необходимости их диспергирование до требуемых размеров и стабилизация частиц в структуре дисперсной фазы смазки (*физический способ*); б) синтез наноразмерной добавки непосредственно в дисперсионной среде смазки, ее стабилизация и участие стабилизированной добавки в формировании структурного каркаса ПСМ (*химический способ*).

В качестве стабилизаторов вводимых в ПСМ наноразмерных добавок могут выступать полимеры. Так, в работе [2] описан метод получения наночастиц, используемых в качестве присадок к смазочным маслам, структура которых имеет ядро в виде наноразмерной частицы и стабилизирующую полимерную оболочку (рис. 1).

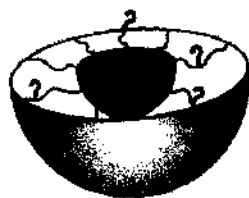


Рис. 1. Схема стабилизации наноразмерной частицы полимерами [2]

Примером подобного подхода в применении наночастиц в смазочных материалах может служить создание так называемых кондиционеров металла – ER-победителей трения, в которых использованы наночастицы железа в стабилизирующей полимерной оболочке. В подобных ПСМ наночастицы располагаются отдельно от волокон дисперсной фазы и не участвуют в процессах структурообразования. В них наночастицы начинают проявлять свои положительные качества при попадании в зону трения совместно с остальными компонентами смазочного материала. При этом происходит разрушение стабилизирующей оболочки и освободившаяся наночастица железа, обладая высочайшей поверхностной активностью, осаждается

на металлических поверхностях узла трения, оказывая положительное влияние на протекание трибологических процессов в трибоконтакте [3].

Другим направлением в развитии идей нанотехнологий применительно к смазочным материалам является создание комплексных сульфонат кальциевых дисперсных фаз. В этом случае реализуется химический способ получения нанокomпозиционных пластичных смазок, при котором в реакторе синтезируется как необходимая наночастица, так и стабилизирующая ее оболочка. Положительного результата удалось добиться при использовании специально синтезированной алкилбензолсульфоновой кислоты, которая после нейтрализации гидроксидом кальция, образует соли с ярко выраженными дифильными (амфифильными) свойствами в виде поверхностно-активного вещества (ПАВ) со структурой жидкокристаллического полимера (рис. 2).

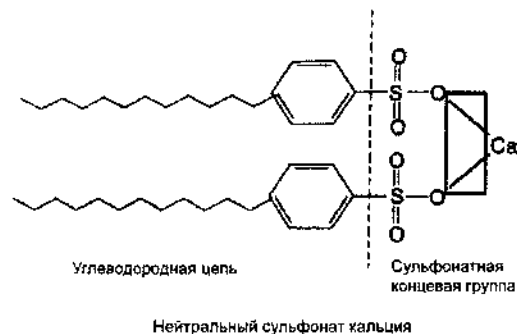


Рис. 2. Структура алкилбензолсульфоната кальция

Длинные алкидные цепочки являются гидрофобными и хорошо растворимы в маслах. Противоположные сульфонат кальциевые участки гидрофильны и, отталкиваясь от молекул масла, проявляют склонность к взаимному структурированию и образованию мицелл. В этом случае важными структурными агентами являются как наночастица карбоната кальция в модификации кальцита, так и ее стабилизирующая оболочка, состоящая из амфифильных жидкокристаллических полимеров. Центральная часть мицеллы (ядро, состоящее из нанокристаллов карбоната кальция) определяет, в основном, антифрикционные свойства, а оболочка ответственна за такие параметры смазки как водостойкость, температура каплепадения, предел прочности, защитные, вязкостные и адгезионные свойства.

На рис. 3 представлены элементы дисперсной фазы комплексных сульфонат кальциевых смазок. Структура дисперсной фазы таких смазок крайне разнообразна и зависит от величины молекулярной массы сформировавшейся мицеллы, переходя от сферической (игльчатой) формы к цилиндрической, затем к дискообразной и, наконец, к пластинчатой (ленточной). Можно предположить, что последняя из названных форм мицелл является наиболее предпочтительной с точки зрения обеспечения высоких антифрикционных свойств смазки. При этом общая объемная структура дисперсной фазы сульфонат кальциевой смазки формируется в виде подвижного пространственного каркаса, характеризующегося высокой степенью адаптивности к уровню механической и термической нагруженности.

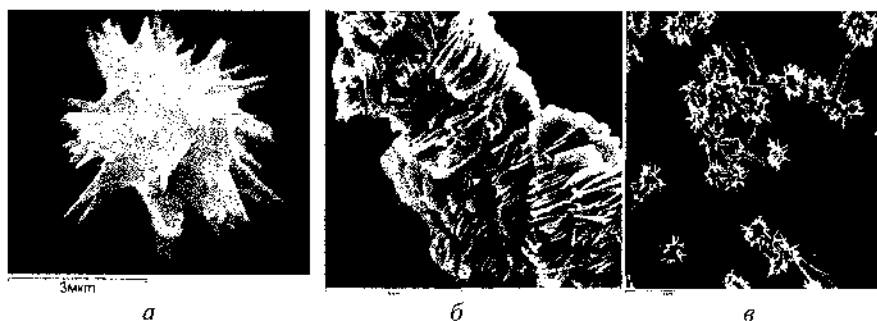


Рис. 3. Элементы дисперсной фазы комплексной сульфонат кальциевой смазки: *a* – глобулярная игльчатая структура; *b* – ленточная структура; *v* – совмещение глобулярных и ленточных структур

Кристаллы кальцитов в полимерных оболочках обеспечивают высокие эксплуатационные свойства сульфонат кальциевых смазок. Комплексная сульфонат кальциевая смазка благодаря особенностям строения ее дисперсной фазы, имеющей вид подвижного каркаса, состоящего из совокупности конгломератов единичных мицелл, существенно превосходит по уровню механической стабильности, например, безводную кальциевую смазку, которая имеет более жесткий структурный каркас в виде совокупности волокон или стрежней [4].

В таблице приведены сравнительные данные по физико-химическим свойствам комплексной сульфонат кальциевой (*k-SulCa*) и безводной кальциевой (*б-Са*) пластичных смазок.

Физико-химические характеристики пластичных смазочных материалов

Показатель	Метод оценки	Вид дисперсной фазы	
		k-SulCa	б-Ca
Температура каплепадения, °С	D2265	318	174
Пенетрация, 60 дв. ударов, мм·10 ⁻¹	D217	281	272
Вымываемость водой при 80°С, %	D1264	0,42	0,7
Механическая стабильность на роликовом приборе Shell, 25 г, %		3,6	23,2
Противозадирные характеристики на ЧМТ, Р ₃ , кг	D2596	500	160
Показатель износа на ЧМТ, мм	D2265	0,45	0,54

В процессе трибозаимодействия в комплексной сульфонат кальциевой смазке происходит разрушение только быстровосстанавливающейся тиксотропной компоненты структуры дисперсной фазы, в то время как, например у безводной кальциевой смазки наряду с тиксотропной разрушается и кристаллизационная составляющая структуры дисперсной фазы, что обуславливает необратимые процессы деградации смазочного материала.

В настоящее время в Республике Беларусь по техническим условиям ТУ ВУ 190410065/017-2014, разработанным ОИМ НАН Беларуси совместно с ОДО «Спецсмазки», выпускаются опытные партии комплексной сульфонат кальциевой смазки OIMOL KSC WR 2 для ряда промышленных предприятий Республики Беларусь (ОАО «Белорусская металлургическая компания», ОАО «Березовский КСИ», ЗАО «Солигорский ИПР с ОП» и др.).

Заключение. Комплексная сульфонат кальциевая смазка благодаря особенностям строения ее дисперсной фазы, имеющей вид подвижного каркаса, состоящего из совокупности конгломератов единичных мицелл, существенно превосходит по уровню механической стабильности безводную кальциевую смазку, которая имеет более жесткий структурный каркас в виде совокупности волокон или стрежней. Повышенная механическая стабильность комплексной сульфонат кальциевая смазка обуславливает перспективность ее применения в тяжелонагруженных и высокотемпературных узлах трения, а также условиях действия ударных нагрузок.

Особенности строения комплексной сульфонат кальциевой дисперсной фазы, включающей частицы нанокальцита в стабилизирующей их оболочке, состоящей из амфифильных жидкокристаллических полимеров, обеспечивают формирование на высоком уровне всего комплекса реологических, трибологических и других свойств, предъявляемых к современным пластичным смазочным материалам, без внесения специальных присадок или добавок. Комплексные сульфонат кальциевые смазки представляют собой новый смазочный материал для широкого спектра применения в машиностроении, металлургии, на транспорте, в горнодобывающей технике, в пищевой промышленности и других отраслях.

Литература

1. Ваванов, В. В. Автомобильные пластичные смазки / В. В. Ваванов, В. В. Вайншток, А. А. Гуреев. – М.: Транспорт, 1986. – 144 с.
2. Диспергируемые в масле наночастицы полимера: заяв. WO2007068102 Канада, МПК7 C10M171/06 / Liu Guojun; заявитель Queen University All Kingston. – заявл. 12.12.2006; опубл. 21.06.2007 // Реф. журнал / Изобретение стран мира. – 2007. – № 6 (44). – С. 35.
3. Помогайло, А. Д. Наночастицы металла в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
4. Жорник, В. И. Взаимосвязь структуры дисперсной фазы пластичных смазок с их механической стабильностью / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник, М. А. Бухтилова // Актуальные вопросы машиноведения. – 2016. – Вып. 5. – С. 341–345.

**ВЛИЯНИЕ БИДИСПЕРСНОГО КОМПЛЕКСНОГО
НАПОЛНИТЕЛЯ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ
НА ТЕКУЧЕСТЬ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Е. В. Коробко, Н. А. Журавский, З. А. Новикова, Е. С. Новик

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, evkorobko@gmail.com; mikalai.zhur@tut.by;
srgor@hmti.ac.by; barabashka.26@mail.ru

Исследовано влияние размера частиц дисперсной фазы и соотношения компонент на напряжение сдвига при непрерывном течении и статический предел текучести магниточувствительных функциональных материалов с наноразмерными добавками в магнитном поле.

Введение. Разработка составов, исследование и целенаправленное применение магнитоуправляемых дисперсных сред активно осуществляются последние десятилетия. В таких средах в магнитном поле образуется прочная структура, что сопровождается ростом на несколько порядков реологических показателей – предела текучести, эффективной вязкости – по сравнению с показателями без поля [1–3].

Как правило, в разрабатываемых составах используется одноконпонентная дисперсная фаза. Использование комплексной дисперсной фазы, состоящей из нескольких видов частиц (карбонильное железо и магнетит или несколько оксидов), позволяет повысить реологический отклик при воздействии внешнего поля [4]. Имеются отдельные исследования по возможности усиления реологического отклика при использовании фазы, состоящей из частиц одного вида, но различного размера [5, 6]. Отмечается, что максимальные значения напряжения сдвига и компонент комплексного модуля сдвига должны быть достигнуты при некотором промежуточном соотношении концентрации компонент фазы разной дисперсности. Имеются данные, что для низкоконтрированных сред в слабых магнитных полях эффект максимален при использовании монодисперсной фазы [7]. Таким образом, известные результаты противоречивы, систематического исследования влияния соотношения компонент бидисперсной фазы на реологи-

ческие параметры управляемых сред к настоящему времени не выполнено.

Важнейшей и одной из наиболее сложных задач создания гидравлических магнитоуправляемых сред является проблема седиментационной устойчивости. Она обусловлена существующей большой разностью плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и ограничениями в минимальных размерах частиц для сохранения их высоких макроскопических магнитных характеристик. Методом повышения седиментационной устойчивости магнитоуправляемых сред является создание внутренней структурной решетки из частиц коллоидных размеров, которая должна обеспечить взвешенное состояние магнитных частиц вне поля [8].

В связи с изложенным выше целью настоящей работы является разработка седиментационно стабильных составов управляемых магниточувствительных функциональных материалов на основе бидисперсной фазы, определение их реологических свойств в зависимости от размера частиц дисперсной фазы и соотношения компонент дисперсной фазы различных размеров.

Материалы и оборудование. Для определения влияния дисперсности наполнителя на магнитореологический отклик приготовлен ряд составов магниточувствительных функциональных материалов МБД, содержащих карбонильное железо с различным диаметром частиц дисперсной фазы. Объемная концентрация карбонильного железа составляла 20%. В качестве модифицирующего наполнителя, способствующего образованию тиксотропной матрицы, использованы частицы аэросила сферической формы диаметром 10 нм. Объемная концентрация аэросила – 1,5%. Применение аэросила препятствует оседанию дисперсной фазы, в течение более чем 30 дней не обнаружено заметных признаков расслоения. Дисперсионной средой являлось трансформаторное масло.

Приготовлено четыре монодисперсных состава с частицами диаметром $d = 1,17; 3,5; 13$ и 23 мкм, а также три бидисперсных состава, содержащих частицы диаметром 1,17 и 23 мкм в соотношении долей компонент 1:3, 1:1 и 3:1 соответственно. Определены кривые течения $\tau(\gamma)$, статический предел текучести τ_0 функциональных материалов на реометре Physica MCR301 с использованием измерительной ячейки MRD 70/1T типа пластина–пластина (диаметр пластин 20 мм и зазор между ними 0,7 мм) в диапазоне индукции постоянного магнитного

поля B 0–1000 мТл и диапазоне скоростей сдвига 0,1–1000 с⁻¹ при постоянной температуре 20 °С. Текучесть определяется как величина, обратная эффективной вязкости, которая вычисляется согласно соотношению $\eta = \tau/\dot{\gamma}$.

Результаты и обсуждение. По кривым течения МБД в отсутствие магнитного поля (рис. 1) видно, что состав с малым размером частиц оказывает большее сопротивление сдвигу, чем состав с большим размером частиц. Однако использование бидисперсной фазы позволяет снизить сдвиговое сопротивление по сравнению с монодисперсными составами, снижение достигает двух раз. Наиболее текучий материал содержит мелкие и крупные частицы в соотношении 1:3 (кривая 4).

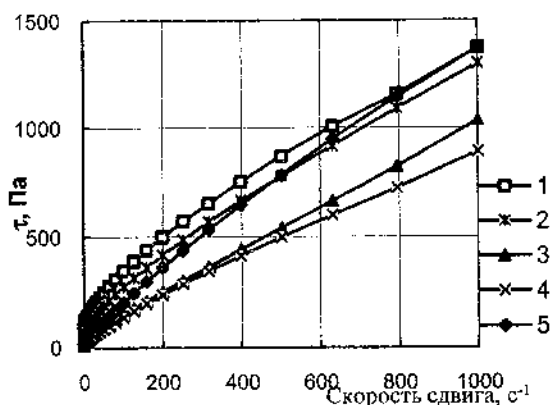


Рис. 1. Кривые течения сдвига материалов МБД в отсутствие магнитного поля: 1 – средний размер частиц 1,17 мкм; соотношение частиц размером 1,17 и 23 мкм: 2 – 3:1, 3 – 1:1, 4 – 1:3; 5 – средний размер частиц 23 мкм

В магнитном поле ситуация меняется. Наблюдается увеличение напряжения сдвига при течении с возрастанием доли крупных частиц (рис. 2). При индукции магнитного поля 500 мТл увеличение достигает почти двух раз при максимальной скорости сдвига 1000 с⁻¹ (кривые 1 и 5). Это обусловлено тем, что крупные ферромагнитные частицы обладают большими магнитными моментами и, соответственно, большей силой взаимодействия между собой, что увеличивает сопротивление течению и диссипацию энергии. Кроме того, наклон кривых течения к оси скоростей сдвига также увеличивается с ростом доли крупных частиц, что свидетельствует об усилении вязкой составляющей.

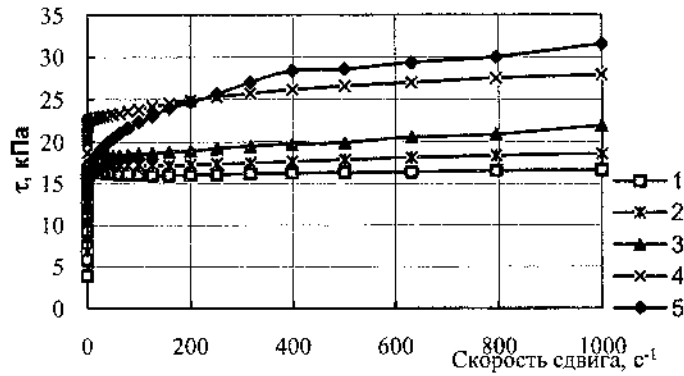


Рис. 2. Кривые течения сдвига материалов МБД в магнитном поле индукцией 500 мТл: 1 – средний размер частиц 1,17 мкм; соотношение частиц размером 1,17 и 23 мкм: 2 – 3:1, 3 – 1:1, 4 – 1:3; 5 – средний размер частиц 23 мкм

Рассматривая зависимость напряжения сдвига от индукции магнитного поля при фиксированной скорости сдвига, также видим усиление магнитореологического эффекта с ростом диаметра частиц карбонильного железа (рис. 3). Имеется небольшое исключение: уменьшение τ для крупных частиц в максимальном поле, что может быть обусловлено проскальзыванием.

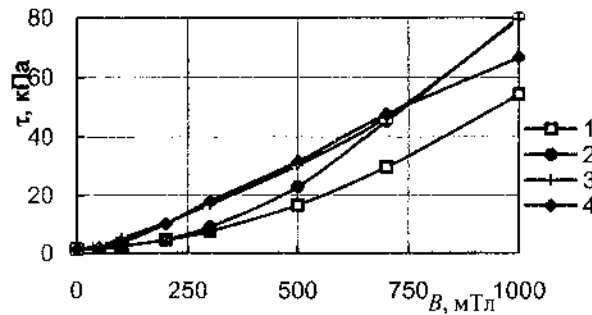


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига τ материалов МБД при скорости сдвига 1000 c^{-1} от индукции магнитного поля B : 1 – размер частиц карбонильного железа 1,17 мкм, 2 – 3,5, 3 – 13, 4 – 23

Рис. 4 показывает аналогичную зависимость для материалов с бидисперсной фазой. Четко видно увеличение напряжения сдвига при увеличении доли крупных частиц. В отличие от течения в отсутствие

магнитного поля все бидисперсные составы показывают промежуточные значения напряжения сдвига. Аналогичные зависимости характерны для всего исследованного диапазона скорости сдвига и индукции магнитного поля.

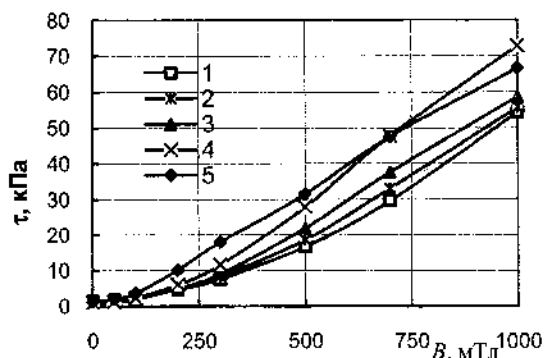


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига τ материалов МБД при скорости сдвига 1000 с^{-1} от индукции магнитного поля B : 1 – средний размер частиц 1,17 мкм; соотношение частиц размером 1,17 и 23 мкм: 2 – 3:1, 3 – 1:1, 4 – 1:3; 5 – средний размер частиц 23 мкм

На рис. 5 представлена зависимость статического предела текучести материалов МБД от индукции магнитного поля. Аналогично случаю течения (рис. 4) прочность структуры в покое возрастает с увеличением доли крупных частиц. В отсутствие магнитного поля, наоборот, статический предел текучести увеличивается с уменьшением диаметра частиц (от 4,5 до 24,3 Па).

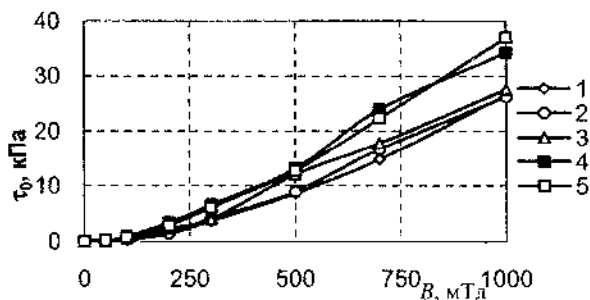


Рис. 5. Зависимость статического предела текучести материалов МБД от индукции магнитного поля B : 1 – средний размер частиц 1,17 мкм; соотношение частиц размером 1,17 и 23 мкм: 2 – 3:1, 3 – 1:1, 4 – 1:3; 5 – средний размер частиц 23 мкм

Заключение. Реологические исследования составов монодисперсных и бидисперсных магниточувствительных функциональных материалов показали, что при использовании бидисперсной фазы напряжения сдвига магниточувствительных материалов в отсутствие магнитного поля снижаются почти в два раза, а статический предел текучести – в пять раз. В магнитном поле имеет место увеличение реологических показателей с увеличением доли крупных частиц до 40%. Таким образом, изменение соотношения компонент дисперсной фазы различных размеров позволяет целенаправленно варьировать реологические свойства дисперсных магнитоуправляемых материалов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Г17МС-014).

Литература

1. Park B. J., Fang F. F., Choi H. J. Magnetorheology: materials and application // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. P. 5246–5253.
2. Vicente J., Klingenberg D. J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: a review // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. P. 3701–3710.
3. Gorodkin G., Novikova Z. Influence of flowing parameter of magnetorheological polishing fluids (MRPFS) on the quality of processing polycrystalline glass ceramics // *J. of Intelligent Material Systems and Structures*. 2012. Vol. 23, No. 9. P. 959–962.
4. Fang F. F., Choi H. J., Jhonb M. S. Magnetorheology of soft magnetic carbonyl iron suspension with single-walled carbon nanotube additive and its yield stress scaling function // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Vol. 351. P. 46–51.
5. Kittipoomwong D., Klingenberg D. J. Dynamic yield stress enhancement in bidisperse magnetorheological fluids // *J. of Rheology*. 2005. Vol. 49, No. 6. P. 1521–1538.
6. Trendler A.-M., Bose H. Influence of particle size on the rheological properties of magnetorheological suspensions // *Intern. J. of Modern Physics B*. 2005. Vol. 19, Nos. 7–9. P. 1416–1422.
7. Bombard A. J. F., Alcantara M. R., Knobel M., Volpe P. L. O. Experimental study of MR suspensions of carbonyl iron powders with different particle sizes // *Intern. J. of Modern Physics B*. 2005. Vol. 19, Nos. 7–9. P. 1332–1338.

8. Lim S. T., Cho M. S., Jang I. B., Choi H. J. Magnetorheological characterization of carbonyl iron based suspension stabilized by fumed silica // *J. of magnetism and magnetic materials*. 2004. Vol. 282. P. 170–173.

**ИОННОЕ НАСЛАИВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ
САМАРИЯ**

**Т. В. Галковский¹, Н. В. Богомазова¹, А. Н. Мурашкевич¹,
А. И. Захлебаева², Г. Г. Горох²**

*¹Белорусский государственный технологический
университет, г. Минск*

*²Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск
gorokh@bsuir.by*

Определены оптимальные режимы формирования однородного функционального покрытия SmS_x методом многократного ионного наплаивания на поверхности низкопрофильных матриц анодного оксида алюминия на кремниевых пластинах. Безградиентная генерация термоЭДС в профилированных матричных пленках $SmS_x/Al_2O_3/Si$ толщиной 0,5–1,5 мкм начинается при температуре около 150 °С. Значения коэффициента Зеебека в интервале температур 150–170 °С составили около 400 мкВ/К.

Получение микро- и наноразмерных плёночных материалов, представленных в виде индивидуальных соединений матрично-плёночных структур или гетероструктур, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес для физики и химии твёрдого состояния, с точки зрения необходимости разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям, включая сенсоры [1], солнечные элементы [2], термоэлементы [3]. Сульфид самария, интерес к пленкам которого вновь возрос в рамках его приложения для изготовления чувствительных элементов датчиков механических величин [4], для создания портативных генераторов термоЭДС [5], химических сенсоров кислорода [6]. Специфическим свойством тонких пленок сульфида самария SmS_x является способность генерировать термоЭДС в отсутствии температурного градиента за счет специфиче-

ских межкристаллитных явлений, что может быть использовано для разработки экономичных термопреобразователей.

При всём многообразии пленочных физических и химических технологий, задача разработки недорогостоящих и воспроизводимых процессов сохраняет свою актуальность, особенно для наноразмерных объектов. Однако зачастую для формирования пленок необходимо либо использование сложного оборудования, в частности вакуумных установок, либо обеспечение жестких физико-химических условий, например высоких температур обработки (более 500 °C). В связи с этим для процесса нанесения пленочных структур актуально использование самоорганизующихся жидкофазных процессов, отличающихся простотой и малой себестоимостью, таких как метод ионного наслаивания SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), который достаточно широко исследуется в рамках формирования пленочных структур различной химической природы и морфологии, в том числе на основе полупроводниковых сульфидов [7–10]. Методы наслаивания предполагают создание условий необратимой монослойной хемосорбции соответствующих частиц на используемых подложках и послойном наращивании пленки при периодической обработке подложки в соответствующих растворах [11].

В качестве подложек нами использовались кремниевые пластины со сформированными на их поверхности профилированными диэлектрическими матричными слоями пористого анодного оксида алюминия (АОА). Такой подход позволяет, с одной стороны, решать насущную задачу электрической изоляции функциональных электронных устройств от полупроводниковой технологичной кремниевой подложки, а с другой стороны, обеспечивать управление геометрическими параметрами активной поверхности соответствующих слоев [12].

Функциональный слой сульфида самария формировался на профилированной матрице АОА. Матрично-пленочные структуры $\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ были получены с помощью циклической катионной и анионной обработки в растворах-прекурсорах хлорида и тартрата Sm , а также тиосульфата и сульфата Na с концентрацией 0,1–0,01 моль/л. Число циклов обработки при наслаивании составляло от 15 до 30. Продолжительность обработок в растворах-прекурсорах и промежуточных промывок с целью удаления избытка наслаиваемого компонента с поверхности подложки составляла 30–60 с. Температура окончательного отжига варьировалась в диапазоне 100–350 °C при вы-

держке от 30 до 90 мин. Полученные образцы матрично-пленочных структур $\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ исследовались методами растровой электронной микроскопии, двухзондовым методом электрофизических и термоэлектрических измерений.

Эксперименты по наслаиванию функциональных слоев сульфида самария показали, что однородное формирование слоя SmS_x наблюдается при наслаивании на профилированную низкопрофильную матрицу АОО с малым аспектным отношением диаметра пор к их глубине с использованием катионной обработки в хлоридном прекурсор (0,1 М SmCl_3) без комплексообразователя и сульфидного раствора анионной обработки (0,02 М Na_2S) в течение 40 с, и пониженного времени промывки в течение 20 с (рис. 1, а). Такое конформное зарастивание матрицы вероятно связано с преобладанием горизонтального механизма ионного наслаивания. При использовании тартратно-хлоридных растворов катионной обработки и сульфидных растворов анионной обработки с повышенной концентрацией (0,1 моль/л) полное зарастивание пористой диэлектрической матрицы наблюдалось также в результате 15 циклов обработки (рис. 1, в). При этом покрытие сформировалось в виде сплошного рыхлого слоя.

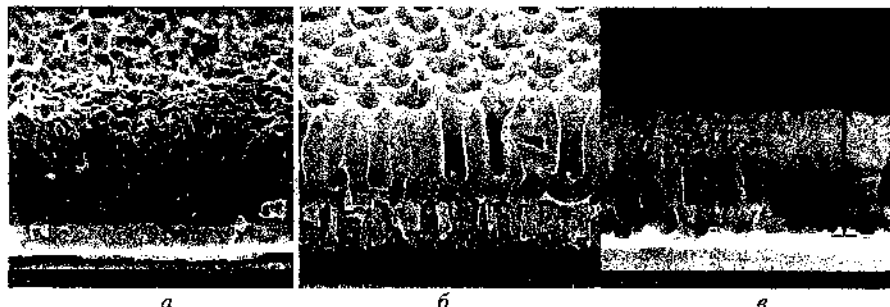


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры $15\text{SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (а, в) и матрицы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (б)

Однако наличие в сформированной структуре незаполненных ячеек пористого матричного АОО, укрытых функциональным слоем толщиной порядка 0,5–0,6 мкм, позволяет предположить реализацию смешанного вертикально-горизонтального механизма осаждения наслаиваемой пленки. При этом полная толщина матрично-пленочной структуры составила 1,74 мкм, что примерно в 1,5 раза меньше значе-

ния, оцененного по данным гравиметрических измерений. Повышенная толщина полученного слоя при небольшом количестве циклов наплавления может быть результатом неполного удаления раствора-прекурсора с обрабатываемой поверхности на этапе промывки.

В экспериментах по исследованию электронно-транспортных свойств матрично-пленочных структур с функциональными слоями SmS_x подтвержден достаточно стабильный полупроводниковый характер проводимости высокоомных тонких пленок (рис. 2), реализующийся с преобладанием зонного механизма электропереноса.

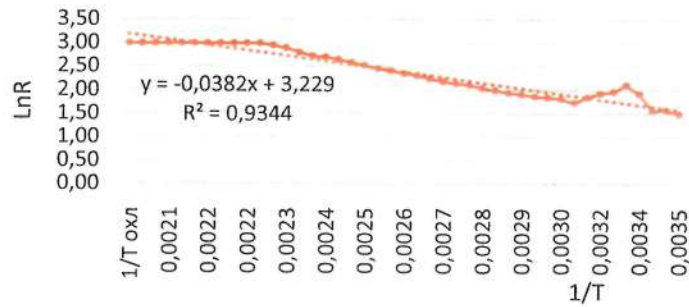


Рис. 2. Аппроксимированная температурная зависимость электросопротивления образца $15 \text{ SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

В наших экспериментах для образца матрично-пленочной структуры $15 \text{ SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ была получена зависимость разности потенциалов, возникающей в образце при его нагревании (рис. 3).

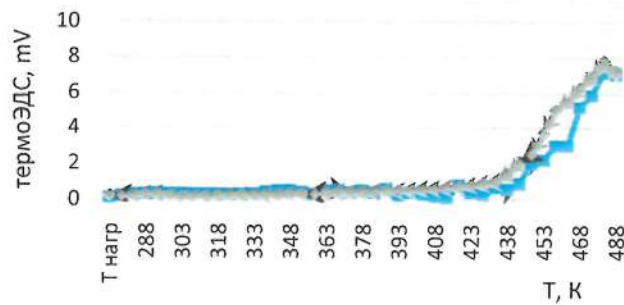


Рис. 3. Температурная зависимость термоЭДС структуры $15 \text{ SmS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ на этапах нагрева (а) и охлаждения (б)

Полученная зависимость указывает на то, что генерация термоЭДС начинается при температурах не менее 180 °С и протекает обратимо. Оценочные значения коэффициента термоЭДС имеют невысокие значения порядка 20 мкВ/К. Максимальное значение термоЭДС в тонких пленках сульфида самария составило 7,8 мВ при температуре 230 °С, что подтверждает данные о возможной генерации термоЭДС в безградиентных пленках SmS, для более высоких значений необходимо увеличение температуры и уплотнение функциональных слоев.

Таким образом, проведенные эксперименты по ионному наслаиванию и изучению электрофизических свойств матрично-пленочных структур SmS_x/Al₂O₃/Si позволили определить режимы ионного наслаивания в пористую матрицу анодного оксида алюминия функциональных покрытий полупроводникового сульфида самария. Показано, что безградиентная генерация термоЭДС в профилированных матричных пленках толщиной 0,5–1,5 мкм начинается при температуре около 150 °С. Полученные средние значения коэффициента Зеебека в интервале температур 150–170 °С составили около 400 мкВ/К, что сопоставимо с промышленно используемыми материалами на основе полупроводников класса A²B³ несколько превышает значения, демонстрируемые объемными оксидными термоэлектриками [13] в соответствующем температурном диапазоне.

Литература

1. The n-Bi₂S₃/p-PbS heterojunction for room temperature LPG sensors / R. D. Ladhe [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – Vol.2. – P. 187–192.
2. A brief review of metal oxide (hydroxide)-graphene nanocomposites synthesis by layer-by-layer deposition from solutions and synthesis of CuO nanorods-graphene nanocomposite / V. P. Tolstoy, I. A. Kodintsev, K. S. Reshanova and A. A. Lobinsky // Material science. – 2017. – Vol. 45. – P. 28–29.
3. Толстой, В. П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания / В. П. Толстой // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 40. – С. 240–256.
4. Грошев, И. Сульфид самария и новейшие разработки на его основе / И. Грошев, И. Полухин // Компоненты и технологии. – 2014. – № 8. – С. 150–157.

5. Галковский, Т. В. Матричный синтез труднорастворимых сульфидных соединений методом ионного наслаивания / Т. В. Галковский, А. Н. Комаренко, Н. В. Богомазова // VI Межвуз. конкурс-конф. науч. работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А. А. Яковкина. Санкт-Петербург, 2017. – С. 57.
6. Vijayakumar, K. M. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. M. Vijayakumar // J. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. – Vol. 10, № 24. – P. 929–935.
7. Hongnan, L. K. Fabrication of CdS/SnS Heterojunction for photovoltaic application / L. K. Hongnan // J. of Condensed Matter Physics. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 5–10.
8. Саржет, Т. А. Солнечные батареи на квантовых точках / Т. А. Саржет // Econet. – 2017. – № 6. – С. 2–7.
9. Haneefa, M. M. The studies on optical and structural properties of zinc sulfide thin films deposited by SILAR method / M. M. Haneefa, S. A. Kandasamy // J. Chem. Phar. Res. – 2015. – Vol. 15, № 6. – P. 232–241.
10. Beltiukov, A. B. Formation of ordered array of core/shell ZnS/Ge/ZnS nanostructures by thermal evaporation method / A. B. Beltiukov, K. R. Valeev // Russia Phys. State Solid. 2014. – Vol. 9, № 3 – P. 454–450.
11. Formation of multicomponent matrix metal oxide films in anodic alumina matrixes by chemical deposition / G. G. Gorokh, A. I. Zakhlebayeva, A. I. Metla [et al.] // J. of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – № 9. – P. 362–367.
12. Ионное наслаивание и электроннотранспортные свойства полупроводниковых сульфидов в матрице анодного оксида алюминия / Т. В. Галковский, Н. В. Богомазова, В. В. Жилинский, А. Н. Мурашкевич // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. междунар. науч.-техн. конф. Минск : БГТУ, 2017. – С. 103–106.
13. The effect of environmental conditions on the mechanical and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ textured rods / F. Kahraman [et al.] // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, № 5. – P. 6358–6363.

**ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ
МАТРИЦЕ НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС НАНОСТРУКТУР
ЗОЛОТА**

**Р. А. Дынич¹, А. Д. Замковец¹, А. Н. Понявина¹,
Э. М. Шпилевский²**

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

С использованием теории Ми и модифицированного интерференционного приближения СТМРВ показано, что наличие поглощения в матрице существенно влияет на коллективные электродинамические взаимодействия в плотноупакованном ансамбле металлических наночастиц. Объяснено наблюдаемое экспериментально отсутствие длинноволнового концентрационного сдвига полосы поверхностного плазмонного резонанса в наноструктурах Au-SiO₂.

В последние десятилетия активно исследуются различного вида наноконпозиты, содержащие в своем составе металлические плазмонные наночастицы. Такие системы характеризуются наличием полос поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) в видимом диапазоне, а также обладают способностью существенно усиливать электромагнитные поля вблизи своей поверхности, что является важным для применений в биологии, медицине, оптике и оптоэлектронике [1, 2].

Для случая, когда среда является прозрачной, т. е. когда в ней полностью отсутствует поглощение излучения, характеристики плазмонного резонанса наноструктуры существенно зависят от материала, формы и размеров плазмонных наночастиц, а также от показателя преломления окружающей среды [3]. При плотных упаковках наночастиц важную роль играют также эффекты коллективной природы, которые приводят к концентрационному сдвигу максимума полосы ППРП [4]. Вместе с тем, многие матрицы характеризуются наличием поглощения в видимом диапазоне. Важно знать, как оно влияет на оптические характеристики металлической наночастицы в области

полосы ППРП, а также на проявление коллективных электродинамических взаимодействий в плотноупакованных металлодиэлектрических и гибридных наноструктурах.

В настоящей работе теоретически и экспериментально исследованы особенности спектральных характеристик плотноупакованных плазмонных наноструктур на основе наночастиц золота, помещенных в углеродсодержащие матрицы.

Теоретическое моделирование проводится в рамках модифицированного для поглощающих матриц интерференционного приближения (МИП) статистической теории многократного рассеяния волн [5]. В этом случае пропускание монослоя, помещенного в поглощающую матрицу, определяется следующим выражением:

$$T_{\text{воз}} = \exp(-2k_2L) \left[1 - \eta Q_{\text{осл}} + \frac{4\eta^2 |S(0)|^2}{|\tilde{x}|^4} \right]. \quad (1)$$

Здесь $Q_{\text{осл}}(R, \lambda, m_n, m_m)$ – фактор эффективности ослабления частицы, R – радиус частицы, m_n, m_m – комплексные показатели преломления материала частицы и матрицы соответственно ($m = n - ik$), k_2 – коэффициент поглощения матрицы, L – толщина поглощающего слоя матрицы, η – параметр перекрытия монослоя, численно равный отношению площади, занятой частицами, к общей площади монослоя, $S(0)$ – амплитудная функция рассеяния отдельной частицы в направлении вперед, x – параметр дифракции. Характеристики $Q_{\text{осл}}$ и $S(0)$ рассчитывались с использованием теории Ми и методики, изложенной в [6].

На рис. 1 приведены рассчитанные $Q_{\text{осл}}$ наночастиц золота в воздухе, углероде и гипотетической матрице с $n_m = 2, k_m = 0$ для двух размеров наночастиц золота 10 (рис. 1, а) и 5 (рис. 1, б) нм. Значения оптических постоянных золота брались из [7]. Размерная зависимость оптических постоянных металлических наночастиц учитывалась в рамках модели ограничения длины свободного пробега электронов [8]. Как видно из рисунка, уменьшение радиуса R плазмонной частицы приводит к снижению количественных значений фактора $Q_{\text{осл}}$ в максимуме полосы ППРП. Спектральное положение максимума полосы ППРП при этом практически не меняется. Сильное (в разы) изменение интенсивности ослабления и значительный (порядка 100 нм) спектральный сдвиг полосы ППРП происходят при изменении показателя преломления матрицы, а также при наличии в ней поглощения.

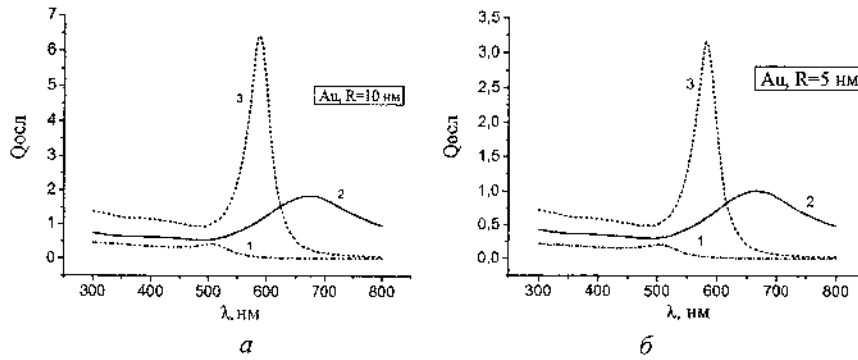


Рис. 1. Рассчитанные по теории Ми $Q_{\text{осл}}$ наночастиц золота в воздухе (1), углероде (2) и гипотетической матрице с $n_m = 2$, $k_m = 0$ (3) для двух размеров: $a - 10$ нм; $b - 5$

Нужно подчеркнуть, что, как для прозрачной, так и для поглощающей матрицы, увеличение показателя преломления матрицы приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы ППРП изолированной наночастицы.

На рис. 2 приведены рассчитанные в МИП спектры пропускания монослоев из наночастиц золота в воздухе и углероде. Как видно из рисунка, для выбранных размеров наночастиц золота увеличение параметра перекрытия за счет возрастания числа частиц не приводит к заметному спектральному смещению полосы ППРП композитной наноструктуры, а сопровождается лишь ростом ее интенсивности (уменьшением пропускания).

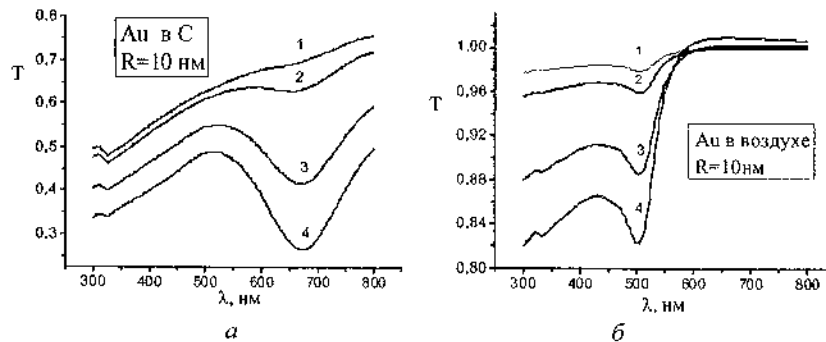


Рис. 2. Пропускание монослоев из наночастиц золота с $R = 10$ нм в воздухе (а) и углероде (б), рассчитанное в МИП для различных значений параметра перекрытия: $\eta = 0,05$ (1); $0,1$ (2); $0,3$ (3); $0,5$ (4)

Отсутствие концентрационного сдвига при расчетах по МИП связано главным образом с тем, что в МИП не учитывается когерентное переоблучение частиц. Это предположение является тем более обоснованным, чем выше поглощение окружающей среды. Электродинамическое взаимодействие, приводящее к длинноволновому концентрационному сдвигу в прозрачных матрицах, с увеличением поглощения матрицы существенно снижается.

Подтверждением гипотезы о том, что поглощение матрицы устраняет концентрационный сдвиг максимума полосы ППРП являются экспериментальные данные, полученные для наноструктур золота и фуллерена C_{60} .

Образцы получали термическим испарением и конденсацией в вакууме при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-3}$ Па. На подложках из стекла и кварца были изготовлены островковые структуры золота (в которых наночастицы Au граничат с воздухом) и структуры Au- C_{60} с различным соотношением компонентов.

Как показывает сравнение приведенных на рис. 3 экспериментальных спектров островковых пленок Au с расчетами $Q_{\text{осл}}$ для наночастиц Au в воздухе (см. рис. 1), в плотноупакованных наноструктурах максимум полосы ППРП значительно сдвинут в длинноволновую область по отношению к максимуму $Q_{\text{осл}}$. Этот сдвиг возрастает с увеличением поверхностной плотности Au. Такой характер концентрационной зависимости полосы ППРП типичен для помещенных в прозрачную матрицу плазмонных наночастиц размерами порядка 5–20 нм [4].

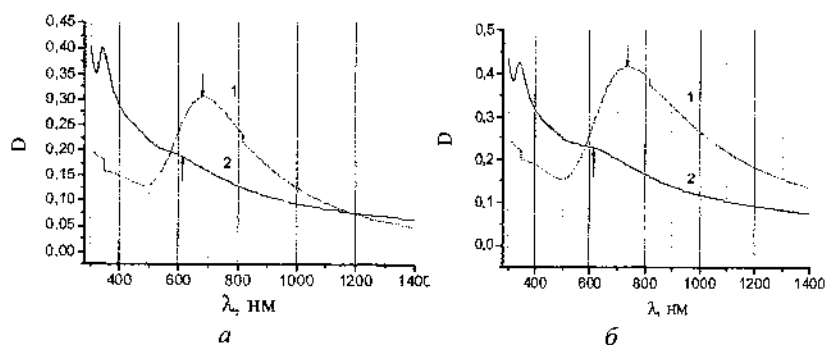


Рис. 3. Спектры оптической плотности наноструктур Au (1) и Au- C_{60} (2). Поверхностная плотность компонентов: $a - (3,85; 4,50) \cdot 10^{-6}$ г/см² – Au; $b - 6,4 \cdot 10^{-7}$ г/см² – C_{60} . Толщина наноструктур Au- C_{60} ~6 нм

В то же время для наноструктур Au-C₆₀ с таким же содержанием металлической компоненты такой концентрационный сдвиг не наблюдается. Положение максимума полосы ППРП для наноструктур Au-C₆₀ с различной поверхностной плотностью золота сохраняется вблизи 615 нм. Это, по-видимому, является следствием отсутствия пересоблужения частиц и коррелирует с расчетами, проведенными в МИП для наночастиц золота в углеродной матрице (см. рис. 2).

В результате, как видно из рис. 3, для плотноупакованных наноструктур Au-C₆₀ полоса ППРП формируется в более коротковолновом диапазоне относительно полосы ПРПП для наноструктур Au в воздухе.

Различия в концентрационной зависимости ППРП плотноупакованных наноструктур золота, помещенных в прозрачные и поглощающие матрицы, наглядно демонстрируются на рис. 4. В поглощающей матрице C₆₀ концентрационный сдвиг полосы ППРП практически не наблюдается.

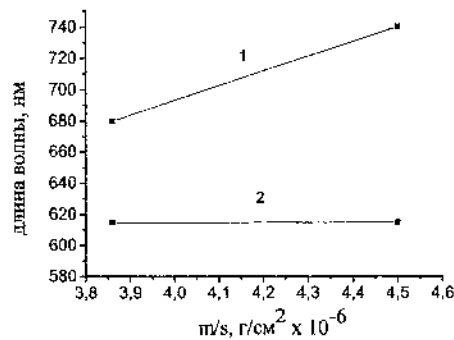


Рис. 4. Зависимость длины волны максимума полосы ППРП от поверхностной плотности металла в наноструктурах Au-воздух (1) и Au-C₆₀ (2)

Таким образом, присутствие фуллеренов в наноструктуре приводит к ослаблению коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами. Это проявляется в отсутствии концентрационной зависимости спектрального положения максимума ППРП. Для расчета такого типа наноструктур можно использовать модифицированное интерференционное приближение СТМРВ.

Литература

1. Хлебцов Н. Г., Богатырев В. А., Дыкман Л. А., Хлебцов Б. Н. Золотые наноструктуры с плазмонным резонансом для биомедицинских исследований // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 3-4. С. 69–86.
2. Климов В. В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
3. Dymich R. A. and Ponyavina A. N. Effect of metallic nanoparticle sizes on the local field near their surface // J. Appl. Spectr. 2008. Vol. 75. P. 832–838.
4. Замковец А. Д., Качан С. М., Понявина А. Н. Концентрационное усиление чувствительности поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц к характеристикам диэлектрического окружения // Журнал прикл. спектр. 2008. Т. 75, № 4. С. 568–572.
5. Dymich R. A., Ponyavina A. N. Extraordinary transmission of thin metal films doped with densely-packed dielectric nanospheres // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. 2013. P. 102–104.
6. Дынич Р. А., Понявина А. Н., Филиппов В. В. Усиление локального поля вблизи сферических наночастиц в поглощающей среде // Журнал прикл. спектр. 2009. Т. 76. С. 746–751.
7. Johnson P., Christy R. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 4370–4379.
8. Hovel H., Fritz S., Hilger A., Kreibitz U., and Vollmer M. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 18 148–18 154.

**ЭЛЕМЕНТОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА –
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ НАНОМОДИФИКАТОР
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

В. И. Дубкова

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск
МЕДБИОТЕХ НП ООО, г. Минск, Республика Беларусь
dubkovav52@gmail.com

Показано, что наночастицы металлов, их оксидов и функциональные группы элементоуглеродного наполнителя, равномерно распределённые и жестко связанные с поверхностью моноволокон, вступают в реакции химического взаимодействия с эпоксидной и фенолоформальдегидной матрицей, что приводит к получению углеволокнистых нанокомпозитов с синергизмом свойств или новыми свойствами.

Всё возрастающий интерес к углеродным наноструктурным системам обусловлен широкими возможностями их эффективного использования в различных областях науки, техники и промышленности. В качестве наномодификаторов полимерных материалов используют углеродные нанотрубки, фуллерены, наноалмазы, а также частицы металлов, оксидов, бескислородные соединения металлов и неметаллов размерами 1–100 нм. Одной из главных проблем при разработке на их основе нанокомпозитов является то, что в чистом виде наночастицы из-за высокой поверхностной энергии склонны к агломерации, при этом размеры образующихся агломератов могут достигать десятков микрометров и их совмещение с полимерной матрицей приводит к образованию дефектных структур и появлению концентраторов напряжений в готовом изделии. Для предотвращения приходится прибегать к различным методам дезинтеграции ассоциатов из наночастиц, фиксации и закрепления их в составе матрицы [1].

Представляет интерес рассмотреть элементосодержащие углеродные волокна (ЭУВ), которые начали разрабатываться в ИОНХ НАН Беларуси под руководством академика И. Н. Ермоленко ещё в 70-х годах прошлого столетия. В отличие от всех известных на то время углеродных волокнистых материалов они проявляли высокую

сорбционную и каталитическую активность в реакциях превращений различных сред. Если принять во внимание мнение ведущих специалистов в области углеродных волокон и углепластиков на их основе, что само углеродное волокно является нанокомпозитом, в котором определённым образом ориентированы нанокристаллиты, соединённые между собой турбостратным углеродом аморфной структуры [2], то ЭУВ в свете современных представлений – это взаимосвязанный каталитический комплекс, где в качестве носителя служит наноструктурированное УВ, а собственно катализатором являются активные структурные центры наноразмерных величин, образующиеся в процессе термического разложения модифицированного целлюлозного прекурсора. Эти центры, непосредственно взаимодействующие с реагирующими веществами, представляют собой равномерно распределённые по всей внешней поверхности УВ и жестко связанные с моноволокнами функциональные группы или наночастицы металлов и их оксидов размером от 8–10 до 90 нм [3]. Поэтому, в отличие от известных наноуглеродных и других наномодификаторов, требующих дополнительных технологических операций перед их введением в полимерную композицию, при использовании дискретных ЭУВ вопрос равномерного распределения активных наночастиц по всему объёму связующего решается самопроизвольно, что и было показано при введении ЭУВ как в термореактивную, так и термопластичную полимерную матрицу. В основе всех исследований лежало изучение физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз ЭУВ с активными поверхностными центрами – полимер и определение взаимосвязи этих процессов со структурой и свойствами получаемых композиционных материалов.

В данной работе на примере дискретных фосфор- и свинецсодержащих углеродных волокон (ФУВ и Рb-УВ соответственно) и эпоксиолигомеров (ЭО) различной химической структуры (алифатической, ароматической, алициклической и алифатически-алициклической отечественного и зарубежного производства), а также фосфор- и хлорсодержащей эпоксидной смолы показана активная роль ЭУВ при совмещении их с полимерной матрицей и, как следствие этому, проявление новых специфических свойств, не присущих традиционным углеволокнистым композитам. ЭУВ вводили в эпоксидную смолу в виде дискретных волокон, отношение длины моноволокна к диаметру составляло ~10–15.

С использованием химического, дифференциально-термического, термомеханического и электрофизического методов анализа, ИК-, ЭПР-спектроскопии, МНПВО, электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии было установлено, что наночастицы металлов, их оксидов и функциональные группы, включённые в структуру ЭУВ, могут активно взаимодействовать с эпоксидным связующим вплоть до образования химической связи на границе раздела фаз. Выявлено, что при нагревании двухкомпонентных составов ФУВ или Рb-УВ – эпоксиолигомер имеет место конверсия эпоксидных групп и образование гель-фракции, не экстрагируемой с поверхности волокон вследствие прививки полимера непосредственно к поверхности ЭУВ, минуя промежуточные соединения, ранее обязательно используемые для этих целей.

Установлено также, что активная роль ФУВ и Рb-УВ не ограничивается взаимодействием с эпоксиолигомером в контактной зоне: реакция, начавшаяся на поверхностных активных центрах волокна, распространяется в свободную фазу полимера, превращая композицию в монолитную систему [4]. Электронно-микроскопические снимки указывают на образование переходного слоя с надмолекулярной структурой, отличающейся от структуры волокна и полимера в объёме композиции (рис. 1, 2). На сколах монолитного эпоксидного композита, отверждённого ФУВ, видно, что характер излома когезионный: на выступающих из его объёма участках волокон обнаруживается отверждённое связующее (рис. 1, а, б). Разрушение, следовательно, идет не по поверхности раздела, а на некотором расстоянии от нее вследствие образовавшейся прочной связи между волокном и полимером. На гребнях обнажённых волокон видны равномерно распределённые по всей поверхности глобулярные структуры (рис. 1, а), характерные для отверждённых эпоксидных смол, во впадинах наблюдается агрегация глобул с последующим образованием регулярных складок и ориентации их поперёк оси волокон (рис. 1, б). В межволоконном пространстве наблюдаются фибриллярные структуры с преимущественной направленностью (рис. 1, в).

Установлено также, что как для УВ с функциональными группами (рис. 1) так и для Рb-УВ (рис. 2, в), отвержденная под влиянием активных наночастиц эпоксидная смола равномерно распределяется по всей внешней поверхности моноволокон, образуя своего рода “рубашку” полимера и изолируя его от других моноволокон.

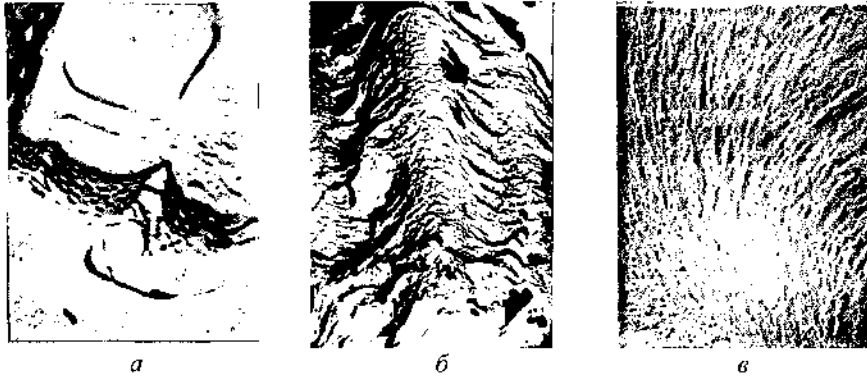


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола эпоксидной композиции на основе смолы ЭД-20, отверждённой ФУВ

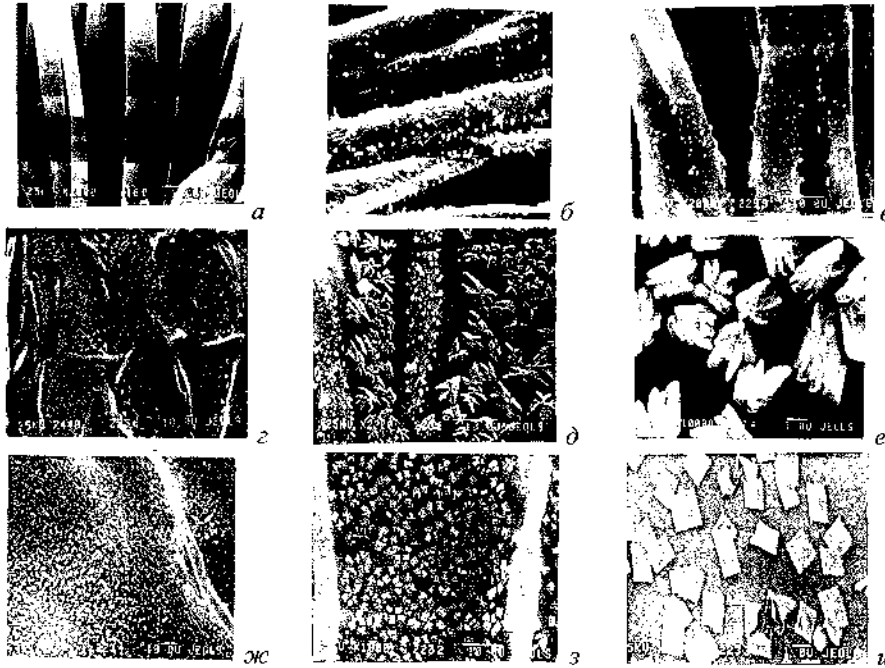


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки немодифицированных УВ (а), свинецсодержащих Рb-УВ (б), Рb-УВ с привитой смолой ЭД-20 (в), Рb-содержащей углеродной ткани с отверждённой на её поверхности смолы ЭД-20 (г-и). Наночастицы металла на УТ в восстановленной (г-е) и оксидной (ж-и) форме

По мере увеличения неэкстрагируемой фракции заполняется межволоконный объем и система также превращается в монолит (рис. 2, *г-и*). Интересным фактом для композиций ЭО с РЬ-УВ являются зафиксированные в межволоконном пространстве кристаллические структуры, различающиеся по форме в зависимости от состояния наночастиц металла в УВ, обусловленные частичной диффузией их в объем образующегося полимера и последующим ростом кристаллов на свободной поверхности (рис. 2, *г, д, ж, з*).

В пользу химического взаимодействия РЬ-УВ с ЭО свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рентгенодифрактограммах РЬ-УВ, термообработанных в присутствии ЭО, обнаруживается значительное понижение дифракционных максимумов, относящихся к фазе свинца и его оксида, появляются дифракционные максимумы, которые нельзя приписать ни одной из индивидуальных фаз в исходной системе и не идентифицированных нами по справочной литературе. По-видимому, они относятся к образовавшемуся сложному соединению эпоксидного олигомера с наночастицами РЬ и РЬО на УВ, которые и проявляют себя на электронномикроскопических снимках в виде кристаллических образований различной формы (рис. 2, *е, и*).

Проведенный анализ основных структурно-химических превращений на границе раздела фаз ЭУВ с поверхностно-активными центрами – полимерная матрица с привлечением большого ассортимента эпоксидных олигомеров различной химической природы явился основой для разработки принципиально нового способа формирования композиций, исключающего введение стандартных (часто токсичных) отверждающих агентов эпоксидных смол. В таких эпоксидных наноглепестиках ЭУВ выполняют одновременно две основные функции: армирующего нанонаполнителя и отвердителя. Это исключительное свойство ЭУВ, не присущее ни одному углеродному компоненту композиций, отличает их от всех других типов УВ и наноуглеродных добавок. Также очевидны и технологические преимущества использования ЭУВ с объединённой функцией нанонаполнителя и отвердителя: уменьшается выделение в процессе отверждения летучих продуктов, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, повышается экологическая чистота производства.

Выявленная уникальная особенность ЭУВ открывает широкие возможности получения углеволоконистых нанокмозитов с синер-

гизмом свойств или новыми свойствами. Это подтверждено большим числом разработанных нанопластиков различного назначения и с различными комплексами технически важных свойств, актуальность которых сохраняется и на сегодняшний день. Разработаны углеродные наноконкомпозиты с повышенными износо-, хемо-, термостойкостью, высокой устойчивостью к воспламенению (кислородный индекс может достигать теоретический и практический предел, а именно – 100%, т. е. композит не воспламеняется и не горит в чистом кислороде), пониженным (вплоть до полного отсутствия) дымовыделением, экранирующими рентгеновское излучение, устойчивостью к действию высокочастотных колебаний и криогенных температур, акустопоглощающими, антистатическими и пьезоэлектрическими свойствами, полирующей способностью по стеклу, граниту, мрамору, высокой биосовместимостью и бактерицидными свойствами [5].

Показано также, что дискретные ФУВ и Рb-УВ перспективны для использования в качестве эффективных наномодификаторов фенолоформальдегидного связующего (ФФС) углепластиков. Установлено образование сильносшитого полимера с большой концентрацией узлов сетки, приводящее к повышению термостойкости и деформационной устойчивости угленаноконкомпозита, увеличению статической прочности при межслойном сдвиге на 27%; локальной и кажущейся адгезионной прочности на границе раздела высокопрочное углеродное волокно – модифицированное связующее на 30 и 42% соответственно; разрушающего напряжения при изгибе на 46–85%; ударной вязкости на 46–110%. Углетекстолиты на основе ФФС, наномодифицированные ФУВ, обладают высокой устойчивостью к термоокислению при длительном воздействии температур 500–700 °С (таблица), в то время как углепластики с немодифицированной полимерной матрицей и с введенными немодифицированными УВ в этих условиях полностью выгорают [6].

Влияние модифицирования фенолоформальдегидной полимерной матрицы на устойчивость углепластиков к термоокислению

Модификатор связующего	Выход коксового остатка, мас. %, при нагревании углепластика 1 ч при температуре, °С			
	500	600	700	800
ФФС без модификатора	16,4	0,1	–	–
Немодиф. УВ	2,1	0,3	–	–
ФУВ	86,8	47,4	33,4	17,5

Заключение. Представленные результаты демонстрируют преимущества использования дискретных ЭУВ с объединённой функцией углеродного нанонаполнителя и отвердителя в качестве наномодификатора термореактивной полимерной матрицы.

Литература

1. Гуняев, Г. М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами / Г. М. Гуняев, Е. Н. Каблов, В. М. Алексахин // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 1. www.viam.ru/public.
2. Симамура, С. Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры, пер. с япон. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
3. Ермоленко, И. Н. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы / И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер, Н. В. Гулько. – Минск: Наука и техника, 1982. – 736 с.
4. Взаимодействие на границах раздела фаз фосфоруглеродные волокна – DGEBA олигомер / В. И. Дубкова, О. И. Маевская, М. М. Неверович, Г. Н. Матур, М. Н. Сараф // Механика композитных материалов. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 551–562.
5. Dubkova, V. I. New materials and employment of polymer composites on base of element containing carbon fibers / V. I. Dubkova // Proceeding of 4th DAAAM International Conference on Advanced Technologies for Developing Countries. September 21–24, 2005. Slavonski Brod, Croatia. – 2005. – P. 237–242.
6. Дубкова, В. И. Модифицирование полимерной матрицы углепластика для повышения межфазной адгезионной прочности, деформационно-прочностных свойств и устойчивости к термоокислению / В. И. Дубкова, О. И., Маевская, С. Ф. Жандаров // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 4. – С. 19–36.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ С УГЛЕРОДНЫМИ ФЕРРИТНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОТ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЙ

И. Д. Парфимович¹, Ф. Ф. Комаров¹, О. В. Мильчанин¹,
А. Г. Ткачев², А. В. Мележик², Н. Р. Меметов²

¹Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко
БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

KomarovF@bsu.by, milchanin@bsu.by, parfimovich@bsu.by

²Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов,
Россия, postmaster@kma.tstu.ru

Проведены оптические исследования полимерных радиопоглощающих композитных материалов с ферритными и графеновыми добавками. Установлено, что преимущественно слоистые графеновые структуры оказывают существенное влияние на способность композитных материалов к экранированию электромагнитного излучения.

В настоящее время развитие электронной техники связано с повышением рабочей частоты электронных приборов, что способствует миниатюризации аппаратуры, снижению энергозатрат, повышению быстродействия, а также повышению надежности продукции в целом. Но широкое применение высокочастотной аппаратуры приводит и к электромагнитному загрязнению окружающего пространства, что может оказывать негативное воздействие как на работу электронных устройств, так и здоровье человека [1]. В связи с этим проблема экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ) является весьма актуальной. Известно, что в качестве эффективных экранов ЭМИ могут выступать композитные материалы на основе полимеров в сочетании с углеродными наноматериалами (графен, углеродные нанотрубки (УНТ)) [2]. Добавляя к подобным электропроводящим полимерам материалы, характеризующиеся сильными магнитными потерями, например, ферриты [3], предположительно можно добиться еще большей эффективности экранирования ЭМИ. Поэтому в данной работе проводились исследования процессов взаимодействия ЭМИ

Ка-диапазона с композитными материалами на основе эпоксидной смолы с добавлением многослойных и малослойных графеновых нанопластинок (ГНП) и ферритных нанокластеров. Изготовление образцов происходило в соответствии с методикой, описанной в работе [2]. Толщина исследуемых образцов 1,5 мм.

На рис. 1 представлены зависимости измеряемых коэффициентов отражения, поглощения и рассчитанных коэффициентов пропускания ЭМИ образцами полимерных композитов, содержащих в своем составе различные добавки углеродных наноматериалов и в том числе металлических нанокластеров.

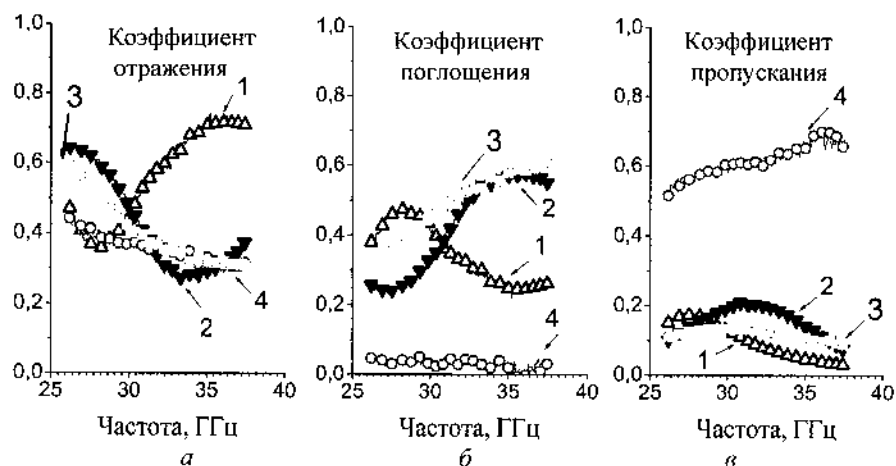


Рис. 1. Коэффициенты отражения (а), поглощения (б) и пропускания (в) электромагнитного излучения композитными материалами: 1 – 35,7 вес.% феррит + 7,1 вес.% графен многослойный; 2 – 35,7 вес.% феррит + 7,1 вес.% графен малослойный; 3 – 8 вес.% УНТ «Таунит-М»; 4. – эпоксидный полимер

На основе анализа результатов исследований было установлено, что количество графеновых слоев оказывает влияние на частотную зависимость коэффициентов отражения и поглощения. В графен-ферритном композите с многослойными ГНП (образец № 1) наблюдается снижение коэффициента отражения от 50 до 37% на частотах 26–28 ГГц и дальнейший рост до 74% на частотах 28–38 ГГц (рис. 1, а). Значение коэффициента пропускания монотонно меняется в исследуемом диапазоне частот от 17 до 3% (рис. 1, в). Вследствие

этих факторов, расчетное значение коэффициента поглощения на частотах 26–28 ГГц возрастает от 33 до 50% и убывает от 50 до 26% на частотах 28–8 ГГц (рис. 1, б). В графен-ферритном композите с многослойными ГНП (образец № 2) наблюдается обратная в сравнении с образцом № 1 зависимость коэффициентов отражения и поглощения от частоты измерений. Коэффициент отражения монотонно убывает от 65 до 25% в диапазоне частот 26–33 ГГц и возрастает до 40% на частотах 33–38 ГГц (рис. 1, а). Для коэффициента поглощения наблюдается монотонное возрастание значения от 25 до 60% на частотах 26–34 ГГц и убывание до 55% на частоте 38 ГГц (рис. 1, б). Коэффициент пропускания монотонно возрастает от 10 до 20% на частотах 26–32 ГГц и далее убывает до 5% на частоте 38 ГГц (рис. 1, в).

Похожая зависимость коэффициентов отражения, поглощения и пропускания наблюдалась в нашей работе [4] по изучению свойств экранирования ЭМИ композитными материалами на основе эпоксидного полимера с многостенными углеродными нанотрубками (образец № 3). У образца композитного материала с близкой концентрацией углеродной добавки – 8 вес.% МУНТ «Таунит-М» также отмечалось убывание функции отражения от 60% (26 ГГц) до 30% (38 ГГц), а также рост функции поглощения от 30% (26 ГГц) до 60% (38 ГГц) и слабая зависимость от частоты функции пропускания (менее 10% по всему диапазону частот). Стоит отметить, что у образцов композитных материалов с 8 вес.% «Таунит-М» и 8 вес.% малослойных ГНП, обладающих схожими характеристиками коэффициентов отражения, поглощения и пропускания, наблюдается схожесть структурных характеристик наполнителей. Во-первых, продольные размеры обоих типов добавки колеблются в диапазоне от 2 до 10 мкм. Во-вторых, толщина малослойных ГНП составляет 2–3 нм, а при внешнем диаметре УНТ «Таунит-М» 8–15 нм и внутреннем диаметре 4–8 нм толщина графеновых слоев в углеродных нанотрубках также составляет порядка 2–3 нм. В случае композитного материала с 8 вес.% многослойных ГНП, обладающего обратной частотной зависимостью коэффициентов отражения и поглощения, толщина и соответственно количество графеновых слоев увеличивается в два-три раза, до 6–8 нм. Учитывая, что для образцов композитных материалов с тремя разными типами углеродных добавок наблюдаются как схожие числовые значения, так и характер частотной зависимости коэффициента пропускания, при этом, по нашему мнению, количество и толщина графе-

новых слоев являются одним из ключевых факторов, определяющих поведение коэффициента отражения.

С целью исследования влияния ферритной составляющей графен-ферритного композитного материала на характер взаимодействия с ЭМИ, была изготовлена партия образцов с различным количеством ферритной добавки (35, 50 и 60 вес.%) и проведены аналогичные описанным выше измерения (рис. 2).

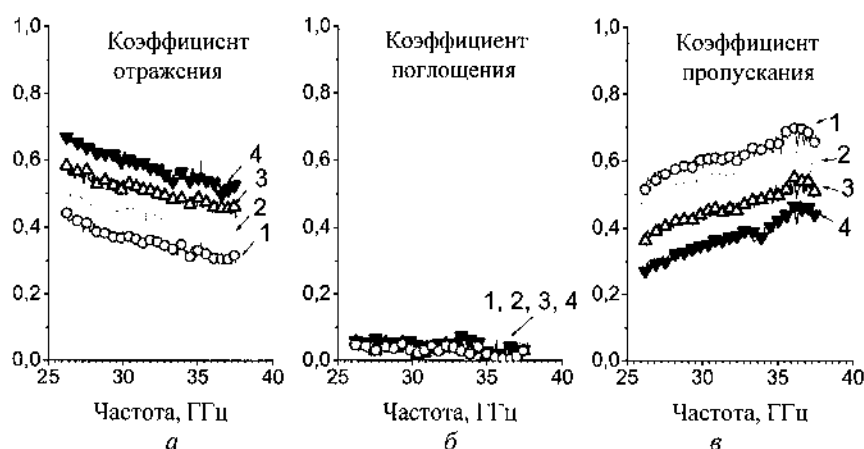


Рис. 2. Коэффициенты отражения (а), поглощения (б) и пропускания (в) электро-магнитного излучения композитными материалами с добавлением никель-кобальт-цинкового феррита: 1 – эпоксидный полимер, 2 – 35,7 вес.% феррит, 3 – 50 вес.% феррит, 4 – 60 вес.% феррит

Было установлено, что во всех ферритных композитных материалах наблюдается схожая с исходным полимером частотная зависимость коэффициентов отражения, пропускания и поглощения. При этом с увеличением концентрации ферритной добавки наблюдается пропорциональное возрастание коэффициента отражения и убывание коэффициента пропускания. Изменение коэффициента поглощения в зависимости от концентрации добавки в исследуемом диапазоне частот не обнаружено. Таким образом, существенное влияние на характер взаимодействия с ЭМИ графен-ферритных композитных материалов оказывают углеродные наноматериалы графеноподобных структур.

Предполагается, что в графен-ферритном композитном материале, как и в [4], формируется трехмерная проводящая сетка за счет перекрытий сгустков и кластеров графеновых нанопластинок. Форми-

рование проводящей сетки в структуре композита приводит к появлению неоднородных локальных областей с различными проводящими характеристиками материала, на границах раздела между которыми происходит многократное преломление и отражение падающего излучения. Подобная решетчатая структура композита может существенно препятствовать пропусканию через композит электромагнитного излучения. Благодаря образованию проводящей сетки, становится возможным процесс переноса заряда в объеме композита и придание ему проводящих свойств, сравнимых с проводящими свойствами самих ГНП, которые, обладают металлической либо полупроводниковой проводимостью. Поэтому, в качестве дополнительного метода исследования формирования проводящей структуры в композите, были проведены измерения проводимости композитных материалов (рис. 3).

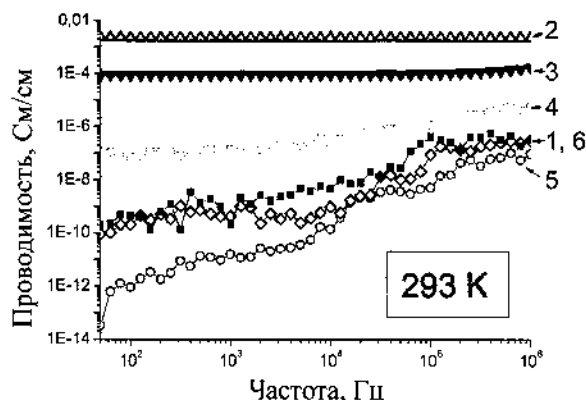


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости эпоксидных композитов с различными типами добавок: 1 – 35,7 вес.% феррит; 2 – 35,7 вес.% феррит + 7,1 вес.% графен многослойный; 3 – 35,7 вес.% феррит + 7,1 вес.% графен малослойный; 4 – 8 вес.% УНТ «Таунит-М»; 5 – эпоксидный полимер; 6 – 60 вес.% феррит

Добавление даже значительного количества ферритного наполнителя к эпоксидному полимеру не приводит к существенному изменению величины электропроводности. Проводимость композитных образцов с 35 и 60 вес.% добавки феррита практически не отличаются (образцы № 1 и № 6). Также для данных образцов наблюдается такая же зависимость проводимости от частоты, как и для исходного полимера – монотонный рост проводимости с увеличением частоты. В об-

разе с 8 вес.% материала «Таунит-М» на частотах до 10 кГц значение проводимости имеет постоянное значение порядка 10^{-7} См/см (образец № 4). В композитных образцах, содержащих ГНП и ферритные добавки, значение проводимости и вовсе остается постоянным во всем измеряемом частотном диапазоне (образцы № 2, 3). Появление на графике частотной зависимости участка с постоянным значением проводимости связано с образованием в структуре композита проводящей структуры.

В ходе выполнения работы было установлено, что существенное влияние на характер взаимодействия графен-ферритных композитных материалов с ЭМИ оказывают углеродные наноматериалы графеноподобных структур.

Литература

1. Recent advances in research on radiofrequency fields and health / D. Krewski, C. V. Byus, B. W. Glickman [et. al.] // *J. of Toxicology and Environmental Health. Part B.* – 2001. – Vol. 4, No. 1. – P. 145–149.

2. Спектральная зависимость поглощения и отражения СВЧ излучения композитом на основе эпоксидного полимера с многостенными углеродными нанотрубками / Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин, И. Д. Парфимович и др. // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2017. – Т. 84, № 4. – С. 570–577.

3. Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites / B. W. Li, Y. Shen, Z. X. Yue [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, No. 13. – P. 132504 (1-3).

4. A composite based on epoxy polymer and carbon nanotubes: structure, optical properties and interaction with microwave radiation / F. F. Komarov, A. G. Tkachev, O. V. Milchanin, I. D. Parfimovich, M. V. Grinchenko, I. N. Parkhomenko, D. S. Bychenok // *Advanced Materials & Technologies.* – 2017. – No. 2. – P. 19–25.

**РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА
С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА
КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ В РАМКАХ КВАЗИХИМИЧЕСКОГО
ПРИБЛИЖЕНИЯ**

Я. Г. Грода, В. С. Вихренко

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, groda@bstu.unibel.by

Рассмотрена модель решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на плоской квадратной решетке. Для описания ее равновесных свойств предложено квазихимическое приближение. Полученные результаты сопоставлены с данными моделирования решеточной системы по методу Монте-Карло.

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах. При этом суммирование по всем взаимодействиям в них часто имеет вид SALR-потенциала, т. е. притяжения на близких расстояниях и отталкивания на более далеких (Short-range Attraction Long-range Repulsion).

В этом случае притяжение обеспечивает разделение фаз, а отталкивание -- формирование кластеров. В результате частицы могут образовывать различные конфигурации на поверхностях, границах жидкостей или мембранах. Вид этих конфигураций определяется конкуренцией между тепловым движением частиц, химическим потенциалом, контролирующим число частиц, и двумя частями потенциала взаимодействия.

Рассмотрение SALR-систем целесообразно начать с решеточных моделей [1, 2], поскольку, с одной стороны, в их рамках можно получить описание большого числа их общих свойств, а, с другой стороны, решеточные модели достаточно просты, что позволяет провести их детальное исследование как аналитическими методами, так и в рамках компьютерного моделирования по методу Монте-Карло (МК-моделирования).

Рассматриваемая в работе модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц на плоской квадратной решетке, содержащей N решеточных узлов. Частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, взаимодействуют друг с другом. Энергии взаимодействий равны J_1 и J_3 соответственно. При этом по аналогии с работами [1, 2] полагается, что $J_1 = -J < 0$, а $J_3 = 3J > 0$, что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих.

Моделирование равновесных свойств описанной модели может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса в сочетании с периодическими граничными условиями [3]. В ходе такого моделирования было установлено существование в системе при низкой температуре двух типов упорядоченных фаз [4]. Для их описания было предложено разделение исходной решетки на систему восьми идентичных подрешеток, и был введен геометрический параметр порядка δc , представляющий собой разность между максимальной и минимальной подрешеточными концентрациями. Его использование позволило определить критический параметр системы $J / k_B T_c$, который оказался равен 0.655.

Для аналитического описания равновесных свойств рассматриваемого решеточного флюида на основе введенного параметра порядка было развито простейшее квазихимическое приближение (КХП) [5]. В рамках этого приближения для свободной энергии системы получено следующее выражение

$$\begin{aligned}
 F(c, \delta c) = & \frac{k_B T}{2} \sum_i c_i \left(\ln(c_i^2 - \delta c^2) - 2z_1 \ln X_i \right) - \\
 & - \frac{k_B T}{2} z_3 \left(\ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \\
 & + \frac{k_B T}{2} \delta c \left(\sum_i \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $c = c_1$ и c_0 – концентрации заполненных и вакантных решеточных узлов соответственно, z_1 и z_2 – координационные числа для ближайших и третьих соседей;

$$W = \exp(-J_1 / k_B T); \quad \Omega = \exp(-J_3 / k_B T); \tag{2}$$

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}; \quad X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}; \quad X_1 = \eta X_0; \quad (3)$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}; \quad (4)$$

$$Z_0^v Z_0^p = c_0^v + \frac{c_1^v}{\xi_v} = c_0^p + \frac{c_1^p}{\xi_p}; \quad (5)$$

$$c_1^p = c + \delta c, \quad c_0^p = 1 - c_1^p = 1 - c - \delta c, \\ c_v = c_1^v = c - \delta c, \quad c_0^v = 1 - c_1^v = 1 - c + \delta c, \quad (6)$$

$$c = c_1 = \frac{n}{N} = \frac{c_p + c_v}{2}, \quad c_0 = 1 - c.$$

Введенный параметр порядка может быть определен из условия экстремальности свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0. \quad (7)$$

В свою очередь, химический потенциал μ , термодинамический фактор χ_T и корреляционные функции $g_k(1;1)$ для заполнения двух узлов-соседей порядка k определяются соотношениями

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c}\right)_T, \quad \chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad g_k(1;1) = \frac{2}{c^2 z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k}\right)_T. \quad (8)$$

На рис. 1 и 2 представлены зависимости химического потенциала и термодинамического фактора системы, вычисленные в соответствии с соотношениями (1)–(8), и проведено их сопоставление с данными моделирования. Проведенное сопоставление результатов двух подходов показало, что развитое приближение позволяет вычислять термодинамические параметры исследуемой системы с достаточно высокой степенью точности.

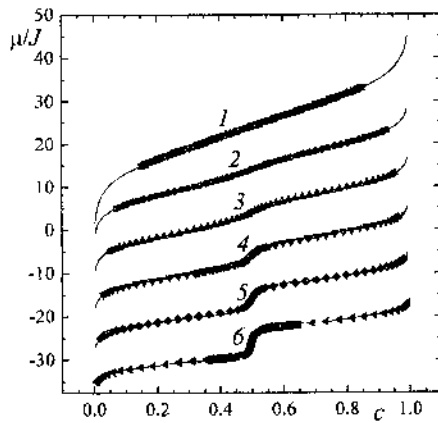


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от концентрации при $J/k_B T = 0,3$ (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,7 (4); 0,8 (5) и 1,0 (6). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – МК-моделирования. Каждая группа кривых смещена на 10 единиц вдоль оси μ

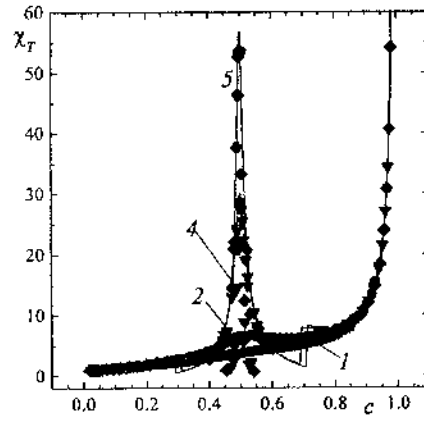


Рис. 2. Зависимость термодинамического фактора от концентрации при $J/k_B T = 0,3$ (1); 0,5 (2); 0,7 (4) и 0,8 (5). Сплошной линией представлены результаты КХП, точками – МК-моделирования

Резкий рост термодинамического фактора в области средних концентраций при низких температурах свидетельствует о существовании в системе при данных термодинамических условиях упорядоченной фазы. В свою очередь, вид зависимости химического потенциала от концентрации позволяет утверждать, что переход между упорядоченной и неупорядоченными фазами имеет характер фазового перехода второго рода.

Наиболее важным параметром определяющим структурные свойства рассматриваемой модели является ее параметр порядка. Сопоставление результатов его вычисления с данными моделирования проведено на рис. 3. Введенный параметр порядка может использоваться для локализации точек фазовых переходов и, соответственно, построения фазовой диаграммы модели. Соответствующая фазовая диаграмма приведена на рис. 4.

Можно отметить, что предложенное аналитическое приближение показывает заметно более широкую область существования в системе упорядоченной фазы. Также следует отметить, что в рамках данного подхода критическая температура оказывается почти на 30% выше по сравнению с данными МК-моделирования. Указанные недостатки яв-

ляются типичными для квазихимического приближения, и могут быть устранены более детальным учетом корреляций в заполнении решеточных узлов.

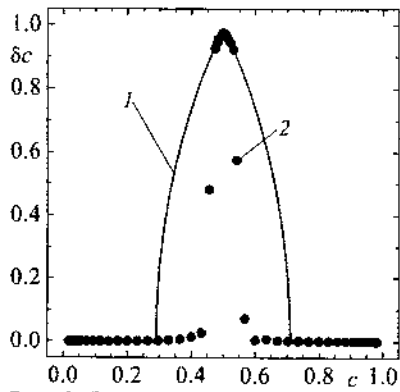


Рис. 3. Зависимость параметра порядка от концентрации при $J/k_B T = 0.8$. Линией (1) представлены результаты КХП, точками (2) – данные моделирования системы по методу Монте-Карло

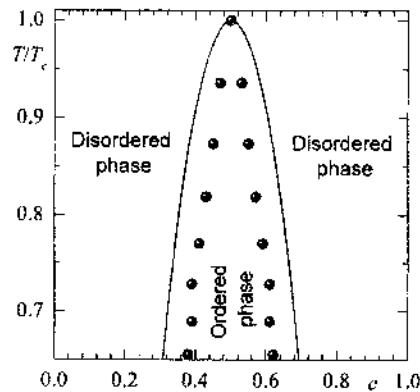


Рис. 4. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на квадратной решетке

Корреляционные функции в заполнении решеточных узлов для ближайших и третьих соседей представлены на рис. 5 и 6.

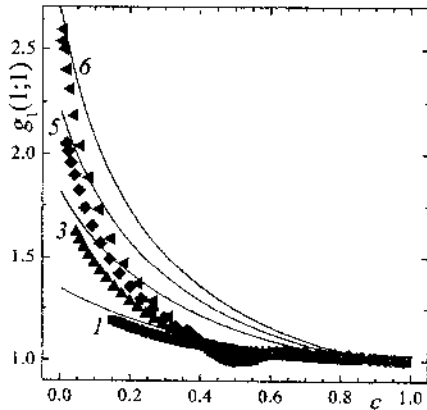


Рис. 5. Зависимость от концентрации корреляционной функции в заполнении ближайших узлов при $J/k_B T = 0.3$ (1); 0.6 (3); 0.8 (5) and 1.0 (6)

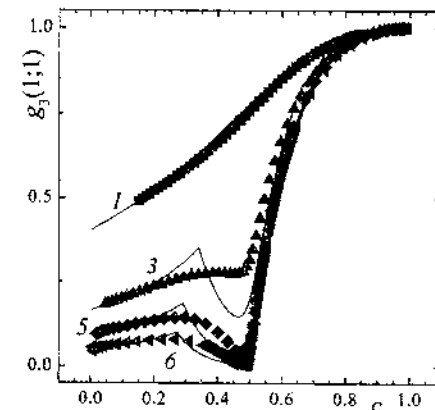


Рис. 6. Зависимость от концентрации корреляционной функции в заполнении узлов-соседей третьего порядка при $J/k_B T = 0.3$ (1); 0.6 (3); 0.8 (5) и 1.0 (6)

Сопоставление результатов двух используемых подходов показало, что результаты моделирования и аналитических вычислений удовлетворительно соответствуют друг другу в неупорядоченной фазе и значительно различаются при промежуточных концентрациях и низких температурах. Причина данных расхождений – отмеченные выше проблемы с определением параметра порядка и критической температуры в рамках КХП. При этом наиболее существенные различия возникают для корреляций в заполнении ближайших узлов.

Доклад содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь, а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

Литература

1. Pekalski, J. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases / J. Pekalski, A. Ciach, N. G. Almarza // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – Art. 114701.

2. Almarza, N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation / N. G. Almarza, J. Pekalski, A. Ciach // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140. – Art. 164708.

3. Uebing, C. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. / Uebing C., Gomer R. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95. – P. 7626–7652.

4. Грода, Я. Г. Критический параметр решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке / Я. Г. Грода, Э. Э. Бильданов, Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ.* – 2018. – № 1 (206). – С. 24–28.

5. Groda, Y. G. Equilibrium and diffusion properties of two-level lattice systems: Quasi-chemical and diagrammatic approximation versus Monte Carlo simulation results / Y. G. Groda, R. N. Lasovsky, V. S. Vikhrenko // *Solid State Ionics* – 2005. – Vol. 176. – P. 1675–1680.

**СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТА $\text{SiO}_2\text{-Zn}/\text{Si}$ ПОСЛЕ ОТЖИГА
В ОКИСЛЯЮЩЕЙ СРЕДЕ**

**М. А. Моховиков¹, Ф. Ф. Комаров¹, Л. А. Власукова¹,
И. Н. Пархоменко¹, О. В. Мильчанин¹, А. В. Мудрый², J. Żuk³,
В. А. Скуратов⁴, A. Janse van Vuuren⁵, J. N. Neethling⁵**

¹Белорусский государственный университет, г. Минск
M.Mohovikov@gmail.com

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

³Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

⁴Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

⁵Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy,
Nelson Mandela Metropolitan University, Port Elizabeth, South Africa

Исследованы структурные и оптические свойства слоев SiO_2 после имплантации ионов цинка и последующих термообработок с целью формирования нанокристаллов ZnO . В образцах сразу после имплантации в видимой области спектра зарегистрирована интенсивная полоса фотолюминесценции. Последующая термообработка приводит к тушению наблюдаемого свечения.

В последнее время взгляд многих научных групп прикован к созданию новых светоизлучающих приборов и структур на основе широкозонных полупроводников A^2B^6 . Этот интерес вызван уникальными фото- и электролюминесцентными свойствами данных материалов – высокой вероятностью излучательных переходов и высокой подвижностью носителей заряда. Формирование преципитатов полупроводников A^2B^6 в слоях диоксида кремния является перспективным подходом для получения источников и приемников излучения в видимом и УФ диапазонах [1, 2], для разработки приборов энергонезависимой памяти [3], для создания светодиодов на квантовых точках (QD-LED) [4] и солнечных элементов [5]. При использовании в приборах памяти преимуществами металлических нанокристаллов в сравнении

с полупроводниковыми являются более высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми и более однородные зарядовые характеристики [6]. Среди полупроводниковых материалов широкозонные оксиды, такие как ZnO, активно изучаются из-за возросшей потребности в твердотельных источниках света и детекторах для синей и УФ спектральных областей [2]. Перспективность оксида цинка обусловлена его широкой запрещенной зоной ($E_g = 3,37$ эВ) и интенсивной краевой экситонной эмиссией благодаря большой величине энергии ионизации экситона (60 мэВ). Этот показатель значительно превышает аналогичные характеристики других широкозонных полупроводников, например, GaN (25 мэВ) [7]. К тому же по сравнению с широкозонными полупроводниками GaN, InGaN оксид цинка является более дешевым материалом.

Цель наших исследований – создание наноразмерных кластеров на основе цинка в слоях диоксида кремния с использованием высокодозной ионной имплантации с последующей термообработкой.

Исходные образцы размером 2×2 см² вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин SiO₂(600 нм)/Si и имплантировались ионами цинка с энергией 150 кэВ дозой $7,5 \times 10^{16}$ см⁻². Имплантация проводилась при повышенной (500 °С) температуре. После имплантации образцы отжигались на воздухе при температуре 700 °С в течение 60 и 120 мин. Термообработка была выполнена с целью окисления преципитатов цинка в имплантированном слое.

Для анализа распределения внедренной примеси по глубине образцов использовался метод резерфордского обратного рассеяния (РОР). Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии поперечного сечения и в режиме высокого разрешения. Оптические характеристики экспериментальных образцов исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ).

На рис. 1 представлены моделированный (SRIM-2013) и рассчитанные из экспериментальных спектров РОР профили распределения внедренных атомов цинка в структуре SiO₂/Si. Компьютерное моделирование имплантационного профиля дает положение максимума концентрации цинка (около 12 ат. %) на глубине 106 нм (рис. 1, кривая 1). Как видно из рис. 1 (кривая 2), в процессе «горячей» имплантации наблюдается диффузия атомов цинка к поверхности имплантированного слоя. Об этом свидетельствует снижение концентрации примеси

в максимуме пика (до 9,5 ат. %) в сравнении с расчетным профилем. Последующий отжиг (700 °С, 60 мин) приводит к незначительному сдвигу максимума концентрации цинка (рис. 1, кривая 3) к поверхности. Увеличение продолжительности отжига до 120 мин (рис. 1, кривая 4) приводит к снижению концентрации имплантированной примеси в профиле и образованию двух максимумов с концентрациями – 6 и 7,5 ат.% на глубинах ~65 и ~145 нм соответственно. Заметной потери примеси после отжигов не наблюдается.

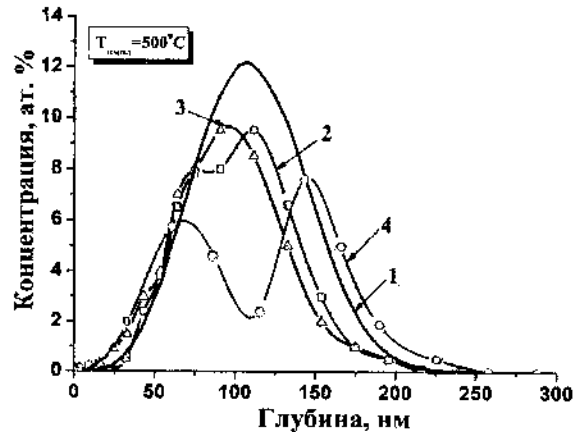


Рис. 1. Моделированный (SRIM-2013) (1) и экспериментальные концентрационные профили атомов цинка в структуре $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$, после имплантации ионов Zn^+ (150 кэВ, $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (2) и после термообработок 700 °С, 60 мин (3) и 120 мин (4)

На рис. 2 представлены ПЭМ-микрофотографии поперечных сечений структур SiO_2/Si после «горячей» имплантации цинка и последующих термообработок. Наряду с приповерхностной областью (толщиной до 40 нм) диоксида кремния без видимых выделений, в образце регистрируется протяженный (от 40 до 200 нм от поверхности) слой, содержащий большое количество мелких кластеров с размерами от 2 до 10 нм (рис. 2, а). Более крупные кластеры с размерами 10–12 нм располагаются на глубине 100–110 нм (вблизи R_p).

Таким образом, расположение слоя, содержащего нанокластеры, хорошо согласуется с профилем атомов цинка, рассчитанным из спектра РОР (рис. 1). Термообработка при 700 °С в течение 60 мин (рис. 2, б) приводит к существенной перестройке структуры имплан-

тированного слоя. При описании структуры образца, отожженного в течение часа, условно можно выделить три слоя. Первый слой, расположенный на глубине от 30 до 80 нм, содержит мелкие кластеры (10–12 нм), окруженные оксидными оболочками. На глубине от 80 до 110 нм располагается второй слой, включающий крупные кластеры (25–30 нм). Под ним на глубине от 120 до 220 нм наблюдается слой мелких кластеров (2–4 нм). Стоит отметить, что длительная термообработка приводит к образованию пустот на границе раздела «нанокластер/матрица SiO₂» (указаны стрелками на рис. 2, б). Этот эффект более выражен после отжига при 700 °С в течение 120 мин (указаны стрелками на рис. 2, в).

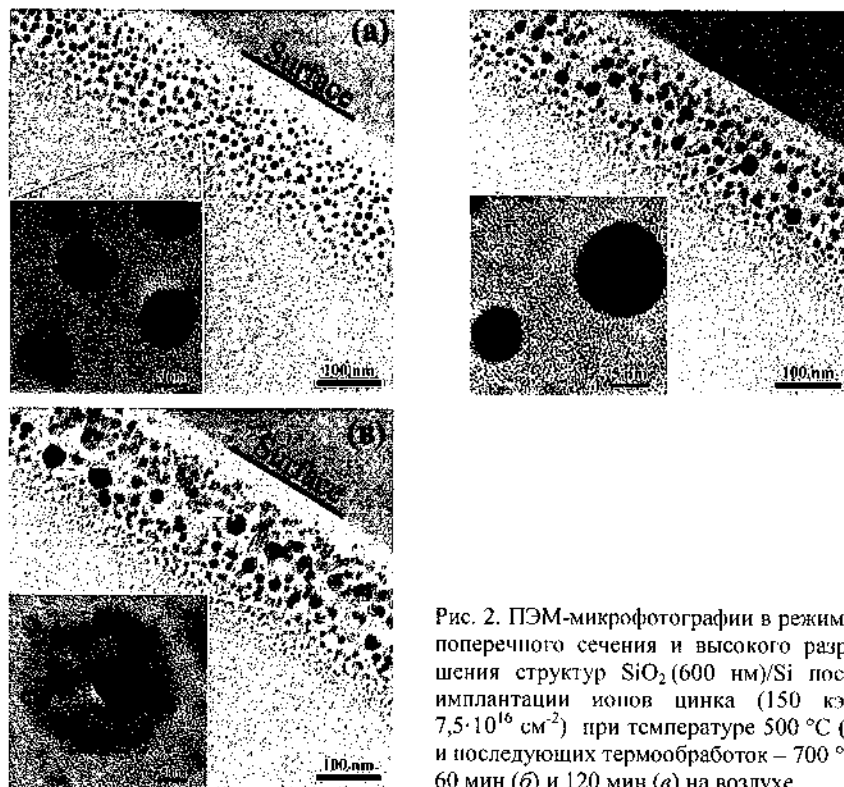


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии в режимах поперечного сечения и высокого разрешения структур SiO₂ (600 нм)/Si после имплантации ионов цинка (150 кэВ, $7,5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) при температуре 500 °С (а) и последующих термообработок – 700 °С, 60 мин (б) и 120 мин (в) на воздухе

По нашему мнению, такое образование пустот на границах «кластер/матрица» может быть связано с диффузией цинка из кластеров в

процессе отжига. Увеличение длительности отжига до 120 мин приводит к растворению крупных кластеров с одновременным появлением вокруг них «ореола», представляющего собой скопление мелких частиц (вставка на рис. 2, в). Стоит также отметить, что после отжига в течение 120 мин формируется и слой крупных нанокластеров (диаметром более 35 нм) на глубине 120–130 нм. Муаровый контраст от кристаллических плоскостей в преципитатах однозначно говорит об их кристаллической природе (вставки на рис. 2, а, б).

На рис. 3 приведены спектры ФЛ после имплантации и после отжигов. Спектр ФЛ после «горячей» имплантации (рис. 3, кривая 1) представляет собой суперпозицию двух полос с максимумами в синей (450 нм) и желто-оранжевой областях (580 нм) видимого спектра света. Интенсивность ФЛ заметно снижается после термообработок (кривые 2 и 3).

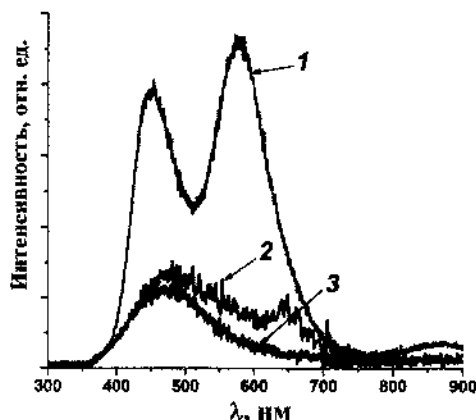


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов SiO_2 (600 нм) ($\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм) после имплантации Zn^+ (150 кэВ, $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (кривая 1) и после термообработок – 700 °С, 60 мин (кривая 2) и 120 мин (кривая 3) на воздухе

Интенсивное свечение в видимой области спектра ФЛ в образце после имплантации вероятно связано с дефектами структуры в матрице диоксида кремния (формируемые мелкие кластеры цинка, границы раздела «нанокластер/матрица SiO_2 »). Термообработка приводит к трансформации структуры самих кластеров цинка, а также отжигает дефектные состояния на границе раздела с матрицей, которые возможно и являлись светоизлучающими центрами.

Литература

1. Effects of strain on the optical and vibrational properties of ZnSe-ZnS_xSe_{1-x} strained-layer superlattices / K. Shahad, D. J. Olego, C. G. Van De Walle, D. A. Cammack // *J. Luminescence*. – 1990. – Vol. 46. – P. 109–136.
2. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.
3. A silicon nanocrystals based memory / S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, K. Chan // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – P. 1377–1379.
4. Voltage-dependent electroluminescence from colloidal CdSe/ZnS quantum dots / L. Yan, J. Y. Zhang, Y. Cui, Y. Qiao // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – P. 243114.
5. Chandra, A. Solar absorption behavior of multilayer stacks / A. Chandra, M. Mishra // *Energy Conver.* – 1985. – Vol. 25. – P. 387–390.
6. Metal nanocrystal memories-part II: electrical characteristics / Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, E. C. Kan // *IEEE Trans. Electron. Devices*. – 2002. – Vol. 49. – P. 1614–1622.
7. Quay, R. Gallium Nitride Electronics / R. Quay // *Springer Series in Materials Science*. – 2008. – Vol. 96. – 470 p.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУР В ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Л. В. Судник¹, В. С. Ткачук¹, М. И. Абашин²,
А. Л. Галиновский², М. В. Хафизов²

¹НИИ импульсных процессов с опытным производством,
г. Минск, Республика Беларусь
impuls@bn.by, v.tkachuk@tut.by

²МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия
galcomputer@mail.ru

Рассматривается задача получения новых наноструктурированных материалов содержащих ультрамелкодисперсные порошки на основе бемит, которые применяются в слоистых конструкциях средств индивидуальной бронезащиты и позволяют повысить ее эффективность.

Высокомолекулярный полиэтилен (ВМП) занимает свою нишу в производстве изделий машиностроения. Учитывая его высокие прочностные характеристики и малый вес, этот материал широко используется для изготовления панелей обладающих бронезащитными свойствами [1]. Опыт совместных исследований МГТУ им. Н. Э. Баумана (Россия) и НИИ ИП с ОП (Республика Беларусь) показали, что применение нанопорошков бемита (γ -AlO(OH)) может значительно улучшить эксплуатационные свойства композиционной конструкционной керамики (ККК), и, прежде всего, ее динамические характеристики [2, 3]. При этом морфология исходных частиц бемита регулируется параметрами синтеза, что позволяет в достаточно широком диапазоне варьировать морфологию исходного материала и его свойства [2, 4]. Однако до сих пор бемит не применялся при изготовлении ВМП. Учитывая невозможность теоретически оценить выходные эксплуатационные характеристики такого материала, в основе исследования была заложена экспериментальная отработка технологии его изготовления и контроля.

На первом этапе были изготовлены образцы ВМП с добавками нанопорошка бемита. Изучение морфологии образцов показало равномерное сеточное распределение бемита в образцах с рациональными

ми значениями концентрации, а также наличие крупных конгломератов нанопорошка в образцах с высоким содержанием бемита (рис. 1). Очевидно, при взаимодействии с ударником именно в данных конгломератах происходит зарождение и распространение трещин, что и приводит к хрупкому разрушению образца.

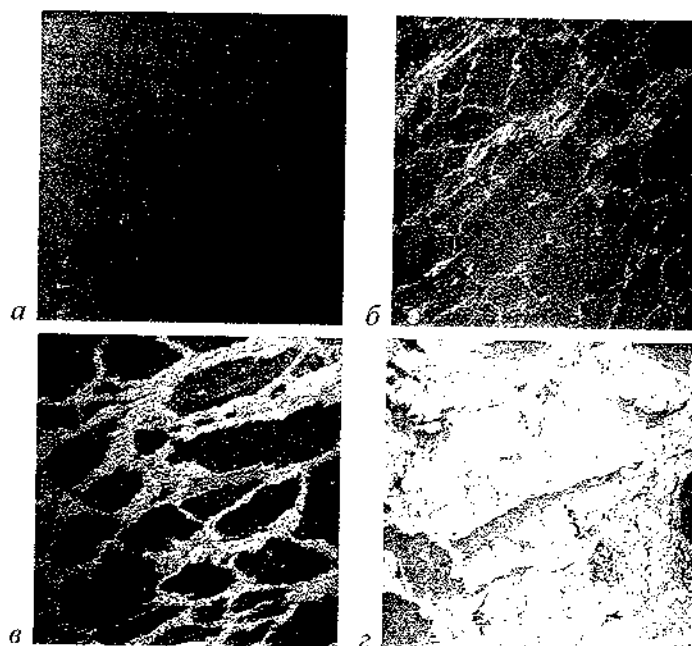


Рис. 1. Сравнение морфологии образцов: чистый ВМП – образец № 1 (а), низкое содержание порошка бемита – образец № 2 (б), умеренное содержание бемита – образец № 5 (в), высокое содержание бемита – образец № 9 (г). Электронный микроскоп, увеличение $\times 300$

Полученные образцы испытывались на разрыв. В результате лабораторных испытаний на разрывной машине были получены диаграммы растяжения для всех из рассмотренных образцов. Полученные данные показывают, что поведение образца под нагрузкой и характер разрушения зависит от содержания в нем порошка бемита (рис. 2). При высокой концентрации бемита участок пластического течения исчезает, разрушение становится хрупким. Было установлено, что наличие нанопорошка бемита в ВМП, увеличивает его прочность на разрыв.

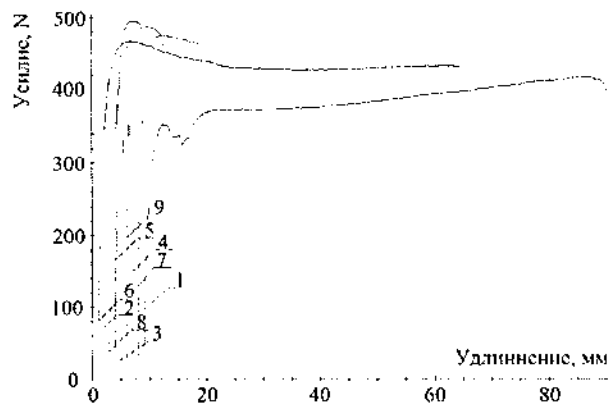


Рис. 2. Полученные диаграммы растяжения образцов ВМП (№№ 1–9) с различным содержанием порошка бемита

Из данных таблицы следует, что существует некоторая оптимальная концентрация по критерию обеспечения максимальной прочности при растяжении. Однако следует учитывать, что увеличение концентрации нанопорошка бемита способно повысить весовые характеристики изделий, что неблагоприятно скажется на эксплуатационных и эргономических свойствах готового изделия средств индивидуальной бронезащиты.

Результаты испытаний на прочность образцов ВМП
(по сравнению с чистым ВМП)

Показатель	Номер образца								
	1	6	4	8	5	2	7	3	9
Удлинение образца, %	100	79	13,6	11,1	6,2	2,5	1,9	1,5	1,2
Усилие, %	100	109	115	115	117	110	86	78	83

Также были проведены динамические испытания образцов из ВМП с применением высокоскоростного сердечника с целью оценки их соответствующих характеристик. В результате было показано, что характер разрушения ВМП при динамическом воздействии также зависит от содержания в нем порошка бемита.

Таким образом, было показано, что добавление нанопорошка бемита в ВМП позволяет значительным образом изменить его характе-

ристики. При этом, меняя концентрацию бемита можно подстроить свойства модифицированного ВМП под решение определенной технической задачи, например, повысить его прочность при снижении пластичности, что, в частности, важно для снижения запреградного действия в средствах индивидуальной бронезащиты. В заключение отметим, что учитывая повышение прочностных характеристик рассмотренных в работе бронематериалов можно предположить повышение эффективности их совместной работы в составе многослойного тандемного пакета.

Литература

1. Чистяков, Е. Н. Российские бронезилеты и новые броневые материалы / Е. Н. Чистяков // Техника и вооружение вчера, сегодня, завтра. – 2013. – № 8. – С. 2–5.

2. Галиновский, А. Л. Технологические особенности создания конструкционной керамики с использованием наноразмерного порошка бемита и возможность её ультразвуковой диагностики / А. Л. Галиновский, С. Г. Муляр, Л. В. Судник // Изв. вузов. Машиностроение. – 2013. – № 11. – С. 64–69.

3. Галиновский, А. Л. Применение гибридной диагностики для оценки эксплуатационных свойств конструкционной керамики / А. Л. Галиновский, С. Г. Муляр, М. В. Хафизов // Изв. вузов. Машиностроение. – 2012. – № 9. – С. 65–69.

4. Формирование и ультразвуковая диагностика спечённого материала из наноразмерного порошка бемита / А. Л. Галиновский, Л. В. Судник, М. И. Колпаков, М. В. Хафизов, С. Г. Муляр, Р. Р. Сайфутдинов // Наноинженерия. – 2013. – № 1(19). – С. 26–31.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НОВОГО СВЕРХТВЕРДОГО
НАНОКОМПОЗИТА «БЕЛАНИТ»**

**В. С. Урбанович¹, Т. Д. Маликина¹, Е. О. Лавыш¹,
С. В. Григорьев², В. И. Волосатиков², В. С. Нисс², L. Jaworska³,
S. Sygan³, С. И. Матюшевский⁴**

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск
urban@physics.by

²Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск,
Республика Беларусь, niss@metolit.by

³The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

⁴Оршанский инструментальный завод, г. Орша, Республика Беларусь

Представлены результаты измерения плотности и физико-механических свойств композитов на основе кубического нитрида бора с добавками нитридов кремния и титана в композиции с оксидами иттрия и алюминия в зависимости от температуры спекания ($T = 1200\text{--}1800$ °C) и дисперсности исходного порошка кубического нитрида бора. Получен новый сверхтвердый материал «Беланит» с плотностью $3,4$ г/см³, твердостью по Виккерсу HV1 46,6 ГПа, по Кнупу HKN1 – 27,6 ГПа, модулем Юнга 534 ГПа и коэффициентом Пуассона 0,18.

Сверхтвердые композиционные материалы на основе кубического нитрида бора широко используются в металлообработке [1, 2]. Большинство таких материалов имеет микрокристаллическую структуру. В последнее время возрос интерес к нанокристаллическим материалам в связи с перспективой достижения более высоких физико-механических характеристик. В настоящее время свойства и условия получения сверхтвердых композиционных материалов на основе кубического нитрида бора с нанокристаллической микроструктурой изучены недостаточно [3].

Цель настоящей работы – исследование физико-механических свойств композитов на основе кубического нитрида и состава Q из нитридов кремния и титана, содержащего 10 мас.% смеси оксидов ит-

трия и алюминия [4] в зависимости от дисперсности исходного порошка кубического нитрида бора cBN и условий термобарической обработки. Ранее нами было показано, что спекание указанной композиции Q на основе нитрида кремния под высоким давлением 3–4 ГПа обеспечивает получение керамики с высокой трещиностойкостью [4, 5].

В качестве исходных готовили две порошковые смеси cBN–Q в соотношении 50:50 (мас.%). В одной из них использовали субмикронный порошок cBN, а в другой – нанопорошок cBN. Смешивание проводили в шаровом смесителе в среде этилового спирта в течение 10 ч. Для приготовления смесей использовали полимерную емкость и шары из диоксида циркония. Спекание композитов проводили при давлении 5 ГПа и температурах 1200–1800 °С в модернизированном аппарате высокого давления типа наковальни с углублениями [6] с использованием компьютерной системы нагрева образцов, описанной в работе [7]. Плотность их измеряли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углеводе. Для анализа фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с монохроматизированным Cu-K α -излучением (шаг 0,03°, экспозиция 3 с). В качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Упругие свойства композитов определяли по скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн в соответствии с методикой, описанной в [8]. Твердость по Виккерсу и Кнупу измеряли с помощью микротвердомера МНТ-240 фирмы LECO (США) при нагрузке 10 Н.

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и в таблице. На рис. 1 приведены зависимости плотности и твердости образцов по Виккерсу и Кнупу, а в таблице – результаты измерения модуля Юнга, модуля сдвига, модуля объемного сжатия и коэффициента Пуассона композитов на основе нанопорошка кубического нитрида бора. На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов композитов различной дисперсности, спеченных при различных температурах.

Как следует из рис. 1, значения плотности и твердости композитов обоих составов с увеличением температуры спекания изменяются немонотонно. Сначала они повышаются до максимального значения за счет уменьшения пористости, а затем снижаются. При этом максимальные значения твердости композитов на основе нанодисперсного порошка cBN (нано) $HKN1$ 26,1–27,6 ГПа и HVI 42,7–46,6 выше, чем у композитов на основе субмикронного cBN (субмикро), и достигаются при более низких температурах спекания 1370–1430 °С.

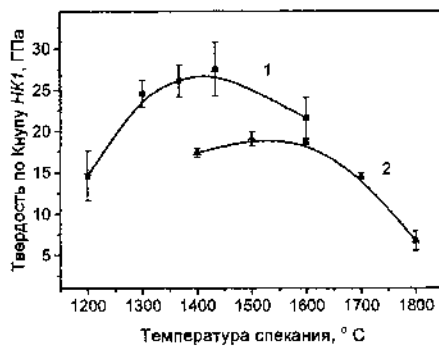
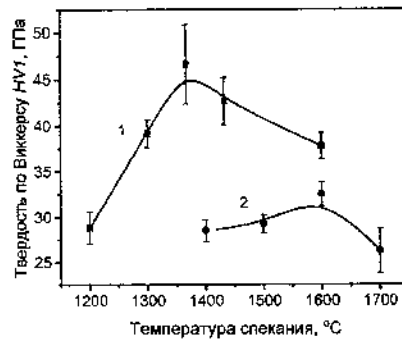
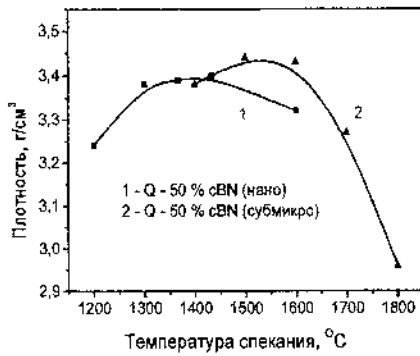


Рис. 1. Зависимость плотности (а), твердости по Виккерсу *HV1* (б) и Кнупу *HK1* (в) композитов от температуры спекания и дисперсности исходного порошка сBN: 1 – сBN (нано), 2 – сBN (субмикрон)

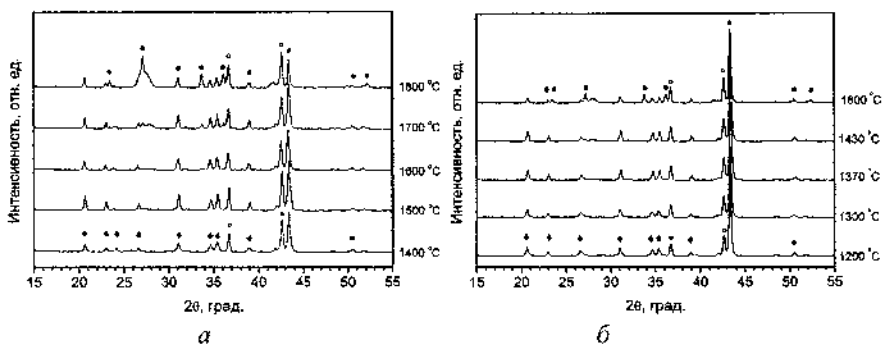


Рис. 2. Дифрактограммы композитов с добавкой 50% сBN (субмикрон) (а), и сBN (нано) (б), спеченных при различных температурах: ♦ – α-Si₃N₄; ● – β-Si₃N₄; ○ – TiN; * – сBN

Упругие свойства образцов композита Q–сBN(нано), спеченных при давлении 5 ГПа и различных температурах. Время спекания 60 с

Номер образца	Температура спекания, °С	Модуль Юнга E , ГПа	Модуль сдвига G , ГПа	Модуль объемного сжатия K , ГПа	Коэффициент Пуассона μ
SNB-14	1200	290 ± 5	127,2	134,3	0,14
SNB-15	1300	462 ± 7	204,4	208,1	0,13
SNB-18	1370	519 ± 1	221,8	262,1	0,17
SNB-16	1430	534 ± 8	226,3	278,1	0,18
SNB-19*	1430	519 ± 5	221,8	262,1	0,17

* время спекания 30 с

Результаты определения модуля Юнга E , модуля сдвига G и модуля объемного сжатия K образцов композита на основе нанопорошка сBN (нано), представленные в таблице, свидетельствуют о том, что с увеличением температуры спекания до 1430 °С их значения возрастают симбатно с возрастанием плотности композита (рис. 1), что связано с уменьшением пористости образцов и упрочнением контактов между частицами порошка в процессе спекания. Следует отметить, что измерить упругие характеристики образцов композита на основе менее дисперсного субмикронного порошка сBN (субмикро) не удалось из-за наличия в них внутренних дефектов, рассеивающих ультразвуковую волну.

Анализ дифрактограмм композитов, представленных на рис. 2, показывает, что их фазовый состав изменяется вследствие полиморфных превращений в нитридах кремния и бора, а также частичного окисления всех нитридных компонентов при высоких температурах спекания. В нитриде кремния с увеличением температуры спекания превращение одной гексагональной α -фазы в другую, β -фазу, сопровождается уменьшением параметра c кристаллической решетки вдоль гексагональной оси в 2 раза. В нитриде бора происходит фазовый переход из кубической модификации в гексагональную. При этом фазовый переход в нитриде кремния связан с увеличением плотности, а в нитриде бора – с ее уменьшением. Указанные фазовые превращения приводят к снижению физико-механических характеристик материала. Анализ дифрактограмм композитов показывает, что образование β -фазы

нитрида кремния начинается при температурах около 1600 °С и с увеличением температуры спекания ее количество возрастает.

Сравнительный анализ данных на рис. 2, *a* и *b* свидетельствует о значительно большем содержании менее твердой фазы β -Si₃N₄ в образцах с нанокристаллическим cBN, чем в образцах с субмикросталлическим cBN, спеченных при температуре 1600 °С. Однако у композитов, полученных при более низких температурах спекания 1370–1430 °С, имеющих наиболее высокие значения твердости и модуля упругости, образования β -фазы нитрида кремния не установлено. Необходимо отметить наличие гексагональной α -фазы нитрида бора, образующейся за счет $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в образцах композитов, спеченных при температурах выше 1600 °С. Это является одной из главных причин снижения их твердости.

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее высокие физико-механические свойства имеет композит, полученный из шихты на основе более дисперсного нанопорошка кубического нитрида бора. При этом максимальные значения твердости композита достигаются при более низких температурах спекания, чем на основе субмикронного порошка кубического нитрида бора.

Получен новый сверхтвердый материал «Беланит» с высокими физико-механическими характеристиками: плотностью 3,40 г/см³, твердостью по Виккерсу до 46,6 ГПа, по Кнупу – до 27,6 ГПа, модулем упругости до 534 ГПа и величиной коэффициента Пуассона 0,17–0,18.

Авторы выражают признательность канд. физ.-мат. наук Л. М. Гамеза за предоставление порошков кубического нитрида бора для изготовления композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы» (задание 2.3.02) и ГНТП «Ресурсосбережение, новые материалы и технологии – 2020» (х/д №84/3.69).

Литература

1. Туркевич, В. З. Сверхтвердые композиционные материалы на основе кубического нитрида бора / В. З. Туркевич, Н. П. Беженарь, И. А. Петруша // Физико-технические проблемы современного материаловедения: в 2-х т. – Киев: Академперіодика, 2013. – Т. 2. – С. 254–282.

2. Високошвидкісне точіння деталей з загортованих сталей інструментами, що оснащені матеріалами на основі кубічного нітриду бору / Ю. О. Мельнійчук, І. А. Петруша, С. А. Петруша та ін. / Інструментальний світ. – 2015. – № 1-4 (61-64). – С. 13–16.

3. Витязь, П. А. Развитие наноматериалов и нанотехнологий в Беларуси / П. А. Витязь, В. С. Урбанович // Наноструктурные материалы: Беларусь–Россия–Украина: НАНО-2014: сб. пленар. докл. IV междунар. науч. конф. Минск, 7–10 окт. 2014 г. – Минск: Беларуская навука, 2015. – С. 19–35.

4. Спекание под высоким давлением керамики на основе нитрида кремния / В. С. Урбанович, М. D. Vljajic, V. D. Krstic, A. В. Чуевский, С. С. Турбинский, В. В. Ничипор // Актуальные проблемы физики тверд. тела: тез. докл. междунар. науч. конф. Минск: Издательский центр БГУ, 2003. С. 249.

5. High pressure sintering and physical and mechanical properties of Si_3N_4 -TiN based nanocomposites / V. S. Urbanovich, M. D. Vljajic, V. D. Krstic, Ch. Zhou // European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (Euromat 2015), 20–24 September, 2015, Warsaw, Poland. – www.euromat2015.fems.org.

6. Влияние дисперсности порошка кубического нитрида бора на физико-механические свойства сверхтвердых композитов на основе нитридов кремния, бора и титана / В. С. Урбанович, Е. О. Лавыш, Т. Д. Солопенко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. 2013. – Вып. 16. – С. 368–372.

7. Urbanovich, V. S. Computerized complex for sintering of nanoceramics under high pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // NATO ARW "Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications; eds. Y. G. Gogotsi and I. V. Uvarova. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003. P. 229–238.

8. Cubic boron nitride based composites for cutting applications / P. Klimczyk, P. Figiel, I. Petrusza, A. Olszyna // J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. Vol. 44, № 2. – P. 198–204.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ
ИЗ МОЛЕКУЛ ВОДЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНЫХ
ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА ИСКРИВЛЕННОМ ГРАФЕНЕ****Н. А. Поклонский, С. В. Раткевич, С. А. Вырко, А. Т. Власов**Белорусский государственный университет, г. Минск
poklonski@bsu.by

Методом DFT в приближении гибридного псевдопотенциала UB3LYP проведены расчеты энергии Гиббса химических реакций с участием молекул H₂O между двумя параллельно изогнутыми листами графена. Каждый из этих изогнутых листов графена обладает электрическим дипольным моментом вследствие перераспределения плотности π-электронных состояний: меньшая π-электронная плотность – на вогнутой стороне графена, а большая – на выпуклой. Между внутренними поверхностями изогнутых листов графена возникает разность электрических потенциалов. Дополнительно между листами графена внешним источником создается разность электрических потенциалов. Расчетным путем выявлены реакции с выделением отрицательно заряженных гидроксильных групп (OH)⁻ при температурах от 5 до 255 °С. Нейтрализация ионов (OH)⁻ происходит при контакте с положительно заряженным изогнутым графеновым листом. При прокачке водяного пара между обкладками электрического конденсатора (в виде изогнутых графеновых листов) водяной пар обогащается электрически нейтральными гидроксильными группами (OH)⁰.

Введение. В последнее время уникальные свойства фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена находят применение в нанотехнологиях для целей биологии и медицины. В частности, по нашему мнению актуальным для приложений в биомедицине является изучение химических реакций, сопровождающихся распадом молекул воды на графеновых листах с образованием электрически нейтральных гидроксильных групп (OH)⁰ в качестве бактерицидного средства.

Ранее методом DFT (точнее, в приближении псевдопотенциала с гибридным потенциалом UB3LYP) нами исследованы возможные

реакции молекул H_2O с фуллереном C_{20} и в рамках квантовой термодинамики найдена возможная реакция, в которой выделяется водород [1]. Далее, в работе [2], методом РМЗ проведены расчеты и выявлены (по изменению энергии Гиббса ΔG) возможные химические реакции с участием молекул воды, C_{20} , C_{60} , водорода и хлора с выделением водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Цель работы – провести расчет возможных реакций с молекулами воды, в результате которых в газовой смеси (водяном паре) будет выделяться отрицательная гидроксильная группа $(\text{OH})^-$ при температурах близких к комнатной температуре, а также найти условия для получения электрически нейтральных гидроксильных групп $(\text{OH})^0$. Для этого были проведены квантово-химические расчеты ΔG для основных возможных реакций.

Методология и результаты расчета реакций. Расчеты энергии Гиббса G для реакций проводились методом функционала плотности, используя UB3LYP потенциал, в программе Gaussian 09 [3]. В расчетах была выполнена полная оптимизация молекул-реактантов H_2O , H^0 , $(\text{OH})^-$, $(\text{H}_2\text{O})^-$, $(2\cdot\text{H}_2\text{O})^-$ в температурном диапазоне 278–528 К (5–255 °С). Реактант $(2\cdot\text{H}_2\text{O})^-$ – это димер из двух молекул воды, обладающий отрицательным электрическим зарядом. Использовалась квазиньютоновская ионная релаксация, реализованная в алгоритме метода Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS).

В работе предлагается модель «конденсатора» (рис. 1), состоящего из двух изогнутых (выпуклого и вогнутого) графеновых листов, расположенных на двух изогнутых пластинах-подложках из меди (см. также работу [4]). Медные подложки подключены к внешнему источнику электрического напряжения: положительный потенциал подан на верхнюю вогнутую подложку, отрицательный потенциал – на нижнюю выпуклую подложку.

На изогнутых листах графена возникает локальный дипольный электрический момент (см. рис. 1, б) за счет ассиметрично вытянутых π -связей атомов углерода (направление электрического момента определяется плотностью π -электронных состояний, которая больше с выпуклой стороны графенового листа, вдоль оси z на рис. 1, б) [5, 6]. По этой причине изогнутая графеновая поверхность оказывается химически реактивно способной для соединения с атомами водорода молекулы воды [5].

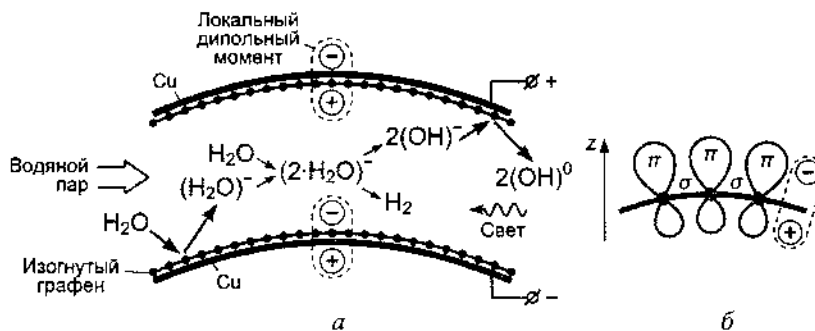


Рис. 1. Схема генерации гидроксильной группы $(\text{OH})^0$ между выпуклой и вогнутой поверхностями графена, размещенных на медных подложках, при прокатке водяного пара (а); схема возникновения локального дипольного момента на поверхности графена из-за деформации σ -связей (определяющих механическую прочность графена) и перераспределения электронной плотности для π -орбиталей атомов углерода вдоль оси z (перпендикулярно плоскости графена) (б)

Для оценки возможностей протекания химических реакций (при учете состояний всех реагентов) вычислялась зависимость изменения энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ от абсолютной температуры T , где ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии. На рис. 2 приведены результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса ΔG в реакциях 1–5. Это замкнутый цикл реакций, которые химически возможны с использованием внешнего электромагнитного излучения (фотохимические процессы) и представляют интерес для работы.

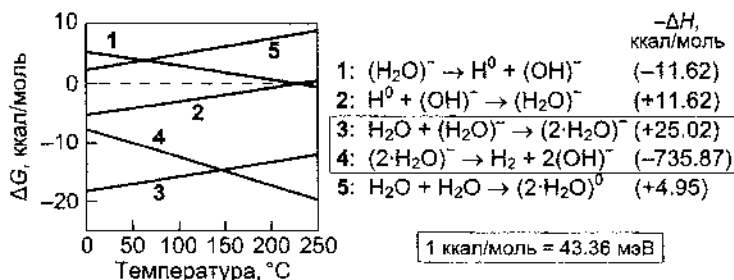


Рис. 2. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в реакциях 1–5 с участием воды (в скобках указан тепловой эффект реакции; знак плюс означает выделение энергии); 1 мэВ = $1.602 \cdot 10^{-22}$ Дж

В соответствии с расчетами (см. рис. 2) реакции 2–4 химически возможны (протекают самопроизвольно при $\Delta G < 0$) и являются первичными реакциями для извлечения отрицательно заряженной гидроксильной группы $(\text{OH})^-$. Приведем схематично основные этапы получения гидроксильной группы.

1. Молекула H_2O в потоке водяного пара (рис. 1), сталкиваясь с отрицательно заряженным изогнутым листом графена на медной подложке, заряжается отрицательно.

2. Электрически нейтральная молекула воды в потоке водяного пара взаимодействует с отрицательно заряженной молекулой воды $(\text{H}_2\text{O})^-$ (реакция 3) и образуется отрицательно заряженный димер воды $(2\cdot\text{H}_2\text{O})^-$.

3. Отрицательно заряженный димер воды $(2\cdot\text{H}_2\text{O})^-$ распадается (реакция 4) на молекулу водорода и две отрицательно заряженные гидроксильные группы $(\text{OH})^-$, заряд с которых затем «отбирается» положительным изогнутым катодом с графеном. В результате образуются электрически нейтральные гидроксильные группы $(\text{OH})^0$.

Кроме того, пар с отрицательно заряженными молекулами воды может подвергаться воздействию извне электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне; энергия фотона около 0.5 эВ. Затем происходит реакция типа 1. При воздействии электромагнитным излучением с энергией фотона 0.2 эВ начнет запускаться реакция 5, которая дает возможность образования нейтральных димеров воды $(2\cdot\text{H}_2\text{O})$. А затем димеры $(2\cdot\text{H}_2\text{O})$ могут приобретать отрицательный заряд, сталкиваясь с изогнутым отрицательно заряженным катодом с графеном (рис. 1), что увеличивает между графеновыми катодами количество димеров $(2\cdot\text{H}_2\text{O})^-$, необходимых для запуска реакции 4. Это дополнительно повышает выход отрицательно заряженных гидроксильных групп. При вышеуказанных условиях реакции 1 и 5 смогут протекать при температурах близких к комнатной.

Изменение энергии Гиббса ΔG является критерием самопроизвольного протекания реакции. Если ΔG реакции меньше нуля, то такая реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении. Согласно результатам, приведенным на рис. 2, видно, что во всем рассматриваемом температурном диапазоне при взаимодействии с водой все реакции 2–4 энергетически допустимы с выходом ионов $(\text{H}_2\text{O})^-$, $(2\cdot\text{H}_2\text{O})^-$ и молекулы водорода с $(\text{OH})^-$. Однако реакция 1 возможна лишь при температурах $T > 478$ К. Чтобы реакция 1 была возможна

при комнатной температуре, необходимо воздействие внешнего электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне длин волн.

Тепловой эффект реакций (изменение энтальпии с обратным знаком $-\Delta H$) показан на рис. 2. Видно, что реакции 2, 3 и 5 протекают с выделением тепловой энергии ($\Delta H < 0$), а реакции 1 и 4 протекают с поглощением энергии ($\Delta H > 0$).

Заключение. Для химических реакций с участием молекул воды методом DFT в приближении гибридного псевдопотенциала UB3LYP в программном пакете Gaussian 09 рассчитаны линейные зависимости изменения энергии Гиббса ΔG от температуры. При взаимодействии воды и изогнутых листов графена выявлены возможные химические реакции (с участием молекул воды) и условия протекания их в газовой смеси (в водяном паре). Реакции 1–5 (рис. 2) составляют замкнутый цикл реакций, в которых имеется возможность получить отрицательно заряженные гидроксильные группы $(\text{OH})^-$, а реакции 3 (с выделением тепловой энергии) и 4 (с поглощением тепловой энергии) являются основными реакциями для получения ионов группы $(\text{OH})^-$ при комнатной температуре. Реакции 1 и 5 возможны при комнатной температуре под воздействием внешнего электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне длин волн. Электрическая нейтрализация $(\text{OH})^-$ -групп достигается при их контакте с положительно заряженной графеновой подложкой (рис. 1).

Работа поддержана ГПНИ «Конвергенция» Республики Беларусь, БРФФИ (грант № Ф18Р-253) и международным проектом № 690968 NANOGUARD2Ag в рамках программы Horizon2020.

Литература

1. Thermochemistry modeling of hydrogen and water influence on C_{20} cage decay / N. A. Poklonski [et al.] // Contributed Papers of VIII Int. Conf. Plasma physics and plasma technology (PPPT-8), Minsk, Sept. 14–18, 2015: In 2 vols. – Minsk: Kovcheg, 2015. – Vol. I. – P. 177–180.
2. Квантово-химический расчет реакций фуллеренов C_{20} и C_{60} с молекулами водорода, хлора и воды / Н. А. Поклонский [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск, 2016. – С. 477–483.
3. Gaussian 09, Revision A.1 [Electronic resource] / M. J. Frisch [et al.] // Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2009. Mode of access: <http://www.gaussian.com>. Date of access: 10.05.2018.

4. Tunneling conductance of telescopic contacts between graphene layers with and without dielectric spacer / I. V. Lebedeva [et al.] // *Comput. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 109. – P. 240–247.
5. Regioselectivity control of graphene functionalization by ripples / X. Gao [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13, No. 43. – P. 19449–19453.
6. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials / L. Yan [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 41, No. 1. – P. 97–114.

**PROPERTIES AND APPLICATIONS OF Ag-As-S
CHALCOGENIDE GLASSES**

**L. O. Revutska¹, A. Meshalkin², M. V. Popovych¹,
K. V. Shportko³, A. V. Stronski³, E. Achimova², A. Korchovy³,
O. P. Paiuk³, A. Y. Gudymenko³, A. O. Gubanova⁴**

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky KPI", Kyiv
liubov.revutska@gmail.com

²Institute of Applied Physics AS Moldova, Chisinau, Moldova

³V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv

⁴Kamianets-Podilsky National University, Kamianets-Podilsky, Ukraine

In this work we focus on the influence of Ag doping (10, 15 wt.%) on structural properties of As₂S₃ glasses using XRD technique and Raman spectroscopy. X-ray diffraction studies confirmed amorphous structure of glasses. The changes of the structure can be observed from obtained Raman spectra of doped As₂S₃:Ag.

Chalcogenide glasses (CG) are typical representatives of non-oxide glasses. CG are very promising materials for using in optoelectronics as high-speed optical elements, for applications such as data processing devices, electronic switches and optical elements.

It is interesting to study amorphous Ag-As-S samples that lie within the nanophase separation region (As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}Ag_x bulk glasses with Ag content between 4 and 20 at.% [1]. Better understanding of the mechanism of compositional nanophase evolution in Ag-As-S system can help in the optimization of the sensitivity and relief formation processes of composite nanomultilayer structures based on Ag-As-S glasses. Such composite nanomultilayer structures on the base of chalcogenide glasses are perspective for the direct recording of optical elements [2, 3].

The aim of this study is to perform the analysis of changes parameters of first coordination sphere, compositional evolution of Raman spectra of the amorphous chalcogenide glasses upon change of the Ag-content. In our study we have chosen group of chalcogenide glasses which includes following Ag-As-S glasses: As₄₀S₆₀, Ag_{4.7}As₃₈S_{57.3}, Ag_{7.3}As₃₇S_{55.7}.

The As_2S_3 glasses with silver concentration from 0 up to 15 wt.% were prepared by standard melt-quenching technique using constituent elements of 6N purity in vacuum-sealed silica ampoules.

Results and discussion. XRD. The structure of arsenic chalcogenide glasses has been studied previously by [1, 4]. X-ray diffraction measurements (XRD) were carried out using ARL X'tra (Thermo scientific) setup. $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) was used.

The experimental XRD profiles from glasses of different compositions were similar but showed a systematic variation with composition. Diffraction profiles confirm the amorphous nature of the chalcogenide glass, which is a disordered system without long-range order and three-dimensional periodicity. However, there is short-range order in which the atoms around any system of atoms can be described by radial distribution function of the atoms (RDF) [5].

In Fig. 1 the calculated RDF profiles for As_2S_3 samples doped with Ag concentration 0, 10 and 15 wt.% are shown. The location of the peaks indicates prominent interatomic distances and the area under peaks, after correction for differences in scattering factors, gives a measure of the average coordination number. As one can see, the addition of silver does not significantly affect the structure. The position of the first peak corresponds to the value of $2,29 \text{ \AA}$, position of the second peak $\sim 3,48 \text{ \AA}$ for glasses doped by Ag. The results are in agreement with the results of previous researchers on the structure of the As_2S_3 glasses using X-ray analysis [1].

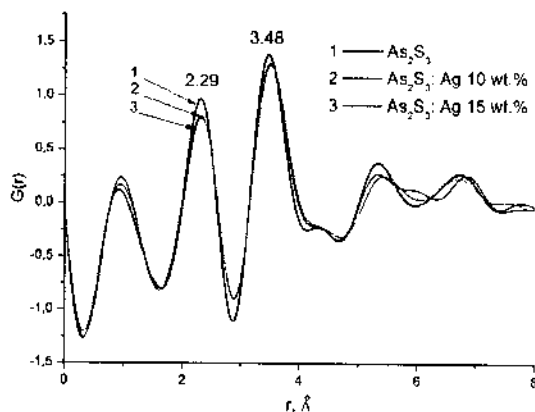


Fig. 1. The RDF profiles for Ag doped As_2S_3 with Ag concentration (0, 10 and 15 wt.%)

Raman spectra. Raman spectra were recorded using Fourier spectrophotometer Bruker IFS-55 Equinox with FRA-106 attachment (with resolution of 1 cm^{-1}). Nd:YAG laser light with $1,06\ \mu\text{m}$ wavelength was used for excitation.

From obtained HH and HV-polarized Raman spectra (Fig. 2) of doped $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ it can be seen that structure changes. The Raman spectra of these ChGs are dominated by a strong band at 340 cm^{-1} attributed to the symmetric As-(S)-As stretching vibrations in $\text{AsS}_{3/2}$ pyramids. Besides this there is a strong band at 340 cm^{-1} , there are additional features (shoulders) at 314 cm^{-1} that can be assigned to the asymmetric stretching modes of $\text{AsS}_{3/2}$ pyramids. Weak bands located at $187, 221, 231\text{ cm}^{-1}$ correspond to the presence of the non-stoichiometric molecular fragments of As_4S_4 nanophase. Doping of As_2S_3 glass with Ag causes a slight increase of the intensity of bands located at $187, 221, 231\text{ cm}^{-1}$. The presence of excess sulfur is indicated by the weak band at 475 cm^{-1} , which is characteristic for the vibrations of S-S bonds, and it is increased with the Ag introduction.

Generally, there is quite good agreement between our Raman spectra and those published in [6–8].

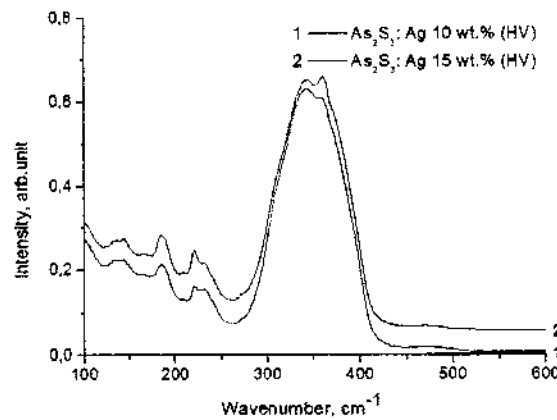


Fig. 2. Raman spectra of As_2S_3 glasses with Ag concentration (0, 10 and 15 wt.%) (HV polarization)

Composite $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ nanomultilayered structures were used to study direct surface relief formation. Thickness d of thermally evaporated nanomultilayered $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ structure was $d \sim 1760\text{ nm}$. Recording scheme was similar to that used in [3, 9]. DPSS laser (532 nm) was used

for recording of transmission gratings (with period $\sim 1 \mu\text{m}$) in film and laser diode 650 nm (1 mW) for readout of diffraction efficiency (DE) of recorded grating. Holographic recording of diffraction gratings was carried out using P-P polarization of the recording beams, in which the E vector of the light lies parallel to the light incidence plane, with total intensity of both beams $\sim 34 \text{ mW/cm}^2$. The angle between writing beams was fixed at $\theta = 30,7^\circ$, resulting in a grating period of $\sim 1 \mu\text{m}$. The recording beams were chopped with 0,7 Hz (pulse-like recording). Diffraction efficiency (DE) was calculated as ratio of intensity in first order of diffraction to the total light intensity transmitted at normal incidence through the sample. Dependence of DE η in first order of diffraction (650 nm probing wavelength) on time of exposure is shown in Fig. 3.

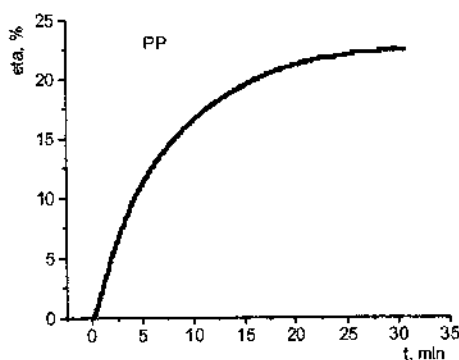


Fig. 3. Dependence of DE in first order of diffraction in transmission mode

Fabricated grating was studied using AFM microscopy. Fig. 4 shows the AFM image of the grating surface recorded on $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ nanomultilayer structure by pulse recording. It was shown that the interference pattern during holographic recording was encoded on the film surface as the surface relief grating. Relief profile was close to sinusoidal one. Obtained value of grating DE (22%) and AFM data on relief modulation depth h/d (h - relief depth, d grating period) were compared with calculated DE values for such spatial frequency.

In this paper the results of X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies for characterization of As_2S_3 glasses doped by silver are presented. It was shown that Ag doping influences the structural properties of studied chalcogenide glasses.

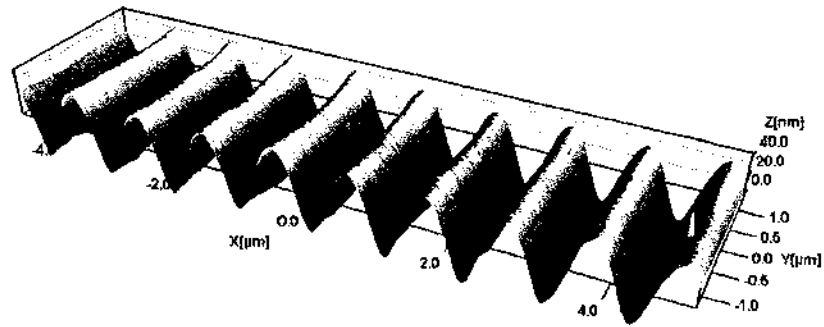


Fig. 4. AFM image of grating and its profile

Surface relief holographic diffraction gratings were directly recorded using composite $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ nanomultilayered structures. Diffraction efficiency values of recorded gratings were $\sim 22\%$.

References

1. Kaban I., Jóvári P., Wágner T., Barto M., Frumar M., Beuneu B., Hoyer W., Mattern N., Eckert J. Structural study of $\text{AsS}_2 - \text{Ag}$ glasses over a wide concentration range // *J. Non. Cryst. Solids*. 2011. Vol. 357. P. 3430–3434.
2. Takats V., Nemeč P., Miller A. C., Jain H., Kokenyesi S. Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers // *Opt. Mater. (Amst)*. 2010. Vol. 32. P. 677–679.
3. Stronski A. V., Achimova E., Paiuk O., Meshalkin A., Prisacar A., Triduh G., Oleksenko P. F., Lytvyn P. Direct Magnetic Relief Recording Using $\text{As}_{40}\text{S}_{60}:\text{Mn}-\text{Se}$ Nanocomposite Multilayer Structures // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. Vol. 12. P. 286.
4. Stronski A., Paiuk O., Gudymenko A., Klad V., Oleksenko P., Vuichyk N., Vlcek M. Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses // 2015. *Ceram. Int.* Vol. 41. P. 7543–7548.
5. Petkova T., Petkov P., Vassilev S., Nedeva Y. Structural investigations of ternary chalcogenide glasses // *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36. P. 880–883.
6. Stronski A. V., Stetsun A. I., Sklenar A., Shepeliavyi P. E. Raman spectra of Ag- and Cu- photodoped chalcogenide films // *Semicond. Physics. Quantum Electron. & Optoelectronics*. 1999. Vol. 2. P. 63–68.

7. Stronski A. V., Vicek M., Stetsun A. I., Sklenar A., Shepeliavyi P. E. Raman spectra of Ag- and Cu-photo-doped $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. Vol. 270. P. 129–136.
8. Kyriazis F., Chrissanthopoulos A., Dracopoulos V., Krbal M., Wagner T., Frumar M. Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As – S glasses : Raman and SEM studies // *J. Non. Cryst. Solids*. 2014. Vol. 355. P. 2010–2014.
9. Stronski A., Achimova E., Paiuk O., Meshalkin A., Abashkin V., Lytvyn O., Sergeev S., Prisacar A., Oleksenko P., Triduh G. Optical and Electron-Beam Recording of Surface Relief's Using $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ Nanomultilayers as Registering Media // *J. Nano Res.* 2016. Vol. 39. P. 96–104.

**PRODUCTION OF NANOSIZE FILMS ON THE BASE
OF SCUTTERUDITE CoSb_3 FOR THERMOELECTRIC
DEVICES**

Yu. M. Makogon, S. I. Sidorenko, R. A. Shkarban

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv
Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine
ruslan.shkarban@gmail.com

The work is concerned with ascertainment of the regularities for thermally stimulated formation of the phase composition and structure of CoSb_3 -skutterudite-based films deposited by the vacuum condensation method.

Introduction. The solution to energy security by improving the efficiency of alternative energy generation, the search for new, clean and renewable energy sources is a key objective of both science and the economy. One of the ways to increase the efficiency of thermoelectric coefficient (ZT) – use skutterudite CoSb_3 , which corresponds to the concept G. Slack "phonon glass – electron crystal". In addition, the transition from bulk materials to the nanoscale allows to further increase ZT due to increased defects in the structure [1–4].

The goal of the paper is to ascertain the behaviour characteristics for the processes of thermally stimulated formation of the phase composition and structure in the 30 nm CoSb_x films ($1.8 \leq x \leq 4.2$; Sb concentration belongs to the range of 65–81 at.%) obtained by molecular beam deposition on a SiO_2 substrate (100 nm)/Si(001).

Experimental Part. The CoSb_x ($1.8 \leq x \leq 4.2$) (65–81 at.% Sb) films with thickness of 30 nm were obtained by molecular beam deposition under ultrahigh vacuum ($\sim 7 \cdot 10^{-9}$ Pa) on the substrates of single-crystal Si (001) with a 100 nm thick layer of SiO_2 dioxide.

To study the phase composition and structure of the films, we applied a set of methods of the physical materials science. They are X-ray diffraction phase analysis, the Debye-Scherrer method with photographic X-ray registration on the URS-55 equipment, survey on the DRON UM-1 diffractometer, and Rigaku Ultima IV. The chemical composition was determined

by the Rutherford backscattering methods with an accuracy of ± 1 at.%, using He⁺ ions accelerated by an energy of 1.7 MeV. The layer-by-layer chemical analysis was performed by the method of mass spectrometry of secondary neutrals (MSSN) on the Specs INA-X device. Electroconductivity properties were measured by a four-probe method. To study the morphology of the surface of nanosized films, we used both scanning electron microscopy (SEM, REMMA-106I) and atomic force microscopy (AFM, Dimension 3000).

Results and Discussions. The CoSb_x films (30 nm; $1.8 \leq x \leq 4.2$; 65–81 at.% of Sb) deposited on the substrate at room temperature are in the X-ray amorphous state since it is confirmed by X-ray diffraction analysis data, namely, there no diffraction maxima on the diffractograms (Fig. 1). The heating of X-ray amorphous films in the temperature range of 140–200 °C results to their crystallization (Fig. 2). The process of transformation into a crystal state in the CoSb_x ($2.6 \leq x \leq 4.1$) 30 nm films is accompanied with an abrupt (jump) increase in electrical conductivity.

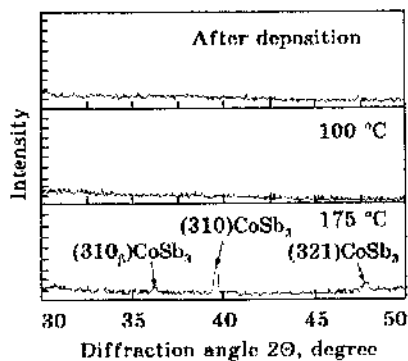


Fig. 1. X-ray patterns of as-deposited CoSb_{3.5} film on substrate at a room temperature and after heating (λ K α β -Fe)

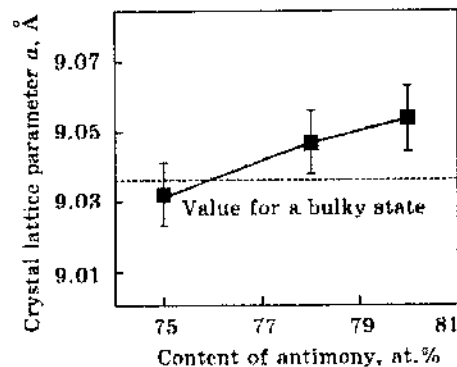


Fig. 2. Changing of a lattice parameter a for CoSb₃ phase after heating of Co-Sb films up to 200 °C

As established using the X-ray structural phase analysis and resistometry, if the Sb concentration increases, the temperature range of crystallization of the investigated films shifts toward higher temperatures and amounts 140–200 °C. Electrophysical properties of the films depend on their chemical and phase compositions. Phase composition affects a temperature dependence of the resistivity $R = f(T)$. After crystallization from

X-ray amorphous state in $\text{CoSb}_{3.0}$ film, the dependence $R = f(T)$ has a semiconductor character with ionic conductivity type. In $\text{CoSb}_{3.5}$ film with an abundant Sb concentration (more than 75 at.%), the temperature dependence of conductivity has a metallic behaviour.

X-ray structural phase analysis showed that after crystallization of X-ray amorphous films, a single-phase composition corresponding to CoSb_3 scutterudite was observed in a wide concentration range of 75–80 at.% Sb. The large values of the lattice parameter a for the CoSb_3 phase as compared to those for a bulk state of the material indicate that atoms of abundant antimony occupy voids in the unite crystal cell (Fig. 2). These results indicate that region of existence of scutterudite CoSb_3 (75–80 at.% Sb) broadens by 5%.

After deposition on a substrate at a temperature of 200°C , the CoSbx ($1.8 \leq x \leq 4.2$) films had a crystal structure. The diffraction maximum intensities for the films coincide with those values for the bulky material; this fact indicates that films are in a non-textured polycrystalline state. In the film containing 75 at.% Sb, the scutterudite CoSb_3 crystallizes during the deposition. In the films with Sb concentration less than 75 at.%, the CoSb_2 antimonide is formed additionally to the CoSb_3 . In the samples with abundant Sb concentration (more than 75 at.%), two phases appear: CoSb_3 and Sb.

The change in the phase composition of the films results to the change in the resistivity. The Sb-concentration-dependence of resistivity has a parabolic behaviour for the films with a maximum at 75 at.% of Sb. The CoSb_3 scutterudite is a more high-resistant phase as compared with both CoSb_2 and Sb (Fig. 3).

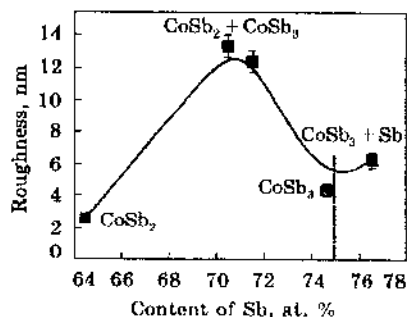


Fig. 3. Effect of antimony content on electrical resistance of Co-Sb films

When the Sb-rich films $\text{CoSb}_{3.6}$ and $\text{CoSb}_{4.2}$ with a two-phase composition (scutterudite CoSb_3 and crystalline antimony Sb) are subjected to annealing in a vacuum above 500°C , the ratio of the intensities of the diffraction reflections $I(210)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ decreases. This is due to the sublimation of antimony during annealing.

The annealing of films, where the concentration of Sb is close to its content in a scutterudite in vacuum above 300°C , results in the change of the phase composition. One can see the appearance of the CoSb_2 reflexes in the diffraction pattern and growth of the intensity ratio $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ in the absence of texture (Fig. 4, a). This indicates that CoSb_2 phase grows, while CoSb_3 one reduces. Therewith, the parameter a of the cubic crystal lattice of scutterudite decreases (Fig. 4, b), and for the most part a decreases in the films after crystallization from the X-ray-amorphous state.

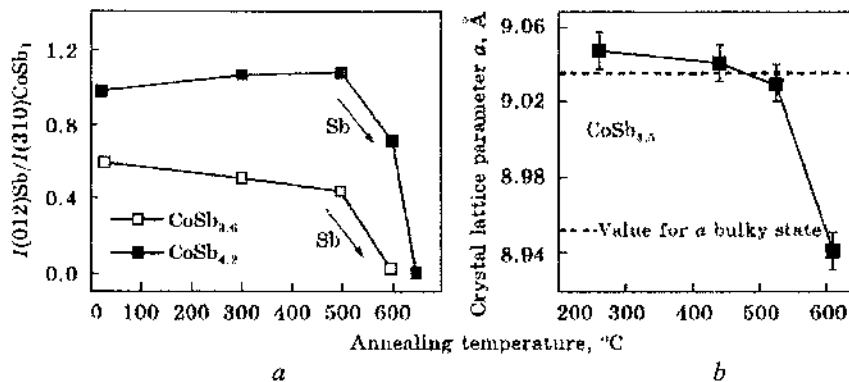
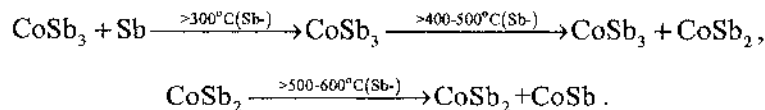


Fig. 4. Influence of annealing temperature for $\text{CoSb}_{3.6}$ and $\text{CoSb}_{4.2}$ films (in vacuum) on the change of (a) ratio of intensities $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ of diffraction reflections and (b) the lattice parameter a for CoSb_3 phase

Such a change in the phase composition is attributed to the partial sublimation of Sb atoms out of CoSb_2 and CoSb_3 crystal lattices during annealing in the nitrogen atmosphere as well as vacuum due to the phase transformations according to the schemes:



We revealed that a thermal stability of the CoSb₃-based nanosize films is conserved up to ~300°C, which is evidenced by the fact that the ratio of the most intense diffraction maxima for the CoSb₃ and Sb phases remains unchanged during the long-time annealing (Fig. 5) [5].

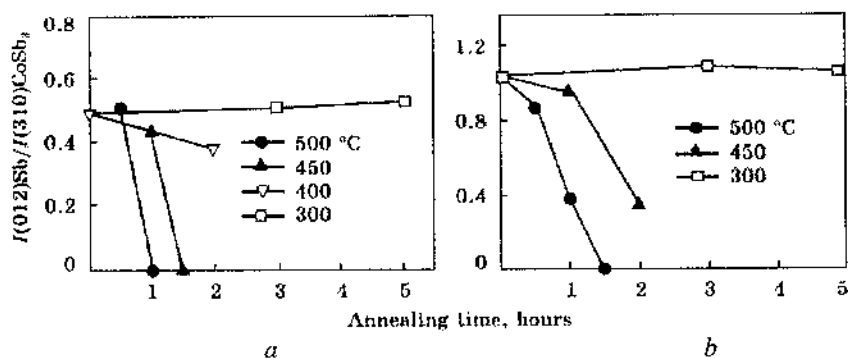


Fig. 5. Dependence of the intensity ratio of the $I(012)Sb/I(310)CoSb_3$ diffraction peaks for CoSb_{3.6} (a) and CoSb_{4.2} (b) films on the annealing time in vacuum within the temperature range of 300–500 °C

The thermoelectrical efficiency coefficient ZT for CoSb_{3.0} film is ~1 at 500 °C [6], this is ~8 times higher as compared with the material in a bulky state when $ZT \approx 0.12$ [7,8]. CoSb_{4.1} film with excess of Sb has lower values of $ZT \approx 0.2$. The effect of increasing of thermoelectric efficiency coefficient is caused by the nanosize factor: the presence of single-phase crystal structure of CoSb₃ scutterudite with an extended existence region (75–80 at.% Sb) in the film, and enhanced structural imperfection due to antimony sublimation – decrease in grain sizes and increase in extent of grain boundaries.

Conclusions. It is shown that deposition of Co-Sb films (with 65–81% of Sb) on the substrates at a room temperature results to the formation of X-ray amorphous state of condensed material with an extended region for existence of the CoSb₃ (75–80 at.% Sb) phase at a further heating after crystallization.

In case of a deposition of Co-Sb films (65–81 at.% Sb) on the substrates at 200 °C, the crystal state of condensed material forms in accordance with the phase equilibrium diagram for a bulky state of the Co-Sb system.

The nanosize CoSb_3 films are stable up to ~ 300 °C. Increase of the temperature of annealing in both vacuum and nitrogen atmosphere results to the sublimation of abundant antimony in the crystal or X-ray amorphous state and from CoSb_2 and CoSb_3 phases, which is reflected in the changing of phase composition and structure accordingly.

There is a nanosize factor – a single-phase crystal structure of CoSb_3 scutterudite with extended existence region (75–80 at.% Sb) in the film with high structural defectiveness due to nanosize grains that decrease as annealing temperature increases during antimony sublimation. This nanosize effect causes increase in thermoelectric efficiency coefficient at 500 °C ($ZT \approx 1$) as compared with that for material in a bulky state ($ZT \approx 0.12$).

This has a practical importance when these materials are used for providing the autonomous power supply for low-power electronic devices and creating film coolers in the elemental base of the nanoscale range for computer equipment and infrared sensors.

Acknowledgements. The authors are grateful to colleagues from Department of Surface and Interface Physics at Institute of Physics of Technische Universität Chemnitz (Germany), particularly head of the department Prof. Dr. M. Albrecht, Dr. M. Daniel and Dr. G. Beddies for the fabrication of samples, help during the investigations, and discussing the results.

References

1. Ioffe A. F. *Ehnergeticheskie Osnovy Termoelektricheskikh Batarey iz Poluprovodnikov* [Energy Basis of Thermoelectric Semiconductor Batteries]. (Moscow–Leningrad: AN SSSR, 1950) (in Russian).
2. Slack G. A. *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling* // *CRC Handbook of Thermoelectrics* / Ed. D. M. Rowe. Boca Raton: CRC Press, 1995. – 407 p.
3. Epreman A. O., Arutyunyan V. M., and Vaganyan A. I. // *Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*. 2005. Vol. 25, No. 5. P. 7 (in Russian).
4. Freik D. M., Galuschak M. O., Krumutcky O. S., and Matkivskiy O.M. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2013. Vol. 14, No. 2. P. 300 (in Ukrainian).
5. Makogon Yu. M., Sidorenko S. I., and Shkarban R. A. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. Vol. 39, No. 5. P. 677 (in Russian).

6. Zhao D., Tian Ch., Liu Y., Zhan Ch., and Chen L. // *J. Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 3166.

7. Daniel M. Herstellung und Charakterisierung thermoelektrischer CoSb₃-Schichten: Diplomarbeit. Technische Universität, Chemnitz. 2009. – 98 p.

8. Daniel M.V., Brombacher C., Beddies G., Jöhrmann N., Hietschold M., Johnson D.C., Aabdin Z., Peranio N., Eibl O., and Albrecht M. // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 624. P. 216.

MAGNETIC DYNAMICS IN SPIN HALL NANOSTRUCTURES**A. M. Korostil, M. M. Krupa**Institute of Magnetism NASU and MESU, Kyiv, Ukraine,
amand@rambler.ru

The self-sustained magnetic precession in magnetic metal/normal metal based nanostructures with the strong spin Hall effect is studied. It is shown the crucial role of interplay of spin pumping with spin transfer torques.

Introduction. There is much current interest in dynamical processes in magnetically ordered systems both from scientific and technological view points. The special interest is related to the problem of the intercoupling between a spin-polarized electron current and the magnetic dynamics in multilayer magnetic nanostructures that can be exhibited in such phenomena, as magnetic switching and a sustained magnetic precession [1]. The aftermentioned effects consists the base for the operation of novel nano-devices with properties of a magnetic random-access memory (MRAM), magnetic logic and nano-sources of high-frequency coherent radiation that presents considerable fundamental and application interest [2]. The operation of these devices relies on the field and current-induced magnetic switching and magnetic precession. Such phenomena have real potential for application in systems of high-speed magnetic processing information and high frequency fine-tuned GHz and THz electromagnetic radiation.

The intercoupling between spin-currents and magnetic states in the nanoheterostructures consists the basis of the current-induced manipulation by magnetic dynamics and vice-versa [2]. Spin-current features are determined by the origin of internal effective bias field, which can be related both s - d exchange and spin-orbit interactions. Their effect on the magnetic dynamics occurs close to the M|NM interface via the spin transfer torque (T) caused by s - d exchange interaction between itinerant spins and localized spins of NM and M nanolayers, respectively.

The prospect of obtaining the magnetic nanostructures with current-controlled magnetic precession and accompanied coherent radiation is

associated with the use of spin-orbit effects of the spin polarization with respect to an incoming control current. Herewith, the spin-orbit spin Hall effect (SHE) (of the spin-dependent transverse deviation of the current) and the spin-orbit Rashba (SOR) effect (of the momentum-dependent spin-splitting of the energy dispersion of conduction electrons in two-dimensional systems) impact on magnetic dynamics without charge transport. This provides reduction of energy consumption and threshold currents of magnetic excitation. One of the main problems of the current-controlled coherent radiation in the M/NM based magnetic nanostructures relates to providing self-sustained steady-state process of the magnetic precession via the dynamic feedback between reciprocal phenomena of spin pumping and spin backflow and SHEs.

The current spin-orbit-controlled high-frequency magnetic precession have studied in ferromagnetic (FM) nanostructures with normal heavy metals (so as Pt, Ta) with strong enough spin-orbit interaction. In the generalized Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) model, in the approach of the nonequilibrium spin diffusion it is shown, that the feedback effect is the combined effect of spin pumping and spin backflow connected by the SHE and its inverse process. It is manifested in the additional nonlinear damping stabilizing magnetic precession which can be converted (via magnetoresistance effect) into ac voltage and high-frequency radiation. The latter direct depends on the exchange interaction in magnetic materials attaining THz values for the AF multilayer nanostructures.

Feedback in FM SH nanostructures. In FM/NM bilayers conduction electrons and magnetization reside in different materials and couple only at the FM|NM interface. In this regime, spin pumping plays the role of spin electromotive force, which refers to the generation of spin current from a precession FM into the NM [3]. The pumped spin current is accompanied by a backflow of spin current [2], which reacts on the FM through the spin transfer torque (STT). The combined effect of spin pumping and backflow-induced STT renormalizes the spin-mixing conductance at the interface [1, 2]. However, in the presence of the SH effect, spin pumping and spin backflow are also connected by the combined effect of the SH and its inverse ISH (conversion of the spin current into a transverse charge current) processes forming a feedback loop.

This additional feedback mechanism, proportional to the SH angle squared, θ_s^2 , that is essential to the electron transport in FM/NM heterostructures. Consequently, this feedback effect is important to the

magnetization dynamics. In a reciprocal sense, if we apply an ac current density to the NM, the SHE will drive the magnetization precession via the STT, which in turn can pump spin current back into the NM and renormalize the resistivity by means of the ISHE.

The feedback effect qualitatively modifies the dynamical behavior of the FM/NM nanostructure. The feedback manifests as a novel nonlinear damping effect in the magnetization dynamics. It enables uniform auto-precessions of a spin Hall oscillator and prevents magnetic switching. The feedback effect gives rise to a SH magnetoimpedance in the electron transport, which reduces to the observed SMR in the dc limit.

The magnetic properties and the feedback effect of the ferromagnetic/heavy normal metal (NM) based multilayer magnetic nanostructures are manifested in the model bilayer FM/NM with insulating FM layer (e.g., YIG), though the essential physics remains valid for a conducting FM. This is because that the spin Hall and concomitant feedback effects occur in the NM layer. The charge and spin current densities J_i^c and $J_{(i,j)}^s$, respectively, (i and j are the transport and spin polarization directions) in terms the electrochemical potential $\mu_0/2$ and the spin accumulation vector $\boldsymbol{\mu}$ in NM are described as $J_{i(i,j)}^{c(s)} = -\frac{\sigma}{2e} \left(\partial_i \mu_{0(i,j)} + (-) \theta_s \varepsilon_{ijk} \partial_{j(k)} \mu_k(0) \right)$, where σ and e denote conductivity and the electron charge, θ_s is the spin Hall angle (the ratio of the generated spin current to generating charge current). In addition, ε_{ijk} is the tensor equaling 0 at coinciding of subscripts and ± 1 subject to parities regenerating their given sequence. In the coordinate system with axis x along the magnetization \mathbf{m} , and the axis z normal to the interface FM|NM, only the spin current flowing along z -direction is relevant, and so $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}(z, t)$.

The magnetization and charge dynamics in the NM are described by the system [3]

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}}{\partial z^2} - \frac{1}{\tau_{sf}} \boldsymbol{\mu}, \quad \mathbf{J}_c = -\frac{\sigma}{2e} \left[\nabla \mu_0 + \theta_s z \times \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial z} \right], \quad \mathbf{J}_s = -\frac{\sigma}{2e} \left[\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial z} + \theta_s z \times \nabla \mu_0 \right], \quad (1)$$

with boundary conditions in the NM edge ($z = d_{\text{NM}}$) and in the interface ($z = 0$),

$$\mathbf{J}_s(d_N) = 0, \quad \mathbf{J}_{s0} = \frac{G_z}{e} \left[\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \boldsymbol{\mu}_{s0}) + \hbar \mathbf{m} \times \dot{\mathbf{m}} \right]. \quad (2)$$

Here D is the diffusion constant, τ_{sf} is the spin-flip relaxation time, \mathbf{J}_s and \mathbf{J}_c are the spin and fixed charge current density, $\mathbf{J}_{s0} = \mathbf{J}_s(0)$ and $\boldsymbol{\mu}_{s0} = \boldsymbol{\mu}(0)$, G_r is the real part of the areal density of the spin-mixing conductance. In the right hand side of the second equation in (2), the first term is the spin transfer torque and the second term is the spin pumping. They are two fundamental ingredients bridging the electron (spin) transport in the NM with the magnetization dynamics of the FM.

Due to the conservation of spin angular momentum, the spin current density \mathbf{J}_{s0} absorbs by the FM, which is reflected by the Landau–Lifshitz–Gilbert equation

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma \mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{m} + \alpha_0 \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} + r \mathbf{J}_{s0}, \quad (3)$$

where \mathbf{H}_{eff} is the effective magnetic field, α_0 is the Gilbert damping constant, $r = \hbar \gamma_{ex} / 2eM_s d_M$ (M_s is the saturation magnetization).

For typical FMs, the magnetization dynamics is much slower than the spin relaxation rate in the NM so that $\omega r_{sf} \ll 1$. In this limit, the spin accumulation $\boldsymbol{\mu}(z, t)$ adapts to the instantaneous magnetization orientation and is kept quasi-equilibrium. As a result, the spin dynamics described by the first equation in (1) reduces to a stationary spin diffusion process at any specified time, when the time dependence of $\boldsymbol{\mu}(z, t)$ is determined via \mathbf{J}_c and \mathbf{J}_{s0} . The dynamic feedback mechanism follows of the LLG equation (3) with \mathbf{J}_{s0} expressed due to system (1) and (2) via the magnetization \mathbf{m} and the charge current \mathbf{J}_c . Then, in the second order approximation on the spin Hall angle θ_s , the LLG equation (3) takes the form

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{m}}{dt} = & \gamma \mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{m} + \omega_s \mathbf{m} \times [(\mathbf{z} \times \mathbf{j}_c) \times \mathbf{m}] + \\ & + \alpha_{sp}^* \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} + \alpha_{fb} \left(m_z^2 \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} + \frac{dm_z}{dt} \mathbf{m} \times \mathbf{z} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

where \mathbf{j}_c is the unite vector of \mathbf{J}_c and

$$\omega_s = \theta_s J_c \frac{\hbar \gamma}{eM_s d_M} \frac{\lambda G_r \tanh \frac{d_N}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}}$$

is the strength of the STT (driven by \mathbf{J}_c) scaled in the frequency dimension. The two damping coefficients are described by the expression

$$\alpha_{sp} = \frac{\hbar^2 \gamma \sigma}{2e^2 M_s d_M} \frac{G_r}{(\sigma + \lambda G_r \beta)}, \quad \alpha_{fb} = \theta_s^2 \frac{\hbar^2 \gamma}{e^2 M_s d_M} \frac{\sigma \lambda G_r^2 \coth \frac{d_N}{\lambda}}{(\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{d_N}{\lambda})^2}$$

($\beta = 2 \coth(d_N / \lambda)$), Here, $\alpha_{sp}^* = \alpha_0 + \alpha_{sp}$, where α_{sp} describes the conventional enhanced damping from spin pumping with the spin backflow effects taken into account [2]; it is independent of the SHE. By contrast, the α_{fb} term reflects the dynamic feedback realized by virtue of the combined effect of the SHE and its inverse process. Due to (4), this damping term is nonlinear in the transverse to the effective field \mathbf{H}_{eff} component, \mathbf{m}_\perp , whereas the Gilbert damping term is linear in \mathbf{m}_\perp .

The feedback-induced nonlinear damping effect is described by the system (1) via intercoupling its equation. Namely, if the magnetization precession is getting larger, it will trigger a chain reaction. First, the pumped spin current \mathbf{J}_{s0} increases, then the spin diffusion becomes stronger (i.e., $|\partial_z \boldsymbol{\mu}|$ gets larger). This will necessarily lead to a larger electromotive force (emf) $\nabla \mu_0$ in the NM according to the second equation in (1), due to fixed \mathbf{J}_c . The change of the emf will eventually feed back into \mathbf{J}_{s0} according to the third equation in (1), limiting its further growth. Consequently, the growing magnetization precession is inhibited.

Thus, due to (4) and the condition of zero value of imaginary part of the complex frequency, the threshold STT strength,

$$\omega_s^{th} = \gamma H (\alpha_{sp}^* + \alpha_{fb} / 2).$$

In the beyond, threshold regime when the density current exceeds its threshold value stability of the magnetization precession is provided by the feedback-induced nonlinear damping effect.

Acknowledgment. This work is part of a project that has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 778308.

References

1. Zutic L., Fabian J., Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. Vol. 76. P. 323.
2. Tserkovnyak Y., Brataas A., Bauer G. E. Nonlocal magnetization dynamics in ferromagnetic heterostructures // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol. 77. P. 1375.
3. Cheng R., Zhu J.-G., and Xiao D. Dynamic Feedback in Ferromagnet/Spin-Hall Metal Heterostructures // *Phys Rev. Lett.* 2016. Vol. 117. P. 097202.

**BIOANALYTICAL SYSTEM FOR HUMAN LEUKEMIC
B-CELLS DETECTION WITH PHOTOLUMINESCENT
ZnO NANORODS**

¹A. V. Tamashevski, ¹Y. M. Harmaza, ²R. Viter, ³D. Jevdokimovs,
³D. Erts, ¹E. I. Slobozhanina

¹Institute of Biophysics and Cell Engineering of National Academy
of Sciences of Belarus

tayzoe@gmail.com, garmaza@yandex.ru, slobozhanina@ibp.org.by

²Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia

³Institute of Chemical Physics, University of Latvia

*The possibility of a fluorescent detection of human leukemic B-cells
using ZnO nanorod platforms and specialize antibody against cluster of
differentiation proteins on the surface of cancer cells are demonstrated.*

Introduction. Traditional methods of diagnostic of hematologic cancers (flow cytometer, immunohistochemistry analysis, etc.) have a high sensitivity and specificity, but they require expensive equipment and specially trained staff, which increase the costs of these analysis [1]. Therefore, the actual task is to develop a new tool -- diagnostic biosensors which are expanding beyond traditional clinical labs to point-of-care.

Nowadays zinc oxide (ZnO)-based nanostructures owing to unique physical properties – high photoluminescence (PL), biocompatibility and other multifunctional characteristics attract attention as building blocks for biosensor development. These properties of ZnO help retain biological activity of the immobilized biomolecule and help in achieving enhanced sensing performance [2]. However, applications of ZnO in biological or clinical testing schemes have remained largely unexplored, so far even though many biological assay systems rely on optical detection techniques.

Fluorescence is one of the most widely used detection mechanisms in many fields such as biology, biophysics, biochemistry, genomics, proteomics, drug discovery, disease diagnostics and environmental analysis. Major challenges associated with such fluorescence techniques include enhancing detection sensitivity and increasing signal-to-noise ratio. Novel

methods that overcome current drawbacks and enable rapid, facile, high-throughput, ultrasensitive, and specific optical detection are in great demand [3].

Up to now, many scientific works have been focused on application of a photoluminescent ZnO NRs in optical biosensor technology. An application of ZnO nanorods photoluminescence for detection of bioobjects was investigated by Viter et al. in series articles [4–6]. In study [4] a novel optical immunosensor for determination of pathogen *Salmonella typhimurium* for the first time was introduced. It was found that immobilization of bioselective layer (*anti-Salmonella* antibody) into ZnO nanorods lead to an increase of the intensity of photoluminescence and after interaction with *Salmonella* antigens the intensity is decreased proportionally to antigens concentration. Also using photoluminescent ZnO NRs and carbohydrate marker SSEA-4, a novel cancer cell recognition system was developed and tested on patient-derived breast and colorectal carcinoma cells [5]. In the article [6] authors demonstrated photoluminescence-based immunosensor for the detection of Ochratoxin A which was tested in a wide range of toxin concentrations from 10^{-4} ng/ml till 20 ng/ml.

In current work, we demonstrate the possibility of a fluorescent detection of human leukemic cells: B-lymphoblasts, using zinc oxide nanorod (ZnO NR) platforms and immobilized on them specialized monoclonal antibodies (MAB) against cluster of differentiation (CD) proteins on the surface of investigated cancer cells (CD19). We used human cell line IM-9 derived from the patient with a multiple myeloma where expression of CD19 antigen was found in 80–95% of the cell population.

Materials and methods. Human lymphoblastoid cell line IM-9 was cultured in a complete RPMI-1640 medium supplemented with 10% (v/v) heat-inactivated fetal calf serum (FC) (56 °C for 60 min), L-glutamine (2 mmol/L), at 37 °C in a 5% CO₂ : 95% air humidified atmosphere.

Isolated cells were analyzed for B-cell subpopulations (CD19 positive cells) by flow cytometry. Cell suspension was stained for surface marker expression using FITC-conjugated mouse anti-Human CD19 monoclonal antibody (Mab) and mouse anti-Human IgG1 polyclonal antibody and analyzed using flow cytometer FACSCanto II (BD).

ZnO nanorods (ZnO NRs) were obtained by the gaseous-disperse synthesis (GDS) [7]. For further use of ZnO NRs, they were dispersed in 99,8% 1-butanol in order to prepare 1 mg/ml alcohol solution and then ultrasonically treated for 30 min, 44 KHz.

For platform preparation, glass substrate was cleaned in ethanol and treated by the use of plasma technology; then ZnO NRs stock solution was dropped on it and annealed at 300 °C. Then FITC-conjugated anti-CD19 monoclonal antibody (Mab) was immobilized on the prepared ZnO nanorods substrate. As a parallel step, cells conjugated *in vitro* with anti-CD19 Mab or anti-IgG1 isotype control antibody were dropped on the ZnO nanorods substrates and maintained for 12 h on cold.

The morphology of the obtained samples (ZnO substrates modified with Mab and cells) was studied by scanning electron microscopy (SEM). SEM was performed on a Hitachi S-4800 FE-SEM.

The optical properties of obtained platforms (room temperature photoluminescence (RT PL) spectra of ZnO nanorods) were detected as described by Viter et al. [4–6]. PL was excited using UV solid state laser LGI-21 at 0,4 mW/cm² with 337 nm excitation wavelength. The emission spectra were recorded at room temperature in the range of 370–800 nm using spectrometer HR2000+ (Ocean Optics).

Results and discussion. The photoluminescent properties of ZnO nanostructures usually exhibit near-band-edge (NBE) emissions and the broad deep-level emission (DLE) or visible luminescence due to exciton transitions and defect emission, respectively (Fig. 1) [8].

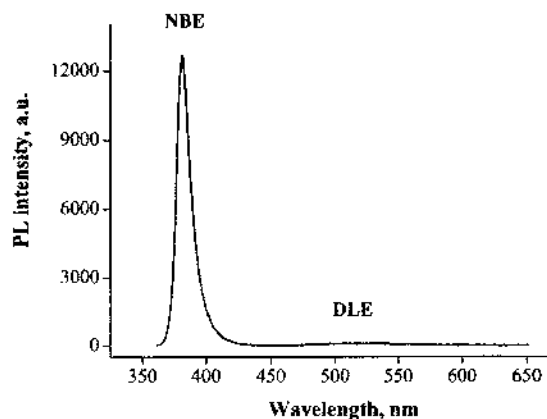


Fig. 1. Typical room temperature photoluminescence of bare ZnO nanorods. Two main emission peaks, near band edge (NBE) and deep-level (DLE) emissions, are marked in the spectrum with $\lambda = 380/520$ nm correspondingly

Thus, the room temperature photoluminescence (RT PL) spectrum showed two peaks: a narrow and intense peak at 380 nm and a wide non-symmetric peak, with maximum at 520 nm. Usually the NBE/DLE ratio of ZnO nanostructures increases with improvement of the material stoichi-

ometry [8]. Due to the expected sensing mechanism in present work we have focused on the NBE emission peak intensity as the most informative signal.

Firstly, we established the optimal concentrations of human anti-CD19 for bioanalytical system development. Testing concentrations of Mab were selected as 1,25 $\mu\text{g/ml}$; 2,5 $\mu\text{g/ml}$; 6,25 $\mu\text{g/ml}$; 12,5 $\mu\text{g/ml}$ and 25 $\mu\text{g/ml}$. Using results of RT PL and SEM investigations we concluded that 6,25 $\mu\text{g/ml}$ is an optimal concentration of antibodies because this amount of proteins provides a significant coverage of the ZnO NRs surface, formation of monolayer and maximum response of ZnO NRs photoluminescence. Also we support hypothesis that electron-rich groups, such as SH-, OH-, NH₂-, of the ligands (in our case – monoclonal antibody CD19) improve the PL of ZnO NRs.

To analyze the possibility of detection of human leucosis B-cells using ZnO NR platforms the RT PL spectrum was recorded after immobilization of cells conjugated with anti-CD19 antibody. It was shown that NBE emission peak intensity after immobilization of the investigated cell populations is different from NBE emission peak typical for ZnO NRs after PBS addition in the range of 5–10%. However, after immobilization of B-lymphoblastoid cells conjugated with FITC anti-CD19 antibodies on the ZnO NR platforms the RT PL intensity is increased on 50–70%.

Further, the sensitivity of the prepared platforms in a wide range of concentrations of leucosis B-cells was studied (Fig. 2). For this B-lymphoblast cells at different amount: from 10 till 1000 cells per 1 mm² ZnO NRs platform, were conjugated with anti-CD19 and anti-IgG1 monoclonal antibodies immobilized on ZnO NR platforms and their NBE spectra intensity was measured. It was shown that RT PL intensity of ZnO NRs is higher as the amount of CD19 positive cells in the investigated populations is increased (controlled by flow cytometry). However, under high B-lymphoblast cells level (500–1000 cells per 1 mm²) the growth rate of PL intensity reached the plateau. The similar tendency of PL intensity rise we received after immobilization of cells conjugated with anti-IgG1 that characterizes the non-specific background signal caused by the CD19 monoclonal antibodies. In the figure 2 we represent the dynamic of ZnO NRs photoluminescence intensities changes after immobilization of human B-lymphoblast cell line IM-9 conjugated with CD19 and isotype control antibody – IgG1. These results were observed after subtraction of values of bare ZnO NRs PL intensity from values of ZnO NRs PL intensity after im-

mobilization of cells labeled with anti-CD19 and anti-IgG1. It gives the opportunity to see the "net or clear effect", caused by the interaction of the B-lymphoblast cells labeled with antibodies under adhesion to ZnO NR platforms. The values of ZnO NRs PL intensity after immobilization of cells labeled with anti-IgG1 are used as an initial point for calculation of this "net effect" on ZnO NR platforms response. So, we can see (Fig. 2) that this effect was averaged from 50% (10 cells per 1 mm²) till 200% (500 cells per 1 mm²).

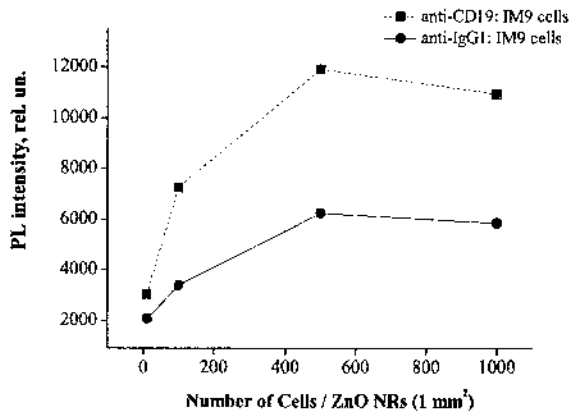


Fig. 2. Mean values of RT PL intensity of ZnO NRs after immobilization of leucosis B-cells (IM-9 cells) at different concentrations conjugated with anti-CD19 and anti-IgG1 antibodies

Using scanning electron microscopy images of the human B-lymphoblastoid cell line IM-9 conjugated with CD19 monoclonal antibody and with IgG1 isotype control antibody after adhesion on the ZnO NRs were obtained. It was shown that the CD19 antibody and IgG1 isotype control antibody are localized on the B-lymphoblast cell line IM-9 surface as globules that results in increase of the free cell surface area and a number of additional links with ZnO NRs due to cell adhesion to ZnO NR platforms. Thus, we can conclude that the obtained rise of RT PL intensity of ZnO NRs (NBE peak) after cells and monoclonal antibodies immobilization (Fig. 2) is a result of reducing the negative surface potentials [9] and an increase in Zn-S bond formation on ZnO NR platforms [10].

Conclusion. The outcomes of this study confirmed that ZnO NRs exhibit an optical property (RT PL intensity) useful for effective monitoring of fluorescent signal from biological systems: human B-lymphoblasts conjugated with CD19 monoclonal antibody even at extremely low cell concentrations – from 10 till 500 cells per 1 mm² of ZnO NRs platform. We

propose that MABs-targeted ZnO NRs can be used for the development of biosensors for detection of human leukemic cells.

This work was supported by EU Horizon 2020 research and innovation programme H2020-MSCA-RISE under grant agreement № 778157 (2018–2021).

References

1. Chiorazzi N. Chronic lymphocytic leukemia / N. Chiorazzi, K. R. Rai, M. Ferrarini // *N. Engl. J. Med.* – 2005. – Vol. 352, No. 8. – P. 804–815.
2. Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages and perspectives. A review / A. Tereshchenko [et al.] // *Sens. Actuators B Chem.* – 2016. – Vol. 229. – P. 664–677.
3. Ultrasensitive detection of cytokines enabled by nanoscale ZnO arrays / V. Adalsteinsson [et al.] // *Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 6594–6601.
4. Application of room temperature photoluminescence from ZnO nanorods for *Salmonella* detection / R. Viter [et al.] // *IEEE Sensors J.* – 2014. – Vol. 14, No. 6. – P. 2028–2034.
5. Bioanalytical system for detection of cancer cells with photoluminescent ZnO nanorods / R. Viter [et al.] // *Nanotechnology.* – 2016. – Vol. 27, No. 46. – P. 465101–465111.
6. Analytical, thermodynamical and kinetic characteristics of photoluminescence immunosensor for the determination of Ochratoxin A / R. Viter [et al.] // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – Vol. 99. – P. 237–243.
7. Nanoparticles formation by combustion techniques: Gaseous dispersed synthesis of refractory oxides, in *Gas phase nanoparticle synthesis* / A. N. Zolotko [et al.]. London, U.K. : Springer-Verlag, 2005. – P. 123–156.
8. Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires / Z. Liao [et al.] // *Phys. Lett. A.* – 2008. – Vol. 372. – P. 4505–4509.
9. Molecular Adsorption on ZnO (1010) Single-Crystal Surfaces: Morphology and Charge Transfer / J. Chen [et al.] // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 28. – P. 10437–10445.
10. Thiol dosing of ZnO single crystals and nanorods: Surface chemistry and photoluminescence / J. Singh [et al.] // *Surf. Science.* – 2013. – Vol. 609. – P. 183–189.

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF C₆₀(OH)₂₂₋₂₄
WATER SOLUTIONS: DENSITY, VISCOSITY
AND ACTIVITY COEFFICIENTS**

N. E. Podolskii, K. N. Semenov, N. A. Charykov

Institute of Chemistry, Saint-Petersburg State University,
Saint Petersburg, Russia

The paper presents results of physico-chemical investigation of the polyhydroxylated fullerene water solutions properties, such as densities (ρ), viscosities (η) and activity coefficients (γ). Additionally, the solubility of fullereneol was investigated and discussed.

1. Isothermal solution densities of C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ aqueous solutions.

Using experimental data on concentration dependences of C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ aqueous solution densities (ρ) in the temperature range 278.15–323.15 K average molar volumes (\bar{V}) were calculated according to

$$\bar{V} = \frac{V}{n_{H_2O} + n_{C_{60}(OH)_{22-24}}}, \quad (1)$$

where V is a volume of the C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ aqueous solution; n_{H_2O} and $n_{C_{60}(OH)_{22-24}}$ are the molar quantities of water and C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ in 1 dm³ of solution. Using Eqs. (2, 3) we calculated the partial molar volumes of the solution components (V_{H_2O} and $V_{C_{60}(OH)_{22-24}}$):

$$V_{H_2O} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{H_2O}} \right)_{T,P,n_{C_{60}(OH)_{22-24}}} \quad V_{C_{60}(OH)_{22-24}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{C_{60}(OH)_{22-24}}} \right)_{T,P,n_{H_2O}}, \quad (2)$$

$$V_{H_2O} = \bar{V} - x_{C_{60}(OH)_{22-24}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x_{C_{60}(OH)_{22-24}}} \right)_{T,P} \quad V_{C_{60}(OH)_{22-24}} = \bar{V} - x_{H_2O} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x_{H_2O}} \right)_{T,P}. \quad (3)$$

Fig. 1, *a* presents concentration dependences of the $C_{60}(OH)_{22-24}$ partial molar volume ($V_{C_{60}(OH)_{22-24}}$). In the area of low concentrations the fullereneol partial molar volumes ($V_{C_{60}(OH)_{22-24}}$) are negative and at the same time the values are extremely high in modulus (Fig. 1, *a*). It means that addition of even small portions of $C_{60}(OH)_{22-24}$ derivatives leads to significant compacting and structuring of aqueous solution. The $C_{60}(OH)_{22-24}$ molecules are embedded to the structure of water solution and occupies the volume corresponding to electronic structure.

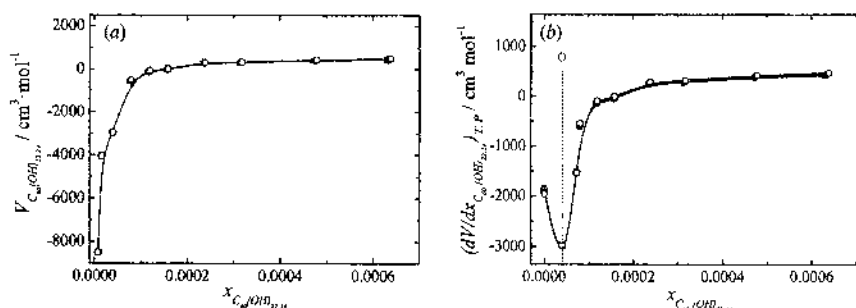


Fig. 1. Mole fraction dependence of the partial volumes of fullereneol (*a*) and the $(\partial^2\bar{V}/\partial x_{C_{60}(OH)_{22-24}}^2)_P$ derivatives (*b*) in the temperature range 278.15–323.15 K, x – molar fraction of fullereneol

It is well known, that higher-order derivatives of Gibbs potential (in our case second derivatives) corresponding to the first derivatives of volume or entropy are significantly more sensitive to the solution structure or even superstructure than lower - order partial derivatives. Using experimental data on fullereneol solutions densities we determined the second order mixed derivatives of Gibbs potential according to Maxwell relations:

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P, \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial P \partial x} = \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x \partial P} = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x} \right)_{T,P}, \quad (5)$$

where \bar{G}, \bar{V} are the average molar Gibbs potential and volume of the fullereneol aqueous solutions. One can see that the $(\partial^2 \bar{V} / \partial x_{C_{60}(OH)_{22-24}}^2)_P(x_{C_{60}(OH)_{22-24}})$ – functions passes through a mini-

mum at $x_{C_{60}(OH)_{22-24}} \approx 4 \cdot 10^{-5}$ at all investigated temperatures (Fig. 1, *b*). We can conclude that this concentration corresponds to starting of the phase separation of $C_{60}(OH)_{22-24}$ aqueous solution (losing of diffusion stability).

2. Temperature dependence of viscosity of $C_{60}(OH)_{22-24}$ aqueous solutions. Applying of Eyring theory of transition state on concentration dependences of the $C_{60}(OH)_{22-24}$ aqueous solutions dynamic ($\eta(C)$) viscosities (Fig. 2) allows to calculate the thermodynamic functions of viscous flow (ΔH , ΔS) (Table 1) according to:

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_P, \quad (6)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta V}{hN_A}, \quad (7)$$

$$\Delta H = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{\eta V}{hN_A} \right), \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}, \quad (9)$$

where η – dynamic viscosity, V – molar volume, h – Planck constant, N_A – Avogadro number, R – gas constant.

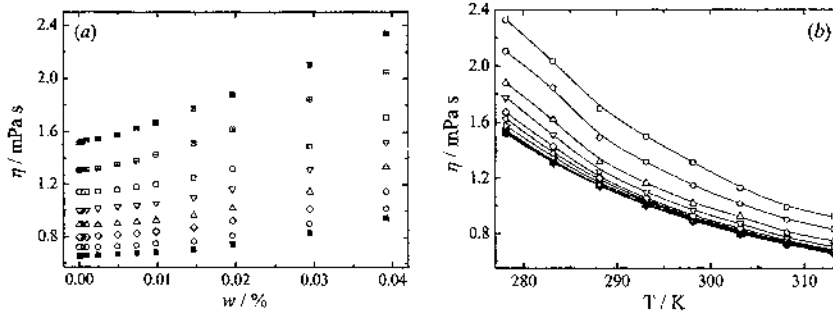


Fig. 2. Concentration (*a*) and temperature (*b*) dependences of dynamic viscosity (η) for the $C_{60}(OH)_{22-24}$ – H_2O binary system. Points – experimental data, solid lines – result of approximation using Vogel-Fulcher-Tamman equation (VFT)

Analysis of Table 1 shows the stability of enthalpies (ΔH) and entropies (ΔS) values of viscous flow for the whole concentration range (up to $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) taking into account the accuracy of numerical differentiation.

The positive values of ΔH indicate the presence of specific interaction between constituent molecules, the negative values of ΔS indicate that the formation of activated complex introduces molecular order probably due to interactions between the solution components.

Concentration dependences of activation enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) of viscous flow, activation energy of viscous flow (E_a), entropic factor ($\ln(A_s)$), Arrhenius temperature (T_A). C – volume concentration of $C_{60}(\text{OH})_{22-24}$ in aqueous solution

C $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	E_a J mol^{-1}	$\ln(A_s)$ mPa s	T_A K	ΔH kJ mol^{-1}	ΔS J mol^{-1}
0	17453.96	-7.1473	293.72	17.25	-87.81
0.25	17460.30	-7.1496	293.74	17.26	-87.79
0.5	17467.53	-7.1505	293.82	17.27	-87.76
1	17530.93	-7.1747	293.89	17.33	-87.55
2.5	17591.33	-7.1938	294.12	17.39	-87.34
5	17782.88	-7.2575	294.72	17.58	-86.80
7.5	18194.94	-7.4097	295.35	17.99	-85.54
10	18529.58	-7.5271	296.09	18.32	-84.58
15	19155.22	-7.7405	297.65	18.94	-82.84
20	19304.04	-7.7433	299.85	19.08	-82.83
30	19697.79	-7.7899	304.14	19.47	-82.50
40	19803.56	-7.7195	308.56	19.79	-82.41

Using the logarithmic form of Frenkel–Andrade equation we calculated the activation energy of viscous flow and viscosity pre-exponent [1, 2] (see Table):

$$\ln \eta = \ln A_s + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (10)$$

where A_s – pre-exponential entropic factor, E_a – activation energy for transition state, R – gas constant, T – absolute temperature.

The activation temperatures were calculated according to (Table):

$$T_A = \frac{-E_a}{R \ln A_s}. \quad (11)$$

3. Cryoscopic investigation of the soluble fullerene derivatives – H₂O binary systems. The obtained experimental values of the decreasing of the ice crystallization temperature for aqueous solutions of the C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ (Fig. 3, a) are extremely non-linear (the curves are concave) in the whole studied concentration range even in very diluted solutions which indicates the significant non-ideality of the light fullerene derivatives aqueous solutions. We calculated values of water activity in aqueous solutions of the C₆₀(OH)₂₂₋₂₄

$$\ln a_{H_2O} = \frac{-\Delta H_{H_2O}^f \Delta T - \Delta C_p \Delta T^2}{R(T_0^f - \Delta T)T_0^f}, \quad (12)$$

where $\Delta H_{H_2O}^f$ is the melting enthalpy of ice (5990 J·mol⁻¹), ΔC_p is the change of isobaric heat capacity for the ice melting process (-38.893 J·mol⁻¹·K⁻¹), T_0^f is the temperature of pure ice melting (273.15 K), $\Delta T = T_0^f - T$, T is the temperature of the beginning of crystallization process in the solution and R the universal gas constant.

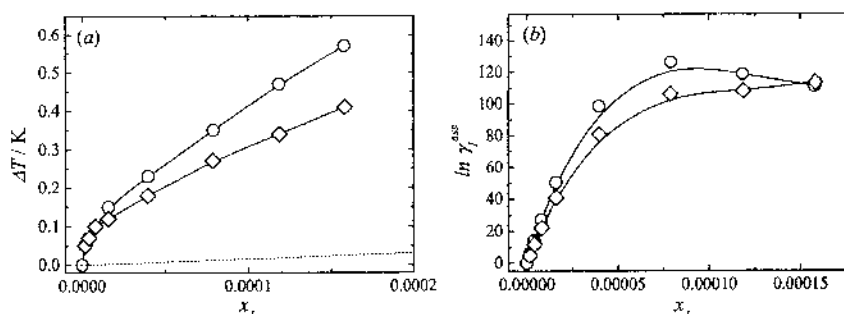


Fig. 3. Concentration dependences of decreasing of the ice crystallization temperature (ΔT) and activity coefficient logarithm ($\ln \gamma_i^{ass}$) for the C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ – H₂O binary system. Dashed line corresponds to decreasing of the ice crystallization temperature of the ideal solutions of non-electrolytes. Continuous lines represent the VD-AS model

For thermodynamic description of the binary systems containing C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ fulleranol we have applied the semi-empirical VD-AS model (Virial Decomposition Asymmetric Model) based on virial expansion of the excess molar Gibbs energy in mole fractions of the solution components [3]:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = (n_1 + n_2) \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_1^i x_2^j \cdot \lambda_{ij} = \frac{\sum_{i=1} \sum_{j=2} n_1^i n_2^j \cdot \lambda_{ij}}{(n_1 + n_2)^{i+j-1}}, \quad (13)$$

where G^{ex} is the total molar excess Gibbs energy of solution, T temperature, n_k and x_k – are the mole number and mole fraction of the k -th component, λ_{ij} is a ij – virial coefficient in the expansion of G^{ex}/RT according to the mole numbers of the components.

Taking account of that the mole fraction of solute and solvent are not comparable and in accordance with asymmetric reference state normalizing we can easily calculate the logarithms of activity coefficients (Fig. 3, b):

4. Solubility of fullerene in water and water solutions. The experimental data on solubility of fullerenols in binary systems are presented in Fig. 4. The shape of the temperature dependences of solubility $S(T)$ is complicated. This type of temperature dependence of solubility is characteristic for the C_{70} crystallization branch in *o*-xylene and for branches of crystallization of sesqui-solvates of C_{60} in α -chloro- and α -bromonaphthalene [4].

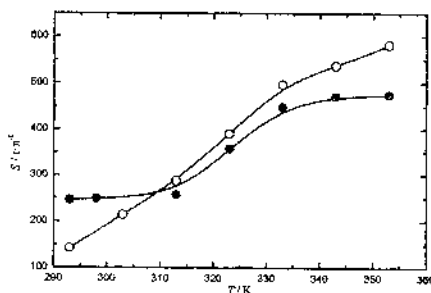


Fig. 4. Temperature dependence of $C_{60}(OH)_{22-24}$ (●) и $C_{70}(OH)_{12}$ (○) solubility in water. S – the solubility of fullerenols in saturated solutions

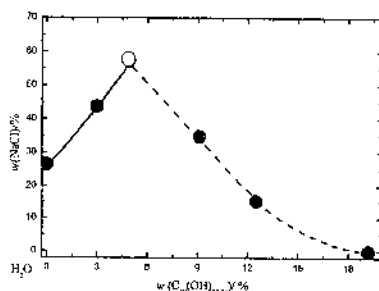


Fig. 5. Solubility diagram in the ternary system $C_{60}(OH)_{22-24}$ -NaCl- H_2O при 298 K. Solid line represents crystallization of NaCl; dashed line represents crystallization of $C_{60}(OH)_{22-24} \cdot 30 H_2O$. $w(NaCl)$, $w(C_{60}(OH)_{22-24})$ – mass fraction of the fullerene and salt in water solution. "O" represents simultaneous saturation of two solids

Fig. 5 shows an example of a solubility diagram of $C_{60}(OH)_{22-24}$ -NaCl- H_2O ternary system at 298.15 K. The two branches in Fig. 5 correspond to the crystallization of crystallohydrate $C_{60}(OH)_{22-24} \cdot 30H_2O$ and anhydrous sodium chloride, and the invariant point is of eutonic type. On the branch of crystallization of $C_{60}(OH)_{22-24}$, the so-called salt-out effect was observed (i.e., the decrease of solubility of $C_{60}(OH)_{22-24}$ with increasing concentration of sodium chloride), and on the branch of crystallization of sodium chloride, the salt-in effect was observed (i.e., the increase of solubility of sodium chloride with increasing concentration of $C_{60}(OH)_{22-24}$). The latter effect is very strong: the concentration of halite increases by more than half.

References

1. Physico-chemical properties of the C_{60} -L-threonine water solutions / K. N. Semenov [et al.] // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 740–750.
2. Physicochemical properties of the C_{60} -L-lysine water solutions / K. N. Semenov [et al.] // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 225. P. 767–777.
3. Excess thermodynamic functions in aqueous systems containing soluble fullerene derivatives / N. A. Charykov [et al.] // *J. of Molecular Liquids.* 2018. Vol. 256. P. 305–311.
4. Phase equilibria in fullerene-containing systems as a basis for development of manufacture and application processes for nanocarbon materials / K. N. Semenov [et al.] // *Russian Chemical Reviews.* 2016. Vol. 85. P. 38–59.

**TRIFLUOROMETHYLATION OF FULLERENES IN REACTIONS
WITH ALKALI METAL DIFLUOROBROMOACETATES****V. Dmitrieva**

MSU, Moscow, Russia

Trifluoromethylfullerenes are the structurally most abundant class of characterized polyderivatives of fullerenes [1]. The various motifs of the arrangement of CF_3 form various π -conjugate systems on the fullerene core, which opens the possibility to adjust their optical and luminescent properties [2]. Traditionally, trifluoromethylfullerenes are produced in a heterogeneous reaction between CF_3I and fullerene upon heating. The resulting complex mixture of derivatives requires time-consuming chromatographic purification, which limits the production of individual compounds in macroquantities. Thus, the purpose of this paper is to search and develop alternative methods of trifluoromethylation of fullerenes and their derivatives.

It is known that alkali metal difluorochloroacetates are a convenient substrate for the generation of *in situ* difluorocarbenoids for the synthesis of difluoromethanofullerenes [3]. However, we found that the reaction of alkali metal difluorobromoacetates with fullerene C_{60} leads to different products depending on the nature of the alkali metal. While the reaction with Li and Na difluorobromoacetates yields the expected difluoromethanofullerenes, the selective formation of the previously unknown compound $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ was observed in the reactions of salts K and Cs. The latter was isolated and characterized by NMR spectroscopy on ^1H , ^{19}F and ^{13}C nuclei. The principle possibility of using a new approach for the trifluoromethylation of fullerenes and their derivatives was successfully completed in reactions with fullerene C_{70} and $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n$. It was shown that the reaction proceeds with the formation of previously unknown compounds $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n(\text{CF}_3)\text{H}$ and two isomers $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)\text{H}$. Thus, a fundamentally new method of regioselective trifluoromethylation of fullerenes and their derivatives was proposed, which opens the possibility of preparative synthesis of fullerene derivatives with specified electronic properties.

This work was supported by RFBR (grant № 18-33-01192).

References

1. Boltalina O. V. et al. Perfluoroalkylfullerenes // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, No. 2. P. 1051–1105.
2. Castro K. P. et al. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one CF_3 group matters // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, No. 15. P. 2500–2507.
3. Pimenova A. S. et al. Preparation and structures of [6,6]-open difluoromethylene[60]fullerenes: $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)$ and $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2$ // *Dalton Trans.* 2007. Vol. 60, No. 45. P. 5322–5328.

**EFFECT OF BN NANODOTS ON THE ELECTRONIC
PROPERTIES OF α -GRAPHYNE: A DENSITY
FUNCTIONAL THEORY STUDY**

R. Majidi and H. Bayat

Department of Physics, Shahid Rajaee Teacher Training
University, Lavizan, 16788-15811 Tehran, Iran
royamajidi@gmail.com, r.majidi@srttu.edu

The electronic properties of α -graphyne sheet doped with boron nitride nanodots of different size were investigated. The calculations were carried out using density functional theory. It was found that the electronic properties of α -graphyne changed from semimetal to semiconductor by doping. Our results provide possibility of opening an energy gap in α -graphyne sheets as essential for nanoelectronic devices.

1. Introduction. Two-dimensional carbon-based materials have attracted considerable attentions in recent decades. Examples of these materials are graphene and graphyne [1, 2]. Graphene is a two-dimensional hexagonal network of sp^2 -bonded carbon atoms [3]. Furthermore, graphyne contains both sp - and sp^2 -bonded carbon atoms [4]. It was reported that some graphyne sheets (α type) have gapless band structure with unusual Dirac-like electronic excitations similar to graphene sheet [4, 5]. While graphene and graphyne exhibit great promise for use in nanoelectronic devices, the absence of a band gap limits their applications. To overcome this obstacle, several physical and chemical methods have been developed such as applying external stress electric field, producing nanoribbons, adsorbing molecules, chemical doping, and functionalization [6–8]. In the present work, we have studied the possibility of the band gap opening in α -graphyne sheet by BN nanodots doping.

2. Method and models. The calculations were carried out using density functional theory study as implemented in the OpenMX3.7 package [9]. The generalized gradient approximation (GGA) with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) correction was employed for the exchange-correlation function [10]. The plane wave basis set was restricted by a cutoff energy of 100 Ry. All atomic structures were relaxed until the forces acting on each

atom are smaller than 0.01 eV/\AA . The k-point is set to be 41 along each high symmetry lines in the Brillouin zone.

To simulate BN-doped graphyne, a sheet with 6×6 unit cell (289 carbon atoms) was considered (Fig. 1). The BN nanodots with hexagonal shape were doped in the sheet. The sheets with two sizes of BN nanodots named H1-B9N9 and H7-B42N42 (Fig. 2) were studied. The periodic boundary conditions were applied to the supercell. The sheets were separated by 20 \AA to simulate an isolated graphyne sheet.

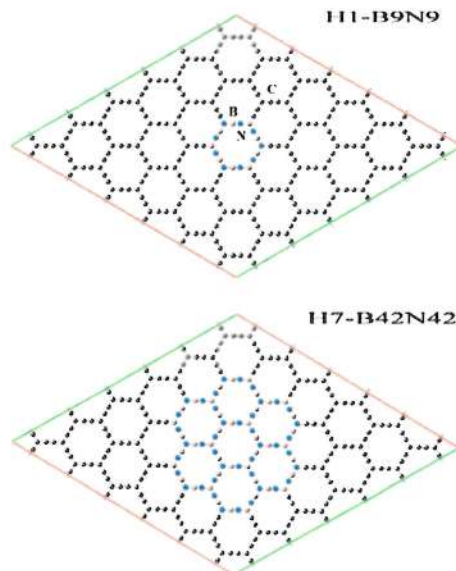


Fig. 1. Atomic structure of α -graphyne sheets doped with BN nanodots

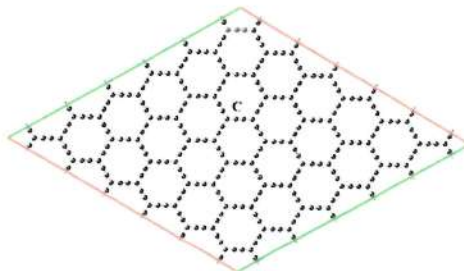


Fig. 2. Atomic structure of α -graphyne sheet

3. Results and discussions. To study the electronic properties of the α -graphyne sheet, its electronic band structure was calculated. As shown in Fig. 3, the conduction and valence bands cross each other at the single point at the Fermi level. (The Fermi level is set at 0 eV). It means α -graphyne is a semimetal as reported in the previous studies [4, 5]. It was found that the electronic band structure of alpha graphyne can be effectively modulated by BN doping. As shown in Fig. 4, band gap of 0.12 eV and 0.31 eV opened at the Γ point for H1-B9N9 and H7-B42N42 sheets, respectively. It means alpha graphyne with semimetallic properties showed semiconducting behavior in the presence of BN nanodots. The band gap increased with increasing the size of BN nanodot. In previous studies, similar band gap opening was reported in graphene and graphyne sheets doped with BN-pairs [2, 3].

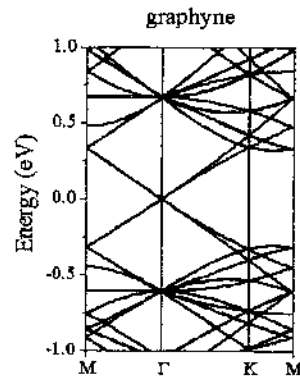


Fig. 3. Electronic band structure of α -graphyne sheet

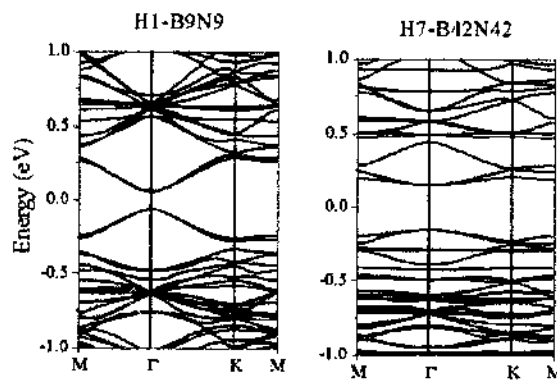


Fig. 4. Electronic band structure of α -graphyne sheets doped with BN nanodots

4. Conclusions. The results indicated that pure alpha α -graphyne sheets are semimetal. The energy band gap was opened by BN doping. The α -graphyne sheets doped with BN nanodots showed semiconducting properties. The present work indicated that graphyne sheets doped with BN nanodots can be proper materials to design nanoelectronic devices.

References

1. Geim A. K., Novoselov K. S. // Nat. Mater. 2007. Vol. 6. P. 183.
2. Balaban A. T., Rentia C. C., Ciupitu E. // Rev. Roum. Chim. 1968. Vol. 13. P. 231.
3. Tanaka K., Iijima S. Carbon Nanotubes and Graphene. 2nd ed. Elsevier, 2014.
4. Kim B. J., Choi H. J. // J. Phys. Rev. B. 2012. Vol. 56. P. 115435.
5. Malko D., Neiss C., Viñes F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108. P. 086804.
6. Zan W. // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol 311. P. 377.
7. Tan J., He X., Zhao M. // Diamond Relat. Mater. 2012. Vol. 29. P. 42.
8. Majidi R. // Nano. 2013. Vol. 6. P. 1350060.
9. Ozaki T., Kino H., Yu J., Han M. J., Kobayashi N., Ohfuti M., Ishii F., et al. User's manual of OpenMX version 3.7. <<http://www.openmx-square.org>>.
10. Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865.

**THE STRUCTURAL-RHEOLOGICAL
AND THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS
OF DISPERSED-COLLOIDAL FUEL SYSTEMS**

¹M. P. Baranova, ²I. I. Grishina

¹FSBEI HE «Krasnoyarsk SAU», Krasnoyarsk, Russia,
marina60@mail.ru

²FSEI HE «Siberian Federal University», Krasnoyarsk, Russia,
pkpel@yandex.ru

A substantiation of the action mechanism of alkaline additives on the rheological characteristics of binary fuel systems is proposed, which will allow us to proceed to numerical methods for studying the technological processes of production. The possibility of increasing the stability of the suspension by using a nanomodifier obtained by ultradispersing to a submicron size of a portion of the same suspension is shown.

Getting fuel water-coal suspensions from coals of different degrees of metamorphism and from waste of coal-enrichment and coal processing is still relevant, especially for coal regions, because solid-fuel energy generation leads to global pollution of the environment [1]. The transfer of coal and coal sludges to water-coal suspension fuel makes it possible to improve the situation when burning coal in this form [2]. Essentially fuel water-coal suspensions are binary systems in which the solid phase should have the smallest possible size and maximum fluidity with a minimum content of the carrier medium. For this, plasticizer reagents are added to the system, also in a minimal amount, up to 1% for a dry weight of coal [3].

In the course of active mechanical and chemical destruction of coal particles in the aqueous phase, a binary system is formed. This system is called a suspension, but the carrier medium is colloidal solutions of nanoparticles in a liquid solvent. Due to the small size of the inclusions, such systems have special physical and chemical properties. Systems have an increased surface energy due to a large number of atoms in an excited state and having at least one free electron at an external energy level. Such systems may well be attributed to nanodispersions. Because of its structure

and instability in the size of aggregates of nanoparticles, nanodispersions, as a rule, are rather unstable. Their properties are easily changed and depend on external influences. The main task that must be solved on the way to their industrial use is to obtain stable nanodispersions with reproducible properties. Thus, the technological and thermal characteristics of fuel water-coal suspensions intended for direct combustion are largely determined by the degree of grinding and the physical and chemical composition of the used coals [4].

The purpose of this work was to develop theoretical foundations for technological solutions for the production, transport and combustion of WCS from brown coal.

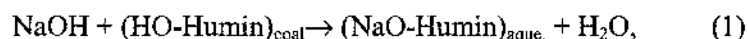
To ensure that the fuel can be stored, transported through pipes, fed for combustion and burned in furnaces, it is necessary to comply with the requirements for rheological characteristics and stability. It is known that mineral impurities contained in the solid phase contribute to the formation of coagulation structures in the WUS, thereby affecting on rheological properties and sedimentation resistance. During the work a number of experiments were carried out to study the effect of the amount of mineral impurities on the viscosity and stability of suspensions. For this purpose, brown coals of grade B2 were used with an ash content of 10.6 to 34.7%. From each coal sample with a certain ash content, a series of suspensions with different mass fraction of the solid phase were obtained. The content of the solid phase of the obtained suspensions without the use of plasticizing additives was, on the average, 43–46%, depending on the ash content. The lowest heat of WCS combustion in this case is 5.61–7.66 MJ/kg.

To increase the solid content in the WCS, a number of plasticizing additives having an alkaline medium, such as technical lignosulfonates of KBP, Lifrin-P, Ligrin, Lipor, were studied. It was found that as the ash content of the initial coal increased, the diluting effect of the additive decreased, which led to the need to increase the amount of plasticizer or to use the complex composition of the additive. But the positive point, in this case, was that, unlike sodium hydroxide, when using lignosulfonate there is no reversion of the change in structural viscosity. This circumstance is extremely important, since the introduction of KBP in industrial conditions exceeding the optimal dosages (1%) will not cause a deterioration in the fluidity of the suspensions. In the case of using NaOH, strict regulation of its concentration (0.2–0.5%) is required. This concentration for alkali is critical, since exceeding the indicated concentration, the structural viscosity

of the WCS increases, also there is the formation and precipitation of a dense precipitate. The noted properties indicate the possibility of optimizing the parameters of suspensions under industrial conditions by a joint change in the amount of the additive and by regulating the ash content of the coal [5–7]. It was found that the effective dilution of the water-coal system depends on the content of native humic acids in brown or oxidized coal.

The nature of the alkalis effect on the stability of coal-water suspensions based on brown coal is practically not investigated and is not discussed in the literature. Understanding the mechanism of action of alkaline additives on the rheological characteristics of binary fuel systems will ultimately allow us to avoid the costly experiments and switch to numerical methods for studying the technological processes of production. The dependence of the structural viscosity of the WCS on the concentration of the introduced alkali has an extreme character with a minimum in the range of alkali concentrations from 0.2 to 0.5%. With the increase in coal ash content from 5 to 8%, the amount of sodium hydroxide needed to be increased at least twice. But an increase in the content of alkali to 1% led to the stratification of the suspension to form a solid precipitate. The following mechanism is suggested for the impact of alkali and its concentration on the viscosity of the WCS.

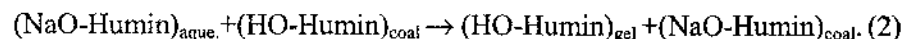
Water alkali, reacting with brown coal, in the first stage, transfers to the aqueous phase the humic acids in the form of sodium salts:



where $(\text{HO-Humin})_{\text{coal}}$ – humic acids in coal, $(\text{NaO-Humin})_{\text{aque.}}$ – dissolved sodium salts of humic acids.

The sodium salts of humic acids in the aqueous solution are in the form of a true solution, and this composition has an aqueous phase of the WCS at high concentrations of alkali (more than 0.5%), providing a complete transition of humic acids to the corresponding salts.

At low concentrations of alkali, the first stage of its interaction with coal is described by equation (1), followed by the stage of hydrolysis of salts of humic acids and migration of sodium ions from solution to the solid phase of coal:



Process (2) can proceed precisely at low concentrations of alkali, and this will lead to coagulation of humic acids, the transition of a true solution of sodium salts of humic acids to a colloidal solution, a gel of humic acids. The thus formed gel stabilizes the water-coal suspension and reduces its viscosity. At high concentrations of alkali, process (2) is impossible, because all acid groups of humins are deprotonated, and this leads to precipitation of hard sediments with an alkali concentration of about 1% [8].

The observed regularities demonstrate the possibility of optimizing the properties of suspensions under industrial conditions by a joint change in the amount of the additive and by regulating the physical and chemical composition of the coal.

Water-coal fuel is classified as ballasted and its burning requires a special approach. Nanoactivators and nanomodifiers are used to improve physical-chemical and physico-mechanical characteristics of dispersed-colloidal systems to control their structural-rheological and thermophysical characteristics, as well as the process of ignition and stability of the combustion process [9]. Nanoactivators are organic compounds of cluster type - nanoparticles (20 nm), consisting of several identical molecules. They have a secondary structure due to internal hydrogen bonds, which provide the activation effect at relatively low temperatures (40 °C), since hydrogen bond protons have very low rotational-vibrational excitation levels. The nanomodifier was obtained from a sample of the basic composition of the suspension, ground to submicron sizes. The addition of 1% modifier increases the stability of the suspension by approximately 100% (with the same amount of stabilizing chemical additives).

The developed nanoactivators have a very strong overall structure, due to which they are able to activate flue gases at high temperatures. It should be noted that there are problems with determining the percentage of injected nanoactivators. If the concentration of the nanoactivator in the activated medium is higher than a certain limiting level, then the activation process does not arise, because the internal energy of the medium is not sufficient to transfer more particles of the nanoactivator into a pseudostable excited state. With insufficient concentration of the nanoactivator, the intensity of the coherent radiation is not sufficient to activate the medium at multiple frequencies. Therefore, for different media and conditions, there are two concentration levels – the lower and upper, within which the process is stable. The activation process takes place in the combustion chamber and spreads to the combustion gases. For coal-fired boilers, an

aqueous solution of the nanoactivator is used, which is injected into the combustion chamber. Specific fuel consumption is reduced by 5–7% with a nanoactivator consumption of about 0.5 g/t coal.

Conclusion

The influence of the amount of ash component of brown coal and native humic acids on the rheological characteristics and static stability of water-coal fuel suspensions is established.

A substantiation of the action mechanism of alkaline additives on the rheological characteristics of binary fuel systems is proposed, which will allow us to proceed to numerical methods for studying the technological processes of production.

The possibility of increasing the stability of the suspension by using a nanomodifier obtained by ultradispersing to a submicron size of a portion of the same suspension is shown. The addition of up to 1% of the modifier increases the suspension stability on 50–100%. Specific fuel consumption is reduced by 5–7% with a nanoactivator consumption of about 0.5 g/t coal.

References

1. Hydrotransport fuel and energy complexes. Russian-Kyrgyz scientific and technical cooperation in the field of heat power engineering / V. I. Murko, A. K. Dzhundubaev, M. P. Baranova, A. I. Biibosunov, V. A. Kulagin. Krasnoyarsk: Sib. feder. un-t, 2015. – 250 p.
2. Utilization slurry coal-water fuel / M. P. Baranova, Qian Li, Zhi-Ying Zheng, Feng-Chen Li, V. A. Kulagin, D. Likhachev // J. of Siberian Federal University. Technics and technologies. 2014. Vol. 7, No. 4. P. 474-480.
3. Leong, Y. K. Rheology of brown coal-water suspensions / Y. K. Leong, D. E. Creasy, D. V. Boger // Rheologica Acta. 1987. No. 5. P. 291–300.
4. Baranova, M. P. The possibility of using secondary resources in the technology of obtaining fuel water-coal suspensions / M. P. Baranova, V. M. Yekaterinchev // Polzunovsky Vestnik. 2011. No. 2/1. P. 235–238.
5. Murko, V. I. Obtaining stable binary fuel systems / V. I. Murko, V. A. Kulagin, M. P. Baranova // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2017. Vol. 10, No. 8. P. 985–992.

6. Alaa, M. Musalam and Abdel Fattah A. Qaraman. The thermal behavior of the coal-water fuel (CWF) // *Intern. J. of Energy and Environmental Research*. August 2016. Vol. 4, No. 3. P. 27–36.
7. Investigation of the spraying mechanism and combustion of the suspended coal fuel / V. I. Murko, V. I. Fedyaev, V. I. Karpenok, I. M. Zasytkin, Y. A. Senchurova, A. Riesterer // *Thermal Science*. 2015. Vol. 19, No. 1. P. 243–251.
8. Baranova, M. P. Nature of stabilization of water-coal fuel suspensions / M. P. Baranova, V. A. Kulagin, V. E. Tarabanko // *J. of Applied Chemistry*. 2011. Vol. 84, No. 6. P. 916–921.
9. The Usage Of Boilers With A Vortex Furnace For Burning Enrichment Products And Deballasting Coal / V. I. Murko, E. M. Puzyryov, V. I. Karpenok, V. I. Fedyaev, M. P. Baranova // XVIII Intern. Coal Preparation Congress. 28 June–01 July 2016. Saint-Petersburg, Russia.

THERMOPLASMONIC PROPERTIES OF SUPPORTED SILVER NANOCRYSTALS**A. Ianoul, M. Bushell, D. Prezgot**Department of Chemistry, Carleton University, Ottawa, Canada,
anatoli.ianoul@carleton.ca*Excitation of localized surface plasmon resonances leads to localized heating. In this work, we explored plasmonic effects in supported silver nanocrystals and discuss possible applications.*

Localized surface plasmon resonances (LSPR) are collective oscillations of conducting electrons excited by light in small metal nanoparticles. LSPR have been of interest in such areas as development of plasmonic sensors, enhanced optical phenomena, plasmon-induced charge separation, generation of hot electrons and heat. Efficiency of all of the above-mentioned phenomena is defined by the efficiency of conversion of the light energy into the kinetic energy of electrons. In that respect, silver nanocrystals are of great interest due to high light extinction cross-section and their ability to support dipolar and higher order LSPR modes (Fig. 1).

When supported on a dielectric substrate surroundings of the supported silver nanocrystals become anisotropic [1]. This anisotropy leads to plasmon mode hybridization (Fig. 2) with the appearance of two hybrid resonances D^* and Q^* . The hybrid dipolar resonance D^* redshifts with increasing effective refractive index of the substrate n_{sub} , achieved for example by varying thin silicon film thickness. The two modes D^* and Q^* become spectrally resolved. At the same time, their spatial distribution is very characteristic, with the dipolar mode D^* primarily associated with charge oscillations at the facet close to the substrate (Fig. 2, right), whereas the Q^* mode is associated with charge at the facet away from the substrate.

Such spatial anisotropy of hybridized plasmon modes enables very high degree of spatial control in the system as small changes in the local environment of the nanocubes could be monitored very precisely by the two modes independently. For example, embedding of silver nanocrystals

into polymer film occurs when the polymer temperature exceeds the glass transition temperature. Embedding is observed as changes in the hybrid dipolar resonance peak maximum position due to local refractive index increase upon embedding, followed by the changes of the quadrupolar resonance (Fig. 3) [2, 3].

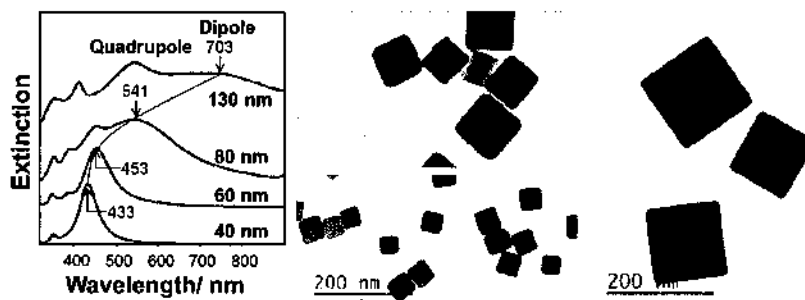


Fig. 1. Extinction spectra of suspended silver nanocubes as a function of nanocube size (left). Representative TEM images (right)

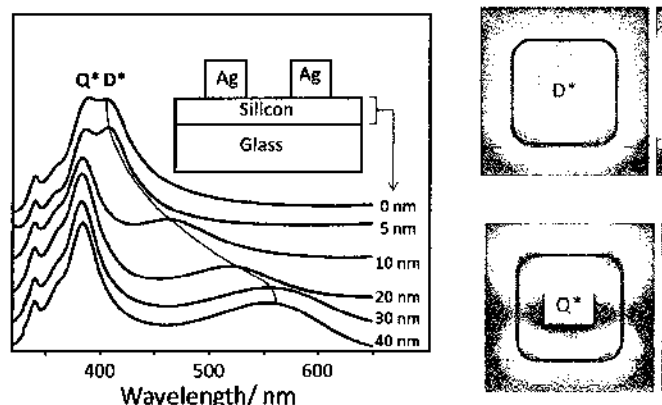


Fig. 2. Extinction spectra of supported silver nanocubes as a function of substrate refractive index n_{sub} , which increases with silicon layer thickness. The dipolar resonance redshifts with increasing n_{sub} . Right hand image shows E-field associated with D* and Q* modes

Once excited LSPR can decay via emission of photons, by generating highly energetic electrons, or by transferring their energy to phonons, thus heating the plasmonic nanoparticles and the surroundings- also referred to as thermoplasmonic effect [4]. The effect is finding more and more

applications in various branches of science and technology, including photo-induced catalysis, water decontamination and targeted nanosurgery.

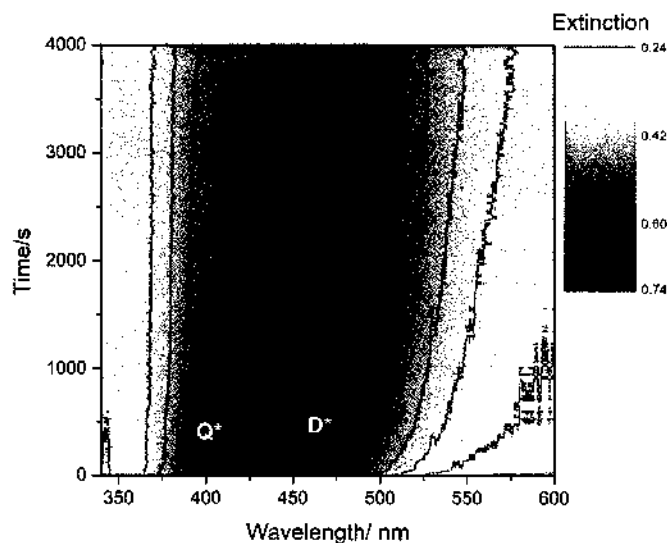


Fig. 3. Time evolution of extinction spectra for polystyrene-supported silver nanocube above the polymer glass transition temperature. Red-shift of the D* signals the beginning of nanocrystals embedding and precedes the red-shift of the Q* mode

We aim to use this effect for development of novel nanomanufacturing methods. When supported plasmonic nanoparticles are illuminated with resonant light, increase in the temperature due to the thermoplasmonic effect can locally heat the nanoparticles and their substrates to temperatures exceeding the glass transition temperature of some polymers. In such a case, nanoparticles embed into the polymer, and their plasmonic signature would change, as seen in Fig. 3. This presents some unique opportunities to modify the polymer nanoparticle nanocomposite properties, such as morphology and optical response with the help of light only.

For example, we used thin polystyrene films (thickness around 150 nm) as support for silver nanocrystals. This polymer has a glass transition temperature around 100 °C. When the nanocomposite is illuminated with light in resonance with the nanocrystal LSPR plasmon heating is observed leading to localized nanocrystal incorporation (Fig. 4).

Degree of nanocrystal embedding depends on the temperature of the polymer and can be controlled by the illuminating light power. Partially embedded in such a way nanocrystals with only a fraction of the nanoparticle is incorporated while the rest is exposed can be used as templates for the synthesis of chemically and physically anisotropic nanomaterials.

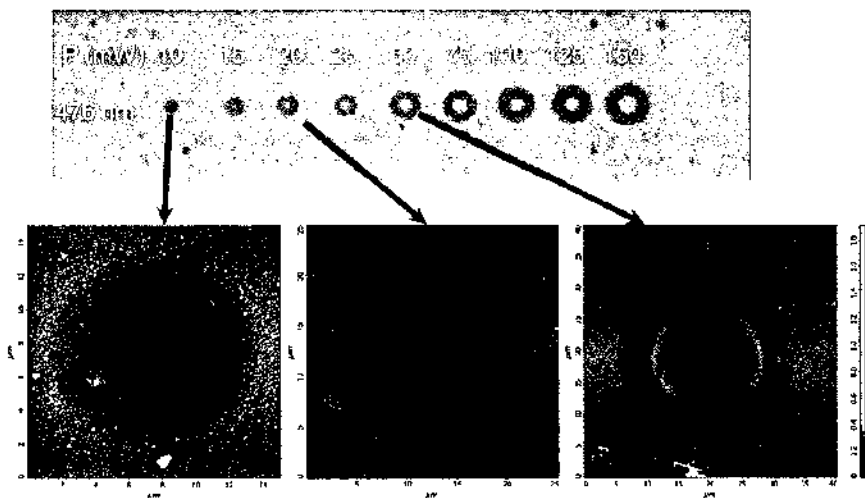


Fig. 4. Plasmon induced heating of polymer film above the glass transition by the supported silver nanocrystals results in alteration of the polymer morphology. Top image shows optical micrographs of nanocomposite after exposure to visible light of 476 nm wavelength at varying power for 5 s. At the bottom Atomic Force Microscopy images show morphology of the nanocomposite. Vertical scale is 2 μm . Lateral scale is 15 \times 15, 25 \times 25 and 40 \times 40 μm^2 , from left to right.

Additionally embedding of nanocrystal in such a way results in a very distinct color change, as can be seen at the figure 4 top images enabling plasmonic printing.

Finally, increase in power of illuminating light creates locally higher temperature and as a result, greater incorporation of nanocrystals. At a certain threshold power the heating becomes so intense that leads to complete melting and possible polymer film decomposition, as seen in figure 4, bottom right.

Overall, thermoplasmonic effect observed in supported silver nanocrystals appears to offer some unique opportunities in nanofabrication.

References

1. Bottomley A., Prezgot D., Staff A., Ianoul A. Fine tuning plasmonic properties of monolayers of weakly interacting silver nanocubes on thin silicon films // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 6374–6382.
2. Bottomley A., Prezgot D., Coyle J. P., Ianoul A. Dynamics of nanocubes embedding into polymer films interrogated via spatially resolved plasmon modes // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 1168–1176.
3. Bushell M., Ianoul A. Interfacial diffusion of silver nanocrystals into polymer surfaces monitored by hybrid plasmon modes // *J. Phys. Chem. C*. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00314.
4. Baffou G., Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nanosources of heat // *Laser Photonics Rev.* 2013. Vol. 7. P. 171–187.

**PERFLUOROALKYLFULLERENE ANIONS: PATHWAY
TO NEW FLUORESCENT MATERIALS****V. P. Bogdanov**Moscow State University, Moscow, Russia
vb@thermo.chem.msu.ru

The work is aimed on the synthesis of new fluorescent materials by alkylation of the readily available $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ dianion. Synthesis pathway and fluorescent properties of the products are discussed.

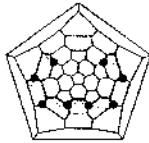
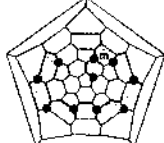
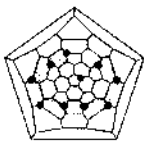
During past decades in fullerene chemistry, the main focus was placed on utilizing fullerene-based compounds as electron acceptors in polymer-based solar cells. Fluorescent properties of some of these materials were reported, but due to low quantum yields and poor synthetic availability, this side of fullerene research remained virtually untouched until a high quantum yield (68%) red emission of the particular isomer of $C_{70}(CF_3)_{10}$ was reported. [1] Then in 2017, a range of C_{70} derivatives were prepared spanning the full visible range in emission with the highest scoring one featuring similar red emission with considerably smaller 18% quantum yield [2].

However, the major problem of the first work is the poor synthetic availability of the abovementioned isomer with it being produced only as a minor product of C_{70} trifluoromethylation with the main products being $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ and $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ featuring drastically lower 0.1% and 4.7% fluorescent quantum yields respectively.

In the work [2] the idea behind the synthesis was functionalization of $C_5-C_{70}(OMe)_8$ and $C_1-C_{70}(OMe)_{10}$ templates, which has similar addend locations to major $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ and $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$, by means of Bingel reaction which doesn't generally happen with >50% yields. Therefore, in our work, we focused on the effective functionalization of readily available and thermally stable $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ through its anion generation.

$C_5-C_{70}(CF_3)_8$ was first hydrogenated to yield single isomer of $C_5-C_{70}(CF_3)_8H_2$ (using the method published by our group earlier [3]). The hydride was later deprotonated forming $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ and alkyl halides

were added to the reaction mixture. Fluorescent properties of all fullerene-based products including the hydride were investigated.

Shlegel diagram			
Formula	$C_5-C_{70}(CF_3)_8$	$C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$	$C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ (minor)
Fluorescence QY	0.1%	4.7%	68%

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-33-01192.

References

1. Castro K. P., Jin Y., Rack J. J., Strauss S. H., Boltalina O. V., and Popov A. A. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one CF_3 group matters // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, No. 15. P. 2500–2507.
2. Lou N., Li Y., and Gan L. Synthesis of C_{70} -Based Fluorophores through Sequential Functionalization to Form Isomerically Pure Multi-adducts // *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2017. Vol. 56, No. 9. P. 2403–2407.
3. Brotsman V. A. et al. Reductive Hydrogenation of $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ and $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ // *Chem. – An Asian J.* 2016. Vol. 11, No. 13. P. 1945–1954.

HEAT PIPES WITH NANOCOMPOSITES FOR RENEWABLE SOURCES OF ENERGY APPLICATION

Leonard L. Vasiliev

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy
of Sciences of Belarus, Minsk
Leonard.L.Vasiliev@gmail.com

Solar energy is one of the most interesting solutions among renewable energy resources as it can be converted easily whether into heat, cold, or into electricity. The main problem when using such an energy source is its unfair time distribution which may cause mismatch between needs and availability. Heat pipes, long thermosyphons (vapordynamic thermosyphons, and flat polymeric loop thermosyphons) are of great interest as components of heat exchangers for recuperation of energy of renewable sources (solar, ground) and upgrading their potential with the help of heat pumps. Transparent heat pipes and thermosyphons with nanofluids and nano-coated surface inside considered in this research program are a good tool to absorb solar radiation in the volume of the fluid flow. Vapordynamic thermosyphons cooling system is good solution for building-integrated photovoltaic technology. Development of the new environmentally – friendly and energy – efficient technologies will be vital to achieving investigation of a hybrid PHOTOVOLTAICS/THERMOCOLLECTOR (PV/T) systems, providing electricity and heat/cold simultaneously, represent an important step toward reducing dependency on fossil fuels.

1. Introduction. The heat and mass transfer community is involved in nearly all aspects of society since nearly all activities involve some form of heat or mass transfer. Heat and mass transfer phenomena control energy production and utilization systems, many types of production lines, transportation systems and numerous daily activities for our modern lifestyles. Thus, heat and mass transfer is a vitally important field where scientists and engineers face difficult challenges developing cutting-edge technologies for highly efficient energy systems, massive information/communication equipment, high-value-added manufacturing, and comfortable living environments, to name just a few.

In 2016, electricity generation from renewable sources contributed more than one quarter (29,6%) to total EU-28 gross electricity consumption. The growth in electricity generated from renewable energy sources during the period 2006 to 2016 largely reflects an expansion in three renewable energy sources across the EU, wind power, solar power and solid biofuels (including renewable wastes). Towards 2030 a moderate increase can be anticipated due to increased CHP deployment, together with the integration requirements of renewable electricity satisfied by bio energy produced electricity and additional energy efficiency improvements of Europe's buildings.

One of such cutting-edge technologies for highly efficient energy systems application is solar energy conversion into the heat, cold and electricity using new heat transfer devices like heat pipes, thermosyphons and heat pumps. The need to collect and store solar energy has broadly resulted in two solar energy conversion methods being developed. The first one is photovoltaic and involves converting solar energy directly into electrical energy. The second is solar thermal and involves converting solar energy directly into thermal energy, or cold. Nano fluids, nano coatings and nano composites inventions open a new niche in the heat pipe and thermosyphon design and use for solar energy application. The combination of nano fluid and small channels constitutes an innovating method providing effectiveness, compactness and low thermal resistance of heat pipes. In certain applications polymer composites reinforced by carbon nano wires and nano particles can successfully replace the metal envelope of heat pipes and thermosyphons. The topic of this paper is related to the field of cooling technologies for PV and PV/T solar cooling and air-conditioning. Colloidal suspensions of nano-sized particles in a fluid, have recently gained popularity as cooling fluids mainly due to their enhanced heat transfer capabilities, S. Kakaç [1].

Actually the micro and nanoparticles (NP) as nanocoating (NC) of the heat pipe evaporators and thermosyphons are suggested as means to increase the heat transfer coefficient with working fluid evaporation and boiling on the heat loaded wall, Cabral et al. [2]. When NPs are properly dispersed, NFs can offer numerous benefits besides the anomalously high effective thermal conductivity, such as improved heat transfer and stability, microchannel cooling without clogging, the possibility of miniaturizing systems scaling, or reduction in pumping power, among others. NCs of the heat pipe evaporators and NPs based polymer composites design are consi-

dered as a mean to increase its effective thermal conductivity. The generation of engineered nano structures represents a major breakthrough in material science and nano technology.

2. Nano fluids for heat pipes. In some cases it is interesting to make the mini-channels heat exchanger and heat pipes envelope from transparent material (glass, plastic) and to heat the working fluid in volume by solar, or laser radiation (Fig. 1).

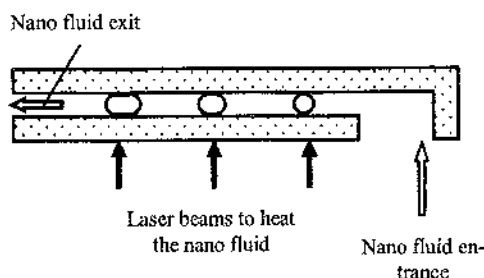


Fig. 1. Schematic of the flat minievaporator with transparent walls heated by impulse laser beam

Bubbles generation phenomena in mini volumes filled with nano fluid due to the laser beam interaction with solid particles is the reason of NFs circulation in the mini heat pipe loop, or thermosyphon (Fig. 2).

Transparent evaporators made from glass or plastic have a real practical interest for solar energy application. To use solar energy in practice the heat exchangers with a large heat transfer surface or special focusing means (lenses) are needed.

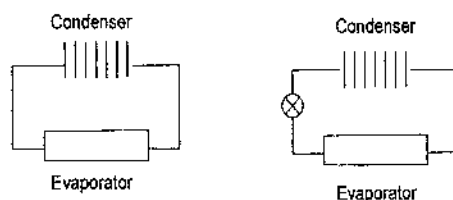


Fig. 2. Schematic of two-phase loop thermosyphon with nano fluid circulation (without mechanical pump – left and with mechanical pump – right)

The application of nanofluids containing nanoparticles with high absorption of solar radiation provide the possibility of absorbing solar energy

by the entire bulk of the fluid if the casing of a heat pipe is made of a transparent material (glass). Solar radiation heats the nanoparticles inside the liquid volume that in turn heat the fluid. When a certain density of the heat flux is reached, phase transition occurs at the particle-fluid interface with formation of vapor mini bubbles around the nanoparticles. The effective density of the working fluid with vapor bubbles is reducing. The impulse arrived is working as two-phase mini pump, which initiate the fluid circulation inside mini channel. Bubbles are considered also as a motive force to organize the fluid circulation in pulsating heat pipes and loop thermosyphons (Fig. 3). One of the major interesting topics is the investigation of the influence of metal oxide NPs (CuO, Al₂O₃ nanoparticles) immersed in the fluid (water) on the local bubbles generation and two-phase heat. As it was shown by D. Lapotko et al. [3], L. Vasiliev et al. [4], S. P. Bogdanovich, L. P. et al. [5], R. Z. Wang et al. [6], Naser Ali et al. [7] the heat flow absorbed by light-absorbing nano particles (gold, or Cu NPs) initiates more intense bubble generation and fluid motion (Fig. 4).

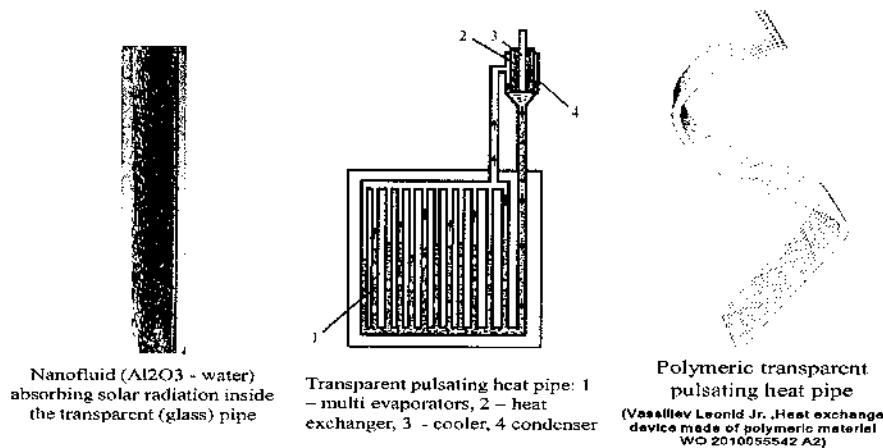


Fig. 3. Bubble generation in the evaporators of heat pipes and thermosyphons under solar radiation

So, application of plasmonic nanofluids in photothermal use, for example in solar thermal receivers, is a strong subject of interest in current research.

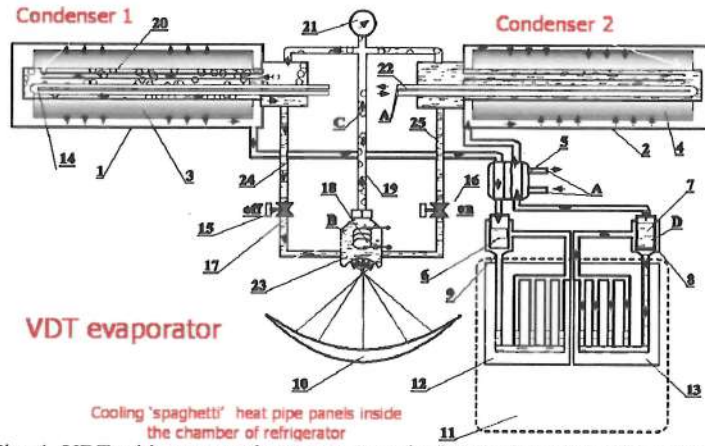
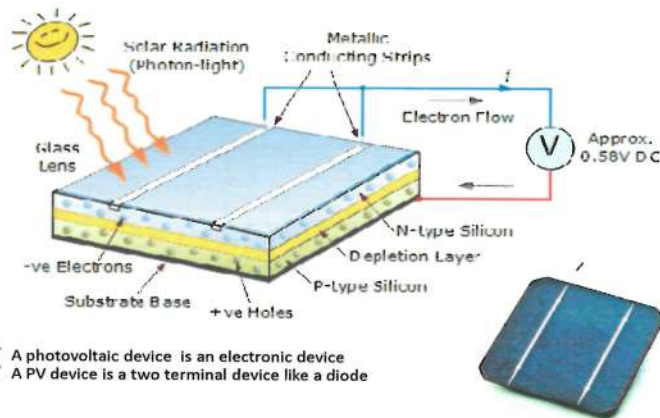


Fig. 4. VDT with two condensers as a cooler/heater for solar solid sorption refrigerator (nano fluid inside the evaporator)

3. Nano coatings in heat pipes. In photovoltaic (PV) systems, incoming sunlight strikes a semiconductor material (crystalline silicon) and dislodges electrons in the material to cause the movement of electrons. The resulting electron flow generates the PV cells electrical output. However, only a small portion of incident solar energy (typically less than 20%) is transformed into electrical energy. The remaining incident energy increases the temperature of the PV cell and reduces its operational performance (Fig. 5).



- ✓ A photovoltaic device is an electronic device
- ✓ A PV device is a two terminal device like a diode

Fig. 5. Photovoltaic solar cells application efficiency depends on the silicon film temperature

Good means to improve solar cells efficiency of electricity production is to cool solar cell near the ambient temperature using heat pipe heat exchanger (VDTs with long horizontal evaporator and condenser) (Fig. 6).

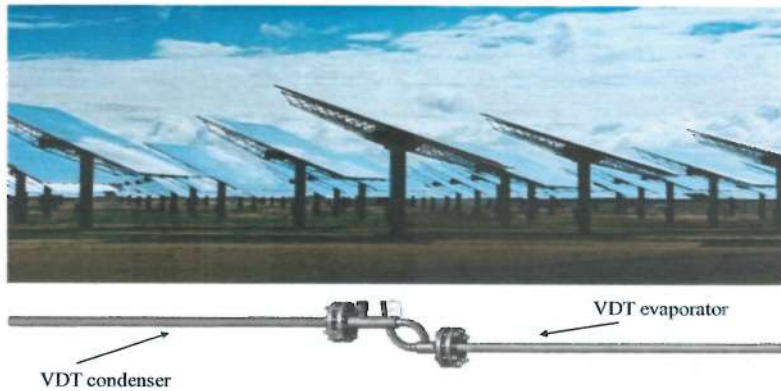


Fig. 6. Solar collectors and VDT thermosyphons as its cooling components

Evaporators of vapordynamic thermosyphons are inserting into the basement of solar collector; finned condensers are installed on the back side of collector and are cooled by the air, or water circulation (Fig. 7).

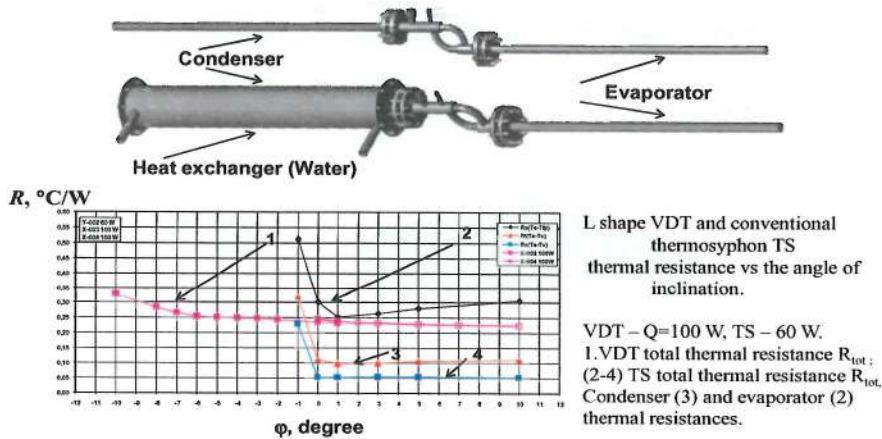


Fig. 7. Thermal resistance of VDT thermosyphons as a function of the degree of its inclination. VDT ($Q = 100 \text{ W}$); \blacksquare, \square - total thermal resistance of VDT; Conventional thermosyphon ($Q = 60 \text{ W}$); $\blacksquare, \blacktriangle, \blacklozenge$ - thermal resistance of its evaporator, condenser and thermosyphon total thermal resistance

4. Polymer composites with nano particles. Recently a new nano technology was developed to produce loop polymer thermosyphons capable of long-term operation without permeation by air or working fluids through their walls, Bogdanovich et al. [5]. The schematic of this flexible thermosyphon is shown on Fig. 8.

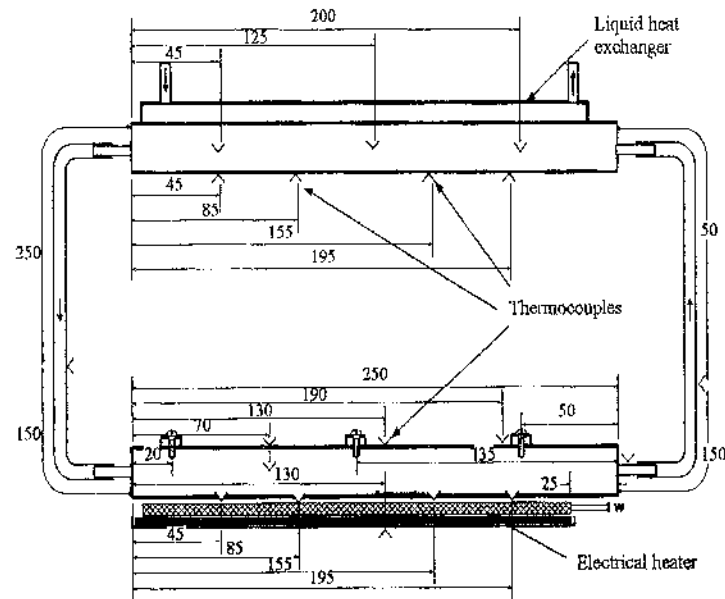


Fig. 8. Flat loop thermosyphon made from polymer composite (Polyamide reinforced by carbon nine filaments and nano diamond particles). Working fluid is R-600

Flat loop thermosyphon has rectangular capillary grooves as a capillary structure inside the evaporator and condenser (Fig. 9, *a, b*). Its frame (Fig. 9, *b*) is made from a polyamide composite with carbon nanofilaments and nanoparticles to increase its effective thermal conductivity [Bogdanovich et al. 2011]. The jacket of the polymer composite is formed around the core of carbon fibers to form a highly thermally conductive heat transfer device.

Its envelope is made of polyamide composite with nano carbon filaments and nano diamond particles to increase its effective thermal conductivity. The effective thermal conductivity of composite is equal to $11 \text{ W/m}^\circ\text{C}$. There are two flexible vapor and liquid lines made from pure

polyamide used to join the evaporator and condenser. The temperature distribution along the evaporator, transport zone and condenser of the thermosyphon is shown on Fig. 10.

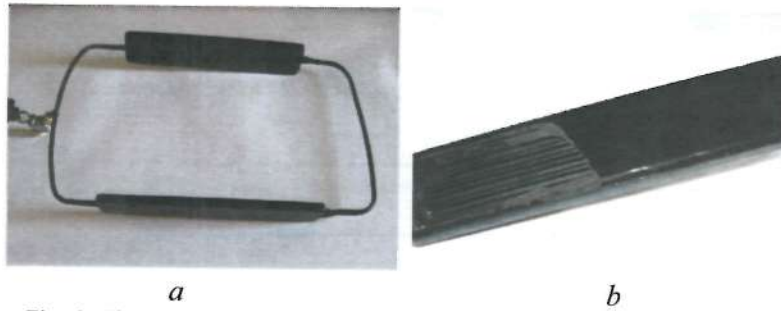


Fig. 9. Flat loop thermosyphon made from polymer composite-polyamide reinforced with carbon nanofilaments and nanoparticles (a) and flat evaporator (cross-sectional view) with rectangular minichannels (b)

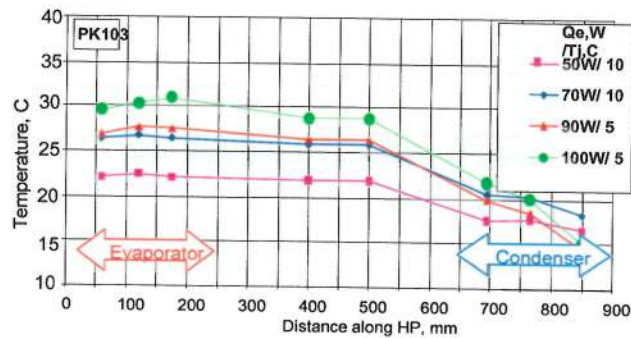


Fig. 10. Temperature distribution along the evaporator, transport zone and condenser of the thermosyphon as the function of heat input

5. Nanocoatings in heat pipes and thermosyphons for heat transfer enhancement. Nanocoatings (a porous layer of nanoparticles) of thermally loaded heat transfer surfaces substantially alter the surface morphology, reduce the contact angle, enlarge the heat transfer surface, and promote the formation of thin films of the evaporating fluid inside the porous structures possessing open porosity – nano-, micro-, meso-, and macropores.

Nanocoating on longitudinal minigrooves of a grooved aluminum heat pipe and sectional view of the heat pipe with longitudinal minigrooves inside are shown on Fig. 11, 12 [7].

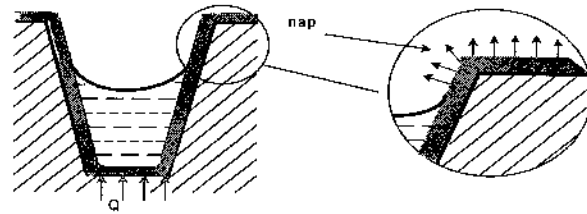


Fig. 11. Heat pipe evaporator with micro/nano porous coating of the wall

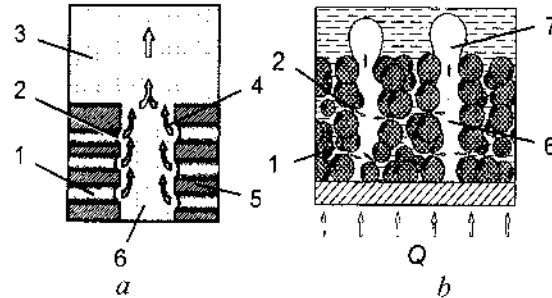


Fig. 12. Cross view of mini grooves with porous micro/nano coating: *a* – top of the groove with porous coating, *b* – bottom of the groove with porous coating, 1 – micropore; 2 – surface of meniscus evaporation; 3 – vapor volume; 4 – direction of vapor motion; 5 – solid part of the wick; 6 – macropore; 7 – vapor bubble

Menisci of evaporation in minipores are typical for high heat flows, when the menisci in macropores recede and become open for the vapor flow. For such a case, many nucleation sites (micro menisci develop on the interface between macro- and microspores) are becoming the centers of vapor generation inside the macropores. Following experimental data, the upper part of grooves has more intense heat transfer compared to the bottom part (Vasiliev et al. [4]).

It is interesting to compare Vapor dynamic thermosyphon (VDT) and conventional thermosyphon having the same shape and diameter (Fig. 13). The first principal distinction of VDT from conventional thermosyphons of the same diameter is related with its horizontally oriented annular condenser and the two phase flow of the working fluid inside it. The second principal distinction consists in the fact that the vapor flow and two-phase flow are separated spatially (tube in tube heat exchanger). This makes it possible to avoid a negative hydrodynamic interaction between the opposite flows of the vapor and same form and size (Fig. 7).

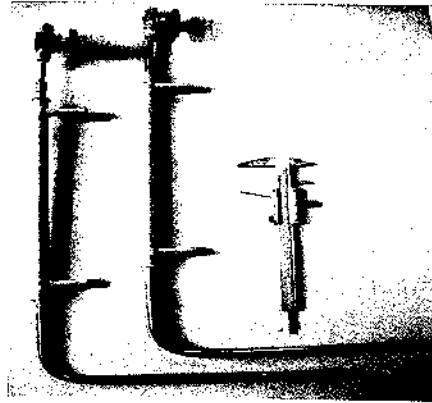


Fig. 13. VDT with horizontal evaporator and vertical condenser (left) and traditional thermosyphon with horizontal evaporator and vertical condenser (right)

Both thermosyphons are made from copper tube with the same diameter and length. The working fluid is R600. The VDT is less sensitive to the angle of its inclination to horizon to compare with conventional thermosyphon. VDT has low thermal resistance $R = 0,22 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$. The conventional thermosyphon has its thermal resistance $R = 0,25\text{--}0,3 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$ for the near horizontal position of the evaporator, and $R > 0,5 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$ for its negative inclination to horizon. The heat flow $Q = 100 \text{ W}$ transferred by VDT is near 1,7 time more to compare with conventional thermosyphon $Q=60 \text{ W}$ at the same mean temperature of the condenser.

6. Conclusions. Recent advances in nanotechnology have allowed development of a new nano fluids, nano coatings and nano polymer composites intensifying heat transfer processes and reducing energy losses in original designs of heat pipes and thermosyphons. Nano fluids and nano coating may be recommended in solar thermal applications due to very effective volumetric absorption and good radiative properties. Application of photo thermal microscopy allows visualizing individual bubbles generation in transparent mini-evaporator. Visualization of the hydrodynamic and heat transfer of two-phase flow in horizontal annular mini-channel allows analyzing the efficiency of porous coating influence on hydrodynamic and heat transfer in mini-channels and HP evaporators. Nano fluids may be recommended in solar thermal applications due to very effective volumetric absorption and good solar radiation properties.

References

1. Kakaç, S. Numerical analysis of convective heat transfer with temperature dependant thermal conductivity of nanofluids and thermal dispersion / S. Kakaç // Proceedings of CONV-14. Intern. Symp. on Convective Heat and Mass Transfer / Ed. by M. Rebay, Turkey, June 8–13, 2014.
2. Cabral, F. P. Theoretical modeling of heat transfer flow boiling of nanofluids inside horizontal micro-scale channels / F. P. Cabral, G. Ribatski // Proceed. of (ENCIT 2010) 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Uberlandia, MG, Brazil, December 05–10, 2010.
3. Lapotko, D. Laser-induced micro-bubbles in cells / D. Lapotko, E. Lukianova // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2005. – Vol. 48, No. 1. – P. 227–234.
4. Two-phase heat transfer enhancement in micro channels and heat pipe evaporators with nano porous structures / L. Vasiliev, D. Lapotko, E. Lukianova [et al.] // Proceedings of 14th Intern. Heat Pipes Conf. (14th IHPC), Florianopolis, Brazil, April 22–27, 2007.
5. Bogdanovich, S. P. Heat-conductive polymerous material on basis of thermoelastolayers / S. P. Bogdanovich, L. P. Grakovich, L. L. Vasiliev // Intern. Conf. “Polymeric composite materials and tribology” (Polycomtrib-2011), Gomel, Belarus, 2011.
6. Wang, R. Z. Adsorption refrigeration – an efficient way to make good use of waste heat and solar energy / R. Z. Wang, R. G. Oliveira // Progress in Energy and Combustion Science. – 2006. – Vol. 32. – P. 424–458.
7. Naser, A. A review on nanofluids: fabrication, stability, and thermophysical properties / A. Naser, Joao A. Teixeira, A. Addali // J. of Nanomaterials, March 2018, DOI: 10.1155/2018/6978130.

**НАНОМАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ
СТРУКТУРЫ В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ.
ТЕНДЕНЦИИ И РЕШЕНИЯ**

**О. Г. Пенязьков, С. А. Чижик, С. А. Филатов,
М. Н. Долгих, Е. В. Батырев, Г. С. Кучинский, О. С. Филатова,
Н. А. Гавриленко**

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

Использование систем послойного синтеза с применением наноразмерных аддитивов, полимерных, металлических и керамических порошков позволяет изготавливать функционально законченные изделия, модели и технологическую оснастку с заданной пористостью, решетчатые структуры, изделия с внутренней системой охлаждения или с градиентом свойств.

Современные технологии аддитивного производства сформировались на основе развития средств автоматизации инженерных расчётов (CAE – computer-aided engineering), анализа и динамического моделирования физических процессов, позволяющих осуществить проверку и оптимизацию изделий, в том числе с использованием компьютерных технологий в проектировании CAD (computer-aided design) и систем автоматизированного производства CAM (Computer-aided manufacturing).

Развитие технологии формирования трёхмерных объектов по компьютерным моделям путём последовательного (послойного) добавления материала или изменения фазового состояния вещества в заданной области пространства обеспечило возможность одностадийного высокоточного производства деталей и изделий как в макромасштабе с использованием наноразмерных аддитивов, так и в микромасштабе – при использовании в качестве рабочих инструментов специализированных атомно-силовых микроскопов и систем наностерелитографии.

Современные технологии аддитивного производства обеспечивают возможность перехода от массового производства к производству по индивидуальным заказам, когда все стадии реализации проекта на-

ходятся в единой CAE-CAD-CAM технологической среде, обеспечивающей как соответствие изделия проектной документации (цифровой модели), так и возможность быстрой модификации изделия. При этом использование наноразмерных материалов в аддитивном производстве обеспечивает возможность создания материалов с новыми свойствами, а сами процессы аддитивного производства могут быть реализованы в жидкой фазе (полимеры, фотополимеры с добавками функциональных наноматериалов) в стереолитографии, послойной наплавке, струйной печати, в порошкообразном состоянии (полимеры, керамика, металл), в селективном лазерном спекании, селективной лазерной плавке, в прямом лазерном спекании металлов, электронно-лучевой плавке, прямом нанесении металлов, точном лазерном формовании, в твердой фазе при послойном изготовлении объектов из листового материала или при произвольном экструзионном формовании (рис. 1).

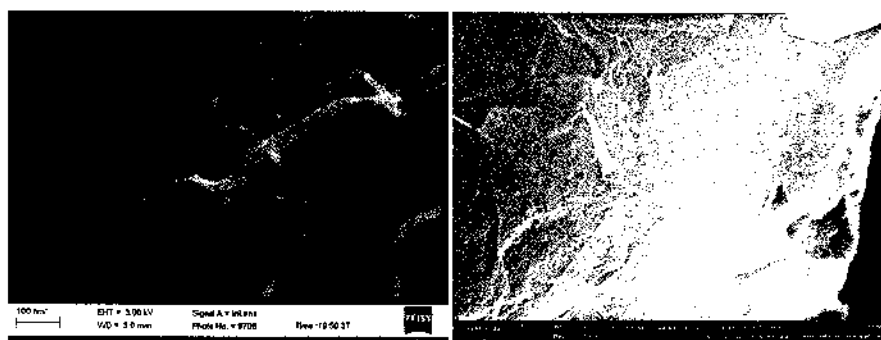


Рис. 1. Углеродные нанотрубки и окисленный графен, используемые для модификации полимерных волокон ABS и PLA при 3D печати по FDM технологии

К числу наиболее перспективных аддитивных технологий, используемых для создания микро- и наноразмерных объектов, относится техника стереолитографии (STL – stereolithography), отверждение на твёрдом основании (SGC – Solid Ground Curing), распыление термопластов (BPM – Ballistic Particle Manufacturing), лазерное спекание порошков (SLS – Selective Laser Sintering). В частности, использование технологии 3SP™ для создания трехмерных объектов методом управляемой фотополимеризации обеспечивает точность формирования изделий до 5–10 мкм.

Использование систем послойного лазерного спекания наноразмерных металлических и керамических порошков позволяет изготавливать модели и оснастку из керамических (электрокорунд, муллит, оксид циркония) и металлических (нержавеющие стали, инструментальные стали, сплавы цветных металлов, жаропрочные сплавы) порошков методом твердофазного синтеза. При этом обеспечивается возможность создания изделий, которые невозможно изготовить традиционными промышленными способами: изделий с заданной пористостью, решетчатых структур, изделий с внутренней системой охлаждения или с градиентом свойств (рис. 2, 3).

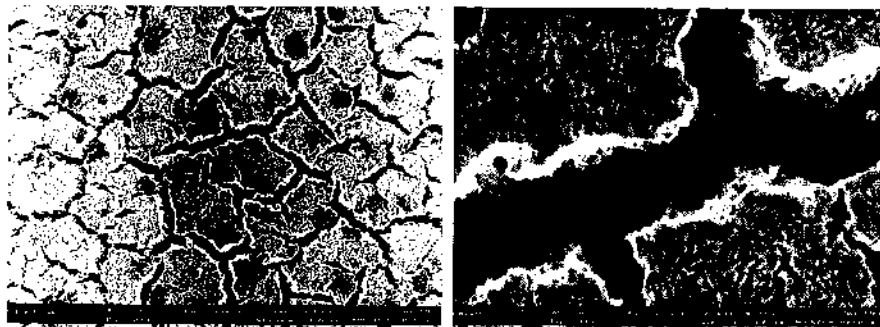


Рис. 2. Поверхность экспериментального теплоотвода из наночастиц меди

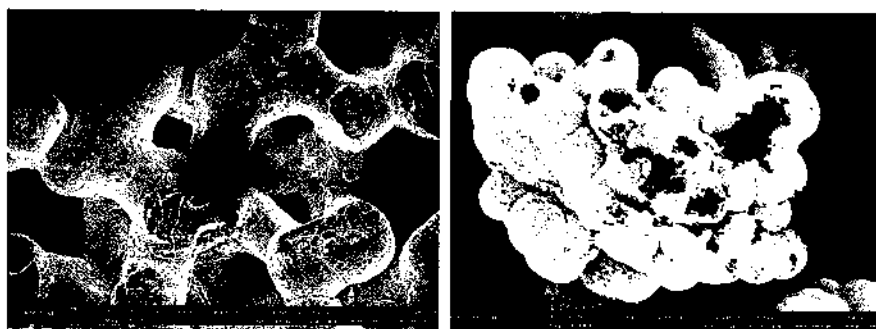


Рис. 3. Решетчатая структура, сформированная для увеличения эффективной поверхности катализатора

Традиционные CVD технологии остаются одними из наиболее экономически приемлемых методов аддитивного производства и ин-

женерии поверхностей при массовом производстве изделий (рис. 4), также как и технология модификации поверхности с помощью специализированных атомно-силовых микроскопов, зонд которых может быть использован для локальной модификации поверхности, так называемой атомно-силовой литографии.

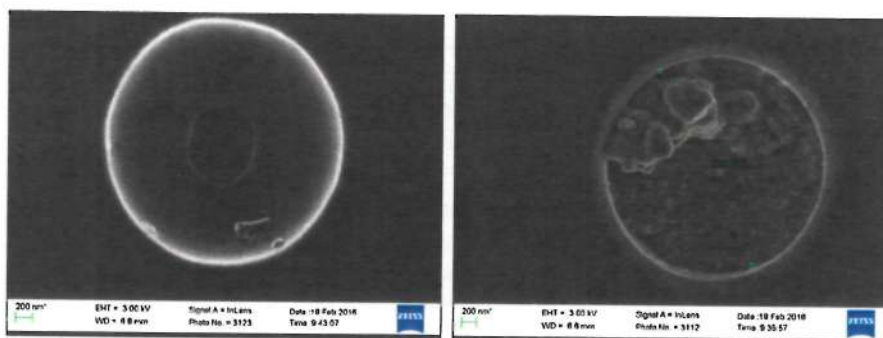


Рис. 4. Отверстие в кремниевой пластине до и после заполнения полости углеродным материалом с использованием CVD технологии

Еще одним перспективным направлением развития аддитивных технологий в микроэлектронике является использование суспензий наночастиц в полимерных растворах и техники струйной печати с ультрафиолетовым отверждением, что позволяет создавать изделия с большой площадью поверхности.

Анализ современного создания методов инженерии поверхности и аддитивного производства в микроэлектронике позволяет утверждать, что внедрение технологий аддитивного производства в микроэлектронной промышленности требует комплексного подхода, включающего вопросы подготовки специалистов, создания интегрированной среды проектирования и подготовки производства, развития систем автоматизированного проектирования на наноуровне. Создание специализированных технологических центров является одним из вероятных решений возникающих технологических задач.

В Республике Беларусь начаты работы по освоению аддитивных технологий, созданию новых материалов и техники для аддитивного производства, определены задачи по проведению исследований в области мехатроники и точной механики.

МЕТОДЫ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ

С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова, Г. С. Кучинский,
Е. В. Батырев, Н. А. Гавриленко, Г. С. Ахремкова, Е. И. Юринок

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

Междисциплинарный характер современных нанотехнологий во многом определяет единство подходов при создании метрологического обеспечения единства измерений характеристик наноразмерных систем и объектов. В результате проведенных исследований были разработаны технические требования к методикам исследований пространственных характеристик наноматериалов и наноструктур, разработаны методики измерений теплофизических характеристик наноматериалов и наноструктур, проведены лабораторные испытания и метрологическая экспертиза методик.

Развитие нанотехнологии в научном, техническом и прикладном плане предопределяет необходимость системного подхода как в организации научных исследований в данной области, так и во внедрении их результатов в промышленности. При этом в область нанотехнологий включаются не только объекты и управление процессами в масштабе до 100 нм, но и объекты размером менее 100 нм только в одном или более измерениях, когда размерный эффект приводит к возможности новых применений, а также использование свойств объектов и материалов в нанометровом диапазоне, которые отличаются от свойств свободных атомов или молекул и от объемных свойств состоящего из них вещества. Основные задачи этого научного направления включают разработку методов и средств обеспечения единства, достоверности и прослеживаемости измерений геометрических, механических, оптических, электрических, магнитных, физико-химических и других параметров наноструктурированных объектов и материалов и свойств наноструктурированных объектов. Решаемые задачи включают разработку стандартизованных методик измерений, поверки, калибровки и испытаний средств измерений физико-химических параметров и

свойств наноструктурированных объектов и материалов, исследование механизмов взаимодействия первичных преобразователей измерительной информации с наноструктурированными объектами и материалами. В связи с растущими потребностями общества в современных технологиях инженерии наноразмерных систем необходима разработка количественных методов зондового анализа физико-химических и медико-биологических свойств биоматериалов и изделий из них, включая разработку метрологического обеспечения производства специальных биосовместимых наноматериалов для клинической и медицинской диагностики, новых методов и методик диагностики полупроводниковых, магнитных и углеродных наноструктур [1–3].

Развитие методов аттестации и сертификации наноматериалов с использованием зондовых методов сканирующей электронной, атомно-силовой и ближнепольной микроскопии невозможно без модернизации и совершенствования существующих эталонных средств измерений путем значительного повышения точности характеристик воспроизведения и передачи единиц величин, используемых в области нанотехнологий, и создания новых эталонных измерительно-технологических комплексов, необходимых для обеспечения единства измерений в области нанотехнологий, что требует разработки методов создания и аттестации стандартных образцов веществ и наноматериалов, а также эталонных мер и тест-объектов для калибровки средств измерений.

Организация комплексных работ по обеспечению единства измерений включает разработку комплекса нормативно-технических документов и их гармонизацию с международными требованиями, и необходимость активного участия в международных сличениях эталонов в сфере нанотехнологий и наноматериалов, а также обеспечение международного признания измерительных и калибровочных возможностей национальной системы измерений.

В современной исследовательской практике при проведении исследований методами сканирующей электронной, атомно-силовой и ближнепольной микроскопии измерения проводятся на пределе разрешающей способности измерительной техники, что увеличивает вероятность ошибки, особенно связанной с человеческим фактором. В связи с этим одной из первоочередных задач становится стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий. Во многом это определяет необходимость создания аттестованных и стандартизованных методик измерений, калибровки

и поверки средств измерений, применяемых в нанотехнологиях, и необходимость создания инфраструктуры обеспечения безопасности, которая должна предусматривать использование как систем добровольной сертификации, так и обязательное подтверждение соответствия. В то же время большинство методов исследований нанообъектов – растровая электронная, сканирующая зондовая микроскопия, оптическая конфокальная и флуоресцентная микроскопия, микроэлементный анализ и рентгеновская спектрометрия – требуют калибровки средств измерений по стандартным образцам состава, структуры, свойств с известными геометрическими характеристиками. При проведении работ использовалось уникальное научное оборудование Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, в том числе растровый электронный микроскоп SUPRA55 (Carl Zeiss), атомно-силовые микроскопы и измерительные комплексы на их основе (рис. 1).

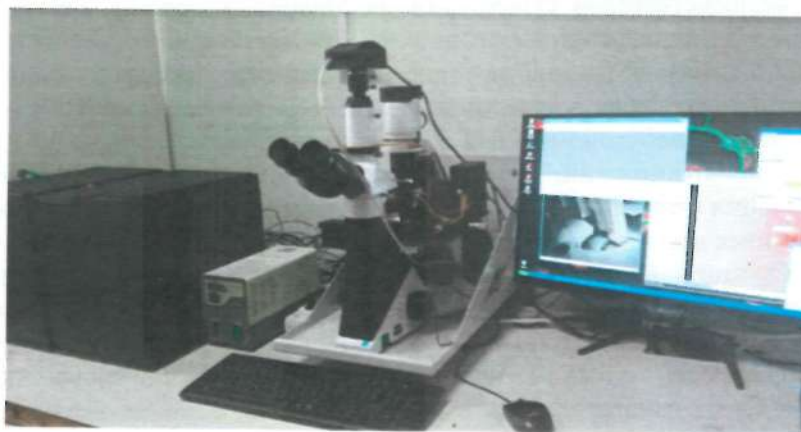


Рис. 1. Программно-аппаратный комплекс зондовой микроскопии, совмещенный с флуоресцентным микроскопом высокого разрешения, разработанный в ИТМО

В результате проведенных исследований были разработаны технические требования к методикам исследований пространственных характеристик наноматериалов и наноструктур, методики измерений их теплофизических характеристик, проведены лабораторные испытания и метрологическая экспертиза методик.

Методики для электронного растрового микроскопа Supra55 распространяются на наноматериалы и нанокompозиты, включающие

наночастицы, наноразмерные тонкие пленки, и устанавливают метод определения линейных размеров наноматериалов и наноструктур с помощью растрового электронного микроскопа SUPRA 55 при работе с STEM, InLense и SE (BSE) детекторами. Для выполнения работ по элементному анализу были разработаны методики определения фазового состава углеродных наноматериалов и наноструктур, проведены лабораторные испытания методик и их метрологическая экспертиза.

В области обеспечения измерений по исследованию наноструктурированных материалов разработана методика выполнения измерений по определению фазового состава углеродных наноматериалов и наноструктур по размерам пор 0,35–150 нм методом Хорвата–Кавазое и методика выполнения измерений по определению фазового состава углеродных наноматериалов и наноструктур по размерам пор 0,2–10 нм методом Дубинина–Астахова (рис. 2, 3).

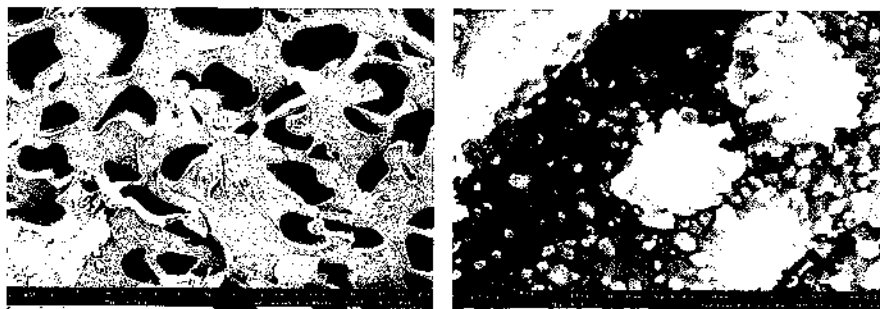


Рис. 2. Углеродные мезопористые наноструктуры, разработанные и синтезированные для систем накопления энергии и хранения метана

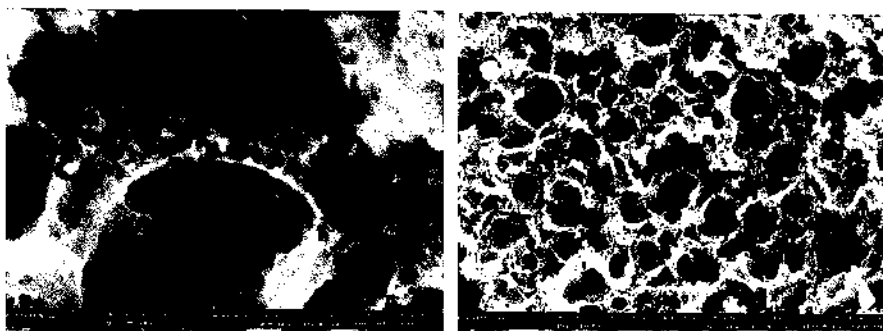


Рис. 3. Структура углеродного ксерогеля с мезопорами $S_{\text{ВЕТ}} = 800\text{--}900 \text{ м}^2/\text{г}$, разработанная для систем хранения метана

Разработанные экспериментальные методики выполнения измерений и предложенные теоретические основы принципов измерения параметров объектов на наноуровне с использованием сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии подтвердили их адекватность современным требованиям наноиндустрии. Необходимо создание гармонизированной системы стандартных образцов состава, структуры и свойств наноразмерных материалов, развитие фундаментальных исследований механизмов взаимодействия зондов измерительных систем с объектом измерения, разработка новых алгоритмов измерений и соответствующего математического обеспечения, учитывающего влияние взаимодействия рабочего средства измерений с измеряемым объектом. Разработанные в последние годы методики выполнения измерений прошли валидацию в БелГИМ и могут быть использованы в исследовательской практике.

Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. – 568 с.
2. Уайтхауз. Метрология поверхностей. Принципы, промышленные приборы, методы. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2009. – 472 с.
3. Тодуа П. А. Метрология в нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1–2.

СОДЕРЖАНИЕ

Лабунов В. А., Прищепа Л. С., Любецкий Н. В., Карлович В. А., Родионова В. Н., Комиссаров И. В., Волюнец Г. И., Танана О. В. Экспериментальные образцы датчиков и устройств поглощения электромагнитной энергии в СВЧ диапазоне на основе массивов МФУНТ.....	3
Низовцев А. П., Килин С. Я., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Пушкарчук В. А., Железко Ф. Новые парамагнитные центры окраски SiV, GeV и SnV в алмазе для квантовых технологий: характеристика методами квантовой химии.....	11
Насакина Е. О., Конушкин С. В., Баскакова М. И., Сергиенко К. В., Севостьянов М. А., Колмаков А. Г., Витязь П. А., Чижик С. А., Хейфец М. Л. Структура тонкой проволоки сплава памяти формы Ti-Nb-Ta-Zr.....	15
Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П. Квантово-химическое моделирование фуллереновых производных метотрексата и 5-аминолевулиновой кислоты в качестве агентов терапии онкологических заболеваний.....	20
Пасовец В. Н., Ковтун В. А., Плескачевский Ю. М. Исследование электрических свойств композиционных материалов на основе порошковых систем медь–углеродные нанотрубки.....	24
Ксенофонтов М. А., Комаров Ф. Ф., Островская Л. Е., Васильева В. С. Эластомерный полиуретан с углеродными нанотрубками.....	30
Поболь И. Л. Формирование пористой структуры оксидных покрытий на сплавах алюминия высоковольтным электрохимическим оксидированием.....	36

Юко Д. И., Шуба М. В., Максименко С. А. Зависимость микроволновых параметров от плотности для трехмерной сети из одностенных углеродных нанотрубок.....	43
Хейфец М. Л., Семененко Д. В., Бородавко В. И., Пынькин А. М., Грецкий Н. Л., Антончик К. А. Структура и компоновка технологического комплекса послойного синтеза изделий из композиционных материалов.....	48
Кисель В. Э., Руденков А. С., Кулешов Н. В. Пассивные затворы для твердотельных лазеров на основе наноструктур...	54
Горбачев А. А., Шейпак Т. М., Третинников О. Н. Синтез плазмонных наночастиц серебра, необратимо иммобилизованных на гибких полимерных подложках.....	61
Федотов А. К., Баев В., Федотова Ю. А., Чвек М. Электро-транспорт в однослойном графене.....	67
Куис Д. В., Окатова Г. П., Свидуневич Н. А., Урбанович В. С., Седов А. И. Структурообразование в условиях высоких давлений и температур композита на основе наноуглерода с добавкой железа, легированного аморфным бором.....	73
Почтенный А. Е., Лугин В. Г., Мисевич А. В., Волобуев В. С., Шиканов С. С. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость наноструктурированных пленок оксида индия...	81
Почтенный А. Е., Долгий В. К., Мисевич А. В. Проводимость наноструктурированных пленок безметалльного фталоцианина в присутствии адсорбированного кислорода.....	87
Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Дикусар Е. А., Солдатов А. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Шпилевский Э. М. Квантово-химическое моделирование противоопухолевых конъюгатов цисплатина и наноуглеродных структур.....	93
Ронищенко Б. В., Абакшонок А. В., Терехов С. Н., Панарин А. Ю. Модификация графеном плазмонных наноструктур для повышения стабильности сигнала ГКР.....	98
Кушнер Л. К., Кузьмар И. И., Хмыль А. А., Дежкунов Н. В. Электроосаждение наноконпозиционных никелевых покрытий при воздействии интенсифицирующих факторов.....	104

Лозовенко А. А., Позняк А. А., Плиговка А. Н., Горох Г. Г. Влияние электрических режимов электроосаждения антимолибдатов в пористые матрицы АОА на состав и микроструктуру образуемых нанопроводов.....	111
Макарова О. Д., Сыскова М. Г. Влияние наноуглеродной модификации на свойства полимерной композиции.....	119
Наркевич И. И., Фарафонтон Е. В., Липай Н. А. Численно-аналитический расчет равновесных характеристик наночастиц в рамках двухуровневого молекулярно-статистического метода.....	124
Филатов С. А., Ахремкова Г. С., Филатова О. С., Кучинский Г. С., Батырев Е. В., Долгих М. Н., Савчина-Имбро Н. И., Чехольский А. С. Синтез углеродных материалов из отработанных катионитов.....	131
Филиппович Л. Н., Игнатович Ж. В., Новик Х. А., Шахаб С. Н., Иванова Н. А. Тепло- и электропроводность окрашенных поливинилспиртовых пленок, содержащих наночастицы диоксида церия, никеля и композит магнетит/диоксид церия...	137
Щербин Д. Г., Брышевская М. Дендримеры в биологии и медицине.....	143
Плиговка А. Н., Захлебаева А. И., Лозовенко А. А., Гайдукевич Ю. В., Горох Г. Г. Электрофизические свойства столбиково-матричных наноструктур, сформированных анодированием двухслойных систем Al/Nb.....	145
Коробко Е. В., Паньков В. В., Котиков Д. А., Новикова З. А., Новик Е. С. Нанодисперсные наполнители на основе оксида железа для комплексной дисперсной фазы магнитоуправляемых гидравлических жидкостей.....	156
Колпациков В. Л., Шнин А. И. Моделирование процесса осаждения в проточном реакторе синтеза наноструктурированных углеродных материалов.....	162
Галковский Т. В., Жилинский В. В., Жарский И. М., Захлебаева А. И., Горох Г. Г. Формирование хемочувствительных оксидных покрытий на сложнопрофилированных матрицах анодного оксида алюминия.....	171

Жорник В. И., Ивахник В. П., Ивахник А. В., Запольский А. В. Особенности структуры и свойств комплексной сульфидат кальциевой смазки.....	176
Коробко Е. В., Журавский Н. А., Новикова З. А., Новик Е. С. Влияние бидисперсного комплексного наполнителя с наноразмерными добавками на текучесть магнитореологических материалов.....	182
Галковский Т. В., Богомазова Н. В., Мурашкевич А. Н., Захлебаева А. И., Горюх Г. Г. Ионное наслаивание наноразмерных пленочных структур на основе сульфидов самария.....	189
Дынич Р. А., Замковец А. Д., Понявина А. Н., Шпилевский Э. М. Влияние поглощения в углеродсодержащей матрице на плазмонный резонанс наноструктур золота.....	195
Дубкова В. И. Элементосодержащие углеродные волокна – высокоэффективный наномодификатор полимерных композиций.....	201
Парфимович И. Д., Комаров Ф. Ф., Мильчанин О. В., Ткачев А. Г., Мележик А. В., Меметов Н. Р. Наноструктурированные полимерные матрицы с углеродными ферритными наноматериалами для систем защиты от СВЧ излучений.....	208
Грода Я. Г., Вихренко В. С. Равновесные свойства решеточного флюида с конкурирующими взаимодействиями на квадратной решетке в рамках квазихимического приближения.....	214
Моховиков М. А., Комаров Ф. Ф., Власукова Л. А., Пархоменко И. Н., Мильчанин О. В., Мудрый А. В., Žuk J., Скуратов В. А., Janse van Vuuren A., Neethling J. N. Структурные и оптические свойства нанокompозита SiO ₂ <Zn>/Si после отжига в окисляющей среде.....	220
Судник Л. В., Ткачук В. С., Абашин М. И., Галиновский А. Л., Хафизов М. В. Применение наноструктур в защитных композиционных материалах.....	226
Урбанович В. С., Маликина Т. Д., Лавыш Е. О., Григорьев С. В., Волосатиков В. И., Нисс В. С., Jaworska L., Cygan S., Матюшевский С. И. Получение и физико-механические свойства нового сверхтвердого нанокompозита «Беланит».....	230

Поклонский Н. А., Раткевич С. В., Вырко С. А., Власов А. Т. Квантово-химическая модель получения из молекул воды электрически нейтральных гидроксильных групп на искривленном графене.....	236
Revutska L. O., Meshalkin A., Popovych M. V., Shportko K. V., Stronski A. V., Achimova E., Korchovyi A., Paiuk O. P., Gudymenko A. Y., Gubanova A. O. Properties and applications of Ag-As-S chalcogenide glasses.....	242
Makogon Yu. M., Sidorenko S. I., Shkarban R. A. Production of nanosize films on the base of scutterudite CoSb_3 for thermoelectric devices.....	248
Korostil A. M., Krupa M. M. Magnetic dynamics in spin hall nanostructures.....	255
Tamashevski A. V., Harmaza Y. M., Viter R., Jevdokimovs D., Erts D., Slobozhanina E. I. Bioanalytical system for human leukemic B-cells detection with photoluminescent ZnO nanorods.....	261
Podolskii N. E., Semenov K. N., Charykov N. A. Physico-chemical properties of $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24}$ water solutions: density, viscosity and activity coefficients.....	267
Dmitrieva V. Trifluoromethylation of fullerenes in reactions with alkali metal difluorobromoacetates.....	274
Majidi R. and Bayat H. Effect of BN nanodots on the electronic properties of α -graphyne: a density functional theory study.....	276
Baranova M. P., Grishina I. I. The structural-rheological and thermophysical characteristics of dispersed-colloidal fuel systems.....	280
Ianoul A., Bushell M., Prezgot D. Thermoplasmonic properties of supported silver nanocrystals.....	286
Bogdanov V. P. Perfluoroalkylfullerene anions: pathway to new fluorescent materials.....	291
Vasiliev Leonard L. Heat pipes with nanocomposites for renewable sources of energy application.....	293

Пенязьков О. Г., Чижик С. А., Филатов С. А., Долгих М. Н., Батырев Е. В., Кучинский Г. С., Филатова О. С., Гавриленко Н. А. Наноматериалы и композиционные структуры в аддитивном производстве. Тенденции и решения.....	304
Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Кучинский Г. С., Батырев Е. В., Гавриленко Н. А., Ахремкова Г. С., Юринок Е. И. Методы зондовой микроскопии в исследованиях наноразмерных материалов и композитов.....	308

Научное издание

**НАНОСТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Компьютерная верстка Н. В. Гринчук

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

Подписано в печать 17.08.2018.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 18,54. Уч.-изд. л. 16,15.
Тираж 170 экз. Заказ 20.

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

