ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



Минск 2024

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

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Минск 2024

УДК 531.4:621.3

В сборнике представлены результаты исследований ведущих ученых Беларуси, России, Казахстана, Узбекистана в области физики наноструктур, отражающие современные перспективные направления развития тенленшии И материаловедения. Издание предназначено научных для сотрудников, аспирантов, студентов и специалистов.

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

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

ISBN 978-985-7138-28-9

© Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2024

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Т. Ф. Амиров

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Россия

В ходе изучения побочных продуктов реакции, полученных в результате экспериментального исследования процесса пиролиза углеводородов в конденсированных средах, были обнаружены скопления углеродных наночастиц размером ≈ 54,2 нм, а также углеродные частицы в виде чешуек размерами от 100 нм до нескольких микрометров. С помощью рассматриваемого способа совместно с получением углеродного материала достигнут выход реакции по водороду 71,8%. Данный факт позволяет утверждать о перспективах дальнейшего исследования предложенного метода получения водорода и углерода, а также перспективах использования продуктов реакции в промышленности.

Сегодня в мире активно изучаются и разрабатываются способы получения и применения различных углеродных наноматериалов. Это объясняется их уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Углеродные наночешуйки, нанотрубки и нановолокна, отличаются между собой показателями удельной поверхности, удельным сопротивлением и химическим составом [1].

Известны различные методы синтеза углеродных наноструктур [2–4]. В настоящей работе исследуется способ получения углерода и водорода путем пиролиза углеводородов в конденсированной среде без эмиссии оксидов углерода. Предлагаемый метод позволяет получать углеродные наночастицы размером 54,2 ± 12,1 нм, углеродные частицы в виде чешуек размерами от 100 нм до нескольких микронов, а также экологически приемлемый водород. Экспериментальное исследование процесса пиролиза метана проводили в жидком олове при высоте расплава 30 см, температуре 1000 К, давлении 5 атм и расходе подаваемого сырья 3 л/ч. В ходе исследования продуктов реакции с помощью сканирующей электронной микроскопии наблюдались частицы аморфного углерода, на поверхности которых находились макрочастицы двух видов: сажи и наночастиц. Анализ образцов углерода, проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, позволил обнаружить частицы в виде тонких чешуек, также наблюдалось некоторое количество наноразмерных частиц (10-20 нм) на поверхности крупных частип.

Вместе с полученными в ходе процесса пиролиза метана углеродными наночастицами, была получена метановодородная смесь газов с выходом водорода 71,8%. Перспективой дальнейшей работы является оценка возможности масштабирования технологии. Также планируется исследование данного способа для переработки попутного нефтяного газа с целью получения углеродных наноматериалов для дальнейшего их применения в различных производствах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2024-0014) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Литература

1. Мищенко С. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М. : Машиностроение. – 2008. – 315 с. 2. Способ получения гранул, имеющих структуру коллоидных кристаллов, из микро- или нанопорошка: пат. 10559 Респ. Беларусь, МПК В 82В 3/00, В 01Ј 2/00 / В. П. Новиков; заявитель Государственное научное учреждение «Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси». – № 20050796, заявл. 04.08.05, опубл. 30.04.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 8. – С. 12.

3. Способ получения углеродных наноструктур: пат. 11283 Респ. Беларусь, МПК (2006) В 82В 3/00, С 01В 31/00, В/ 01Ј 19/08, Н 05Н 1/24 / А. А. Галиновский, А. В. Горбунов, А. Ф. Бублиевский, С. А. Жданок, В. А. Коваль, Д. С. Скоморохов; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20070247, заявл. 06.03.07, опубл. 30.10.08// Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 3. – С. 15.

4. Способ получения наноалмазов в полимерподобной углеводородной матрице: пат. 2302369 Российской Федерации, МПК 8 В 82В 3/00 / Р. К. Яфаров, В. В. Муллин, В. К. Семенов; заявитель Р. К. Яфаров, В. В. Муллин, В. К. Семенов. – № 2005124867/28; заявл. 04.08.05; опубл. 30.04.07 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2008. – № 4. – С. 25.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОРА И ФУЛЛЕРЕНА С₆₀ Для получения в–с материалов С высоким упругим восстановлением

Р. Х. Баграмов

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, г. Москва, Россия bagramov@hppi.troitsk.ru

Введение. Высокие давления позволяют получать большой спектр углеродных материалов, включая алмазы, фуллериты, композиты, свойства которых делают их высоко востребованными. Большой интерес представляют также материалы системы бор–углерод. Кристаллические карбиды бора обладают высокой твердостью, стойкостью к высоким температурам и химической стойкостью, а потому находят широкое применение. Аморфные материалы системы бор–углерод столь же широкого применения пока не нашли.

При обработке высокими давлениями и температурами фуллерены образуют структуры, называемые фуллеритами, с чрезвычайно высокими механическими свойствами [1]. Наряду с высокой твердостью они могут обладать и высокой упругостью [2], т. е. способностью восстанавливать форму после снятия нагрузки.

В настоящей работе показано, что с использованием фуллеренов в системе бор-углерод также возможно получать материалы с высокой упругостью, что необходимо для работы в условиях переменных нагрузок и интенсивных деформаций.

Методы исследования. Исходные: аморфный бор (ТУ 6-02-1333-80) размером частиц до 2 мкм и фуллерен С₆₀

(99.98%) («Фуллерен-центр», Нижний Новгород) смешивались в атомном соотношении $n_{\rm B}$: $n_{\rm C}$ = 1 : 2. Полученную смесь обозначили (B+2C).

Для термобарической обработки использовали оснастку высокого давления «тороид» [3].

Структурные исследования проводились методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA, СиК-излучение). Для измерения упругих модулей использовался ультразвуковой метод, реализованный на приборе УДЛ-2М (компании «ОК ВИНФИН», Россия) и широкопоакустическом микроскопе (ИБХФ WFAM лосном им. Н. М. Эммануэля РАН, Россия) [4]. Для измерений твердости и упругих модулей использовался сканирующий нанотвердомер «НаноСкан 4Д» [5] и метод инструментального индентирования индентором Берковича (ГОСТ Р 8.748-2011) (ИСО 14577-1:2002).

Результаты и обсуждение. Термобарическая обработка проводилась при 2,0 ГПа и 600÷1800 °С. Соответствующие дифрактограммы представлены на рис. 1. Видно, что разрушение кристаллической структуры фуллерена заканчивается при ~800 °С, при этом образуется аморфное углеродное вещество, имеющее широкий пик, примерно соответствующий линии 002 графита. С дальнейшим ростом температуры развиваются и другие пики графита. При ~1200 °С появляются пики карбида бора В₄С, которые возрастают с повышением температуры. При 1800 °С дифрактограмма содержит только признаки В₄С и графита.

В табл. 1 приведены результаты измерений плотности (методом взвешивания) в жидкости и механических свойств, измеренных ультразвуковым методом для образцов, полученных из (B+2C) при давлении 2,0 ГПа и температурах 600 \div 1800 °C. Видно, что при 800 °C резко увеличиваются модуль Юнга $E = 119\pm0.8$ ГПа и объемный модуль упругости $B = 84\pm0.8$ ГПа. Это, по-видимому, связанно с началом

7



Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных из смеси (B+2C) при 2,0 ГПа и различных температурах. Штрих-диаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487)

Таблица 1

Механические свойства образцов, полученных из смеси (B+2C) при 2,0 ГПа и различных температурах, измеренные ультразвуковым методом

<i>T</i> ,°C	<i>ρ</i> , г/см ³	В, ГПа	Е, ГПа	<i>G</i> , ГПа	σ
	(±0,01)	(±0,8)	$(\pm 0,8)$	(±0,4)	$(\pm 0,004)$
600	1,96	26	33,6	13,1	0,284
800	2,04	84	119	47,1	0,263
1000	2,14	75,3	108,4	43,0	0,261
1200	2,19	64,6	98,6	39,6	0,245
1400	2,26	67,5	102	30,6	0,248
1600	2,28	55,1	89,8	36,5	0,230
1800	2,31	32,8	57,3	23,7	0,209

 ρ – плотность; B – объемный модуль; E – модуль Юнга; G – модуль сдвига, σ – коэффициент Пуассона

взаимодействия атомов бора и углерода. При этом структура материала остается рентгеноаморфной (рис. 1). Затем с повышением температуры упругие модули уменьшаются и при температуре 1800 °C $E = 57,3 \pm 0,8$ ГПа и $B = 32,8 \pm 0,8$ ГПа. При этой температуре углеродная фаза наиболее упорядочена. Её можно назвать «графитовой» в соответствии с видом дифрактограммы (рис. 1).

Образец (B+2C), обработанный при 2,0 ГПа и 1000 °C, был исследован методом инструментального индентирования для десяти нагрузок до 1 Н включительно. Были получены значения для твердости $H = 14,9 \pm 1,3$ ГПа, модуля Юнга $E = 136 \pm 8$ ГПа, упругого восстановления $r = 73,8 \pm 2,3$.

Заключение. При обработке смеси аморфного бора и фуллерена С₆₀ ($n_{\rm B}$: $n_{\rm C}$ = 1 : 2.) давлением 2 ГПа аморфизация С₆₀ начинается при температурах до 600 °С. При относительно низкой температуре ~ 800 °C атомы бора и углерода взаимодействуют друг с другом и происходит резкий скачок свойств, хотя структура остается рентгеноаморфной. Модуль Юнга и объемный модуль возрастают до 2÷3 раз. Модуль Юнга образца, полученного при 2 ГПа и 1000 °С, составил $E = 136 \pm 8$ ГПа при измерении методом инструментального индентирования (индентор Берковича), и $E = 108.4 \pm 0.8 \Gamma \Pi a$ при измерении ультразвуковым методом. При этом твердость (Беркович, нагрузка до 1 Н) составила $H = 14.9 \pm 1.3$ ГПа, а упругое восстановление $r = 73,8 \pm 2,3$. Плотность – $\rho = 2,14 \text{ г/см}^3$. Выше температуры 1000 °С механические свойства снижаются, а структура упорядочивается, становится все менее аморфной. Таким образом показано, что аморфный характер В-С структуры обеспечивает максимальные механические свойства.

Автор признателен В. М. Прохорову, К. С. Кравчуку, Е. В. Гладких, Л. Ф. Соловьевой, В. В. Аксененкову за оказанную помощь.

Литература

1. Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite C_{60} tip / V. Blank [et al.] // J. Mater. Res. – 1997. – Vol. 12. – No 11. – P. 3109–3114.

2. Indentation behaviour of superelastic hard carbon / O. P. Chernogorova [et al.] // Philosophical Magazine. – 2016. – Vol. 96 (32–34). – P. 3451–3460.

3. Toroid type high-pressure device: history and prospects / L. G. Khvostantsev [et al.] // High Pressure Research. – 2004. – No 3 (24). – P. 371–383.

4. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal-nanocarbon composites / V. M. Prokhorov [et al.] // Ultrasonics. – 2008. – Vol. 48. – P. 578–582.

5. Исследование влияния различных источников на суммарную погрешность измерения твердости методом измерительного наноиндентирования / Г. С. Золотникова [и др.] // Измерительная техника. – 2013. – Т. 2. – С. 32–36.

БЫСТРАЯ ЗАРЯДКА ТЕПЛОВОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПАРАФИНА С ДОБАВКОЙ 0.3 ВЕС.% ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

С. А. Баскаков, Ю. В. Баскакова, Е. Н. Кабачков, Ю. М. Шульга

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия, yshulga@gmail.com

Сбор и хранение тепловой энергии в настоящее время представляется важной проблемой [1-5]. Среди материалов, которые предлагаются для решения этой задачи, особое занимают органические материалы с фазовым место переходом (РСМ) твердое тело-жидкость, которые могут накапливать и выделять большое количество энергии во время изотермического фазового перехода. Однако ЭТИ материалы имеют ряд существенных недостатков, в том низкую теплопроводность числе утечку И жидкости. Устранению утечки жидкости посвящено ряд работ [1-5].

В нашей работе мы не касаемся этой важной задачи. Нас в большей степени волновал вопрос быстрой зарядки тепловых аккумуляторов, который естественным образом связан с теплопроводностью рабочего материала и составляет всего 0.14–0.3 Вт·м⁻¹·K⁻¹ для такого типичного представителя органических РСМ как парафин.

Конкретных способов управления теплопроводностью органических материалов с фазовым переходом твердое тело-жидкость описано достаточно много. При этом общим для всех конкретных способов является то, что в материалы с фазовым переходом вводятся наполнители с высокой теплопроводностью. Очевидно, скрытая теплота композита уменьшается по сравнению с таковой для чистого РСМ. Отсюда следует, что концентрация добавки с высокой теплопроводностью должна быть невысокой. Распределение лобавки оказывает важное влияние также на теплопроводность композита. Равномерность распределения несвязанных частиц добавки может существенно нарушаться при фазовом циклировании, если удельная плотность добавки будет существенно отличаться от удельной плотности РСМ. В этом смысле углеродные материалы, особенно такие как оксид графена (ОГ), теплопроводность которого равна приблизительно 5000 Вт·м⁻¹·К⁻¹ [6], являются чрезвычайно перспективными.

В принципе, композиты РСМ с ОГ и восстановленным ОГ (ВОГ) уже описаны. Мы не будем различать ОГ и ВОГ, потому что в настоящее время нет согласованного критерия границы, когда ОГ переходит в раздел ВОГ. Будем считать, что ОГ это ВОГ с малой степенью восстановления. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что добавка ВОГ увеличивает теплопроводность композита. Это уже доказывать не надо. Однако остальные свойства композитов при всей кажущейся простоте системы и стандартных методах исследования не во всех деталях согласуются между собой даже случае В композита парафин/ВОГ.

Настоящая работа посвящена описанию композита парафин/ВОГ (0.3 мас.%) и изучению его свойств. Массовая доля ВОГ (0,3%) была выбрана как минимальная эффективная добавка. Для этого состава мы планируем показать, как можно быстро зарядить довольно большой аккумулятор (на 160 г парафина). Заметим, что в литературе мы не нашли публикаций, которые бы отражали подход, описываемый в настоящей работе.

12

Порошок парафина (200 г) помещали в стакан и нагревали в сушильном шкафу при 70 °С до полного расплавления парафина. В расплавленный парафин вводили порошок ВОГ в количестве 0,3 мас.% от массы парафина и перемешивали. Далее ВОГ диспергировали с помощью ультразвукового диспергатора МЭЛФИЗ МФ 93.1 при частоте 22 кГц и мощности 600 Вт в течение 10 мин. В процессе УЗ-облучения смесь разогревалась, что поддерживало парафин в расплавленном состоянии. Полученную суспензию парафин/ВОГ заливали в корпус теплоаккумулятора, выполненный из полиэтилена высокого давления и герметично укупоривали крышкой. Аналогичным образом изготавливали теплоаккумулятор на основе парафина без добавки ВОГ.

На рис. 1, А изображены фотографии двух теплоаккумуляторов, рабочим телом которых является чистый парафин и композит. Двухминутный нагрев аккумуляторов путем их одновременного погружения в кипящую воду сопровожповышением их температуры до 51 °С (чистый лается парафин) и 53 °С (композит). Эти данные аналогичны как использовании термопарного термометра, при так И тепловизора. Видно, что более эффективно происходит нагрев аккумулятора на основе композита. Но эта разница невелика. Большая разница в скорости нагрева сравниваемых аккумуляторов возникает при использовании для нагрева микроволновой печи. Двухминутный нагрев аккумулятора на основе чистого парафина приводит только к небольшому (до 32 °С) увеличению его температуры. За это же время температура аккумулятора на основе композита увеличивается до 74 °С, что выше температуры фазового перехода (рис. 1, С). Это означает, что двухминутного нагрева в бытовой СВЧ печи достаточно для полной зарядки аккумулятора.



Рис. 1. Оптические фотографии аккумуляторов заполненных чистым парафином (справа) и композитом (слева), сделанные с помощью тепловизора (А): после двухминутного пребывания в кипящей воде (В); после двухминутного нагрева в микроволновой печи (700 Вт) (С). Исходная температура аккумуляторов перед процедурой 23 °C. Вес рабочего тела (парафина) 160 г

Различия в скорости нагрева сравниваемых аккумуляторов в СВЧ печи обусловлено тем, что восстановленный оксид графена очень эффективно поглощает СВЧ излучение.

Работа выполнена по государственному заданию Российской Федерации (номер государственной регистрации 124013000757-0).

Литература

1. Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications / W. Aftab, X. Huang, W. Wu [et al.] //

Energy Environ. Sci. – 2018. – Vol. 11. – P.1392.

2. Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems / E. M. Shchukina, M. Graham, Z. Zheng, D. G. Shchukin // Chem. Soc. Rev. – 2018. – Vol. 47. – P. 4156–4175.

3. Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications / X. Huang, X. Chen, A. Li [et al.] // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 356. – P. 641.

4. A Review of Composite Phase Change Materials Based on Porous Silica Nanomaterials for Latent Heat Storage Applications // R.-A. Mitran, S. Ionita, D. Lincu [et al.] // Molecules. – 2021. – Vol. – 26. – P. 241.

5. Lawag R. A., Ali H. M. Phase change materials for thermal management and energy storage: A review // J. Energy Storage. – 2022. – V. 55. DOI : 10.1016/j.est.2022.105602.

6. Self-Assembly Fabrication of GO/TiO2@paraffin Microcapsules for Enhancement of Thermal Energy Storage / W. Ji, X. Cheng, S. Chen [et al.] // Powder Technol. – 2021. – Vol. 385. – P. 546.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНОВ ГРУППЫ СИММЕТРИИ І_н

А. В. Белко, А. В. Никитин

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

Развитие современных технологий и производств требует применения новых материалов с заданными физическими свойствами. Наиболее перспективный путь решения этой задачи заключается в разработке технологий создания новых композиционных материалов. Для решения этой задачи требуются теоретические и экспериментальные исследования композиционных метолы систем И ИХ формирования. Многовариантность и трудоемкость создания композитов ограничивают возможности экспериментальных методов. В этой связи на предварительном этапе разработки актуально моделирование (математическое, компьютерное), которое позволяет ограничить число разработки. возможных направлений Наиболее перспективный способ анализа структуры обеспечивается представлениями ее как кластерной системы. Широкое распространение в качестве наполнителей для композиционных материалов получили углеродные нанообъекты различных типов. Одним из типов углеродных нанообъектов которые обладают являются фуллерены, уникальными физико-химическими оптическими, И механическими свойствами. Свойства фуллереноподобных объектов предоставляют возможность для разработки принципиально новых устройств и материалов в различных сферах науки и промышленности. Методы моделирования численного

формирования кластерных систем (фуллереноподобные объекты) позволяют исследовать структурные особенности и динамические характеристики таких систем.

Существенное влияние на развитие представлений о структуре и свойствах углеродных наночастиц достигнуто за счет применения современных квантово-химических методов моделирования. Компьютерное моделирование структуры и свойств веществ на основе квантово-химических методов не только дополняет экспериментальные методы исследования, но предоставляет принципиально новую информацию [1]. Квантово-химические подходы являются более универсальными и более корректными для описания наноразмерных Определение энергетической структуры систем. многоатомной системы методами квантовой механики является многочастичной проблемой существенной И требует решения уравнения Шредингера для большого числа ядер и электронов [1]. Подход для решения уравнения Шредингера для полуэмпирических и неэмпирических методов (методы первых принципов) не различается. Для полуэмпи-ИЗ рических методов может быть использована такая же общая схема расчета, что и для методов из первых принципов [2]. Отличие состоит в том, что полуэмпирические методы используют приближения для вычисления одно- и двухэлектронных интегралов и разные подходы к параметризации схемы расчета. Допущенные приближения существенно увеличивают скорость расчета по сравнению с методами первых принципов. Одним из наиболее ИЗ известных полуэмпирических методов является метод PM3 (Parametric Method 3) [3].

В работе предложен метод расчета термодинамических свойств (теплоемкости) для фуллереноподобных объектов на основе их колебательного спектра, рассчитанного полуэмпирическим методом РМЗ. Рассчитать колебательный спектр можно с использованием приложения

17

для квантово-химических расчетов HyperChem. Прежде чем приступить расчету колебательных спектров к ЛЛЯ фуллереноподобных объектов, необходимо выполнить расчет оптимизации их структуры. После проведения оптимизации проведен расчет частот методом РМЗ для оптимизированных структур фуллеренов группы симметрии I_h. К группе симметрии I_h относятся фуллерены C₆₀, C₈₀, C₁₈₀. Расчет показал, что все колебательные частоты оптимизированной структуры фуллеренов группы симметрии I_h(C₆₀, С₈₀, С₁₈₀) действительны. Рассчитанные колебательные спектры фуллеренов группы симметрии I_h позволяют термодинамические определить ИХ свойства. Расчёт теплоёмкости можно выполнить по формуле:

$$C_{V}(T) = \int_{0}^{\omega_{D}} C(\omega, T)g(\omega)d\omega \approx \sum_{\omega} \left[C(\omega, T)g(\omega)\Delta\omega\right],$$

где T – температура, ω_D – максимальная частота атомных колебаний (частота Дебая), $g(\omega)$ – спектр колебаний, ω – частота, $\Delta \omega$ – величина, которую можно определить из условия нормировки спектра, $C(\omega,T)$ – теплоёмкость моды частоты ω . Теплоёмкость моды определяется по формуле:

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

где *k* – постоянная Больцмана, *ћ* – постоянная Планка.

Рассчитанные методом РМЗ максимальные частоты для фуллеренов C_{60} , C_{80} , C_{180} соответственно равны 1814 см⁻¹, 1768 см⁻¹ и 1836 см⁻¹. На основе рассчитанных спектров проведен расчет зависимости теплоемкости для фуллеренов

группы симметрии I_h от температуры в диапазоне от единицы до 400 К (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость теплоемкости для фуллеренов группы симметрии \mathbf{I}_h от температуры

Также был выполнен расчет зависимости теплоемкости от температуры в соответствии с теорией Дебая. В соответствии с теорией Дебая зависимость теплоемкости от температуры определяется по формуле:

$$C(T) = 9Nk\left(\frac{T}{\theta}\right)^{3} \int_{0}^{x_{\text{max}}} \frac{x^{4} \exp(x)}{\left(\exp(x) - 1\right)^{2}} dx,$$

где N – число атомов в системе, θ – температура Дебая, которая определяется по формуле $\theta = \hbar \omega_D / k$, x_{max} – параметр, который определяется формуле $x_{\text{max}} = \hbar \omega_D / (kT)$.

Проведенный расчет зависимостей теплоемкости от температуры в соответствии с теорией Дебая для фуллеренов C_{60} , C_{80} , C_{180} показал совпадение полученных результатов в пределах погрешности с результатами, полученными на основе расчета температурной зависимости теплоемкости, рассчитанных спектров колебаний методом РМЗ.

Квантово-химическим методом моделирования РМЗ проведена оптимизация структуры фуллеренов группы

симметрии $I_h(C_{60}, C_{80}, C_{180})$ и рассчитаны их колебательные спектры. Проведенный расчет частот для оптимизированных структур методом РМЗ показал, что все колебательные частоты оптимизированной структуры фуллеренов C_{60}, C_{80}, C_{180} действительны.

Предложен метод расчета температурной зависимости теплоемкости фуллереноподобных объектов на основе их колебательных спектров. Предложенный метод расчета теплоемкости и рассчитанные квантово-химическими методами колебательные спектры позволили получить зависимость теплоемкости фуллеренов C₆₀, C₈₀, C₁₈₀ от температуры в диапазоне от единицы до 400 К. Также проведен расчет аналогичных зависимостей теплоемкости от температуры в соответствии с теорией Дебая и проведено сопоставление полученных результатов с температурной зависимостью теплоемкости, рассчитанной на основании колебательных спектров, которые получены методом РМЗ. Расчеты показали, что результаты совпадают в пределах допустимой погрешности.

Литература

1. Бокарев А. Н. Расчет поляризуемости фуллеренов методами молекулярного моделирования / А. Н. Бокарев, И. Л. Пластун // Вестник Саратовского гос. технич. ун-та. – 2020. – № 4 (87). – С. 5–15.

2. Блатов В. А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии : учеб. пособие / В. А. Блатов, А. П. Шевченко, Е. В. Пересыпкина. – 2-е изд. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 32 с.

3. Игнатов С. К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов : учеб. пособие / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород : Нижегородский гос. унтим. Н. И. Лобачевского, 2019. – 93 с.

РАДИОЗАЩИТНЫЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. А. Богуш, В. А. Лабунов, А. В. Гусинский, Н. А. Певнева, М. М. Касперович, И. А. Кашко, В. Н. Родионова

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

Разработаны и исследованы макетные образцы теплопроводящих полимерных материалов, представляющие собой гетерогенную структуру с вертикальными сплошными каналами высокой теплопроводности на основе силиконовой матрицы и теплопроводящих наполнителей. Гетерогенный материал формировался путем использования проводящих наполнителей. Достигнуто значение теплопроводности материала на основе силиконовой матрицы и меди 3.538 Вт/(м·К).

Введение. По данным Precedence Research размер мирового рынка полимеров оценивался в 2021 г. в 713,9 млрд долларов США и, по прогнозам, к 2030 г. он достигнет 1078,5 млрд долларов США при среднегодовом темпе роста в 4,69% с 2022 по 2030 гг. Несмотря на повсеместное использование, у полимеров есть существенные недостатки и, следовательно, ограничения с точки зрения практического применения. Так, у всех известных на настоящий момент полимеров низкая теплопроводность. Значение коэффициента теплопроводности полимеров – около 0,2–0,3 Вт/(м·К) (примерно как у пенобетона и древесины) – позволяет рассматривать их скорее как теплоизоляционные, нежели теплопроводные материалы. Современные технические системы сталкиваются с перегревом электрических приборов

в полимерных корпусах: такой корпус удерживает тепло, выделяемое при работе прибора, а не рассеивает его.

Плохая теплопроводность полимеров И других аморфных материалов (например, стекла), как правило, объясняется сочетанием крайне низкой упорядоченности их молекулярной структуры и слабостью межмолекулярных взаимодействий между элементами этой структуры. В отличие от низкомолекулярных соединений, большинство из которых в твердом состоянии образуют кристаллические решетки, в полимерах упорядоченные элементы – кристаллиты – существуют одновременно с аморфными участками. Из-за этого средняя длина свободного пробега тепловых фононов (квазичастиц – переносчиков тепловой энергии, длина пробега которых зависит от степени упорядоченности материала), равна 3-5 Å, что сравнимо с межатомными расстояниями. Это и приводит к малоэффективному переносу тепла в полимерах.

Систематические исследования в области получения полимеров с высокой теплопроводностью идут уже несколько лет. Макроцепи в полимерах упорядочивают разными способами, например, вытягиванием [1] или ориентированием с помощью шаблонов [2].

Показано, что многократное увеличение теплопроводности полимера возможно. Правда, во всех этих случаях передача тепла происходила только вдоль упорядоченных полимерных цепей. Были получены образцы полиэтилена с теплопроводностью 100 Вт/(м·К) вдоль одной из осей (вдоль двух других осей теплопроводность этого образца составляла обычные для полиэтилена 0,2 Вт/(м·К)). Теплопроводность порядка 100 Вт/(м·К) характерна для железа и латуни, но они, как и другие металлы и сплавы, проводят тепло во всех направлениях, т. е. изотропны в этом отношении.

Полимеры, как правило, являются теплоизоляторами, однако, недавние исследования [3] показали, что введением

наполнителей можно достигнуть приемлемой теплопроводности и послужило основанием для настоящего исследования.

Предпосылки создания теплопроводных полимерных материалов. Традиционно для увеличения теплопроводности полимерных материалов в них вводят различные наполнители.

Кубический нитрид бора имеет вторую по величине атомную плотность, вторую по величине твердость (70 ГПа) величине теплопроводность (1300вторую по И 1600 Вт/(м·К)) сразу после алмаза. Использование этого материала позволит повысить и теплопроводность. Также представляет интерес теплопроводность порошков, так как именно порошки и волокна могут быть внедрены в полимерную матрицу. Отмечается существенное отличие теплопроводности порошков от объемных материалов. Причина значительного снижения эффективной теплопроводности металлических порошков объясняется тем, что на поверхности их частиц, кроме дефектов решетки и адсорбированной пленки, всегда есть естественная оксидная пленка, теплопроводность которой на порядок и более меньше, чем у металла [4]. Эффективная теплопроводность металлических высокодисперсных порошков практически полностью определяется теплопроводностью контактов и относительным контактным сечением (суммарной площадью односторонних проекций контактов частиц, пересекаемых перпендикулярным тепловому потоку сечением с единичной площадью).

Теплопроводность металлических порошков на несколько порядков ниже соответствующих значений монолитных материалов, а для полимеров – в несколько раз [5]. Именно этот фактор влияет на то, что при использовании мелкодисперсных наполнителей приемлемые результаты пока не достигнуты. Например, при содержании в эпоксидной смоле модифицированного нитрида бора в количестве

23

30 мас.% теплопроводность композитов составила 1,178 Вт/(м·К), что в 6,14 раза выше, чем у чистой эпоксидной смолы, тем не менее, для практического использования теплопроводность должна быть значительно увеличена [6]. Очевидно, что при увеличении размеров порошка теплопроводность значительно увеличивается. Предсказывается, что теплопроводность гексагональных нанолент из нитрида бора может достигать 1700–2000 Вт/(м·К) [7]. Такие высокие теплотехнические характеристики делают эти материалы весьма привлекательными для реализации термоинтерфейсов на основе гетерогенных микроструктур.

Технологический процесс изготовления макетных образцов на основе силиконовой матрицы и теплопроводящих наполнителей. В качестве теплопроводящих наполнителей нами были выбраны порошки меди и алюминия, а также медная и стальная проволока, как доступные материалы, обладающие высокой теплопроводностью. Используемый нами медный порошок размером среднего зерна 60 мкм перед введением в силиконовую матрицу проходил предварительную обработку. Необходимо было защитить катализатор на оловянной основе от влияния меди (не допустить «отравления» катализатора) и устранить эффект естественного окисления меди под воздействием окружающей среды. Наиболее простым решением являлось химическое лужение поверхности медных частиц.

Первым технологическим этапом шло снятие естественного окисла погружением медного порошка в 10% водный раствор серной кислоты на 2 мин. Далее порошок отмывался в ацетоне и погружался в водный раствор на основе сульфата олова, тиомочевины (диамид тиоугольной кислоты), серной кислоты и воды. Для раствора с составом $SnSO_4 (30 \ r) + CN_2N_4S (70 \ r) + H_2SO_4 (20 \ r) + H_2O (1000 \ r) и при температуре окружающей среды в 23 °C требуется около 5–7 мин для формирования оловянного покрытия$

толщиной в 1 мкм. Процесс является саморегулирующимся и по мере увеличения толщины оловянного слоя скорость роста замедляется вплоть до полной остановки. Далее частицы фильтровались, отмывались в дистиллированной воде и проходили сушку на воздухе (рис. 1, *a*). Для получения гибких образцов в качестве матрицы нами использовалась двухкомпонентная силиконовая смесь на оловянном катализаторе SUPER MOLD 840.

Подготовленные и покрытые слоем олова в один микрон медные частицы не отравляли катализатор, были защищены от воздействия окружающей среды, сохраняли свои теплопроводящие свойства и могли быть помещены в силиконовую матрицу (рис. 1, δ).



Рис. 1. Медный порошок: до химического лужения оловом (*a*); после химического лужения оловом (оптическая микроскопия) (б)

Далее в основу силиконового компаунда добавлялся луженный медный порошок и бензин в соотношении медный порошок (8 г) + силикон (1 г) + бензин (4 г). В систему вводился растворитель: бензин марки НЕФРАС-С2-80/120 «ГАЛОША», так как жидкого компонента было недостаточно для тщательного перемешивания. После перемешивания добавлялся отвердитель 2–3% и производилось повторное механическое смешивание в течении 3 мин. Смесь залива-

лась в формовочную рамку и оставлялась для отвердевания при комнатных условиях на 12 ч.

При использовании алюминиевого порошка никаких подготовительных операций не производилось. В основу силиконового компаунда добавлялась алюминиевая пудра и бензин в соотношении алюминиевый порошок (8 г) + силикон (3 г) + бензин (4 г). Большее количество силикона при использовании алюминиевого наполнителя объяснялось меньшей в три раза насыпной плотностью относительно порошка на основе меди.

Введение медной проволоки в силиконовую матрицу осуществлялось в несколько этапов. Нами использовалась медная проволока диаметром 0,15 и 0,25 мм покрытая лаком. Для снятия защитного покрытия проволока выдерживалась 12 ч в диметилформамиде с последующей отмывкой в ацетоне. Далее проволока навивалась на стальной стержень и приобретала форму спирали. Спирали с помощью адгезионного материала крепились ко дну заливочной рамки. Данная конструкция заливалась перемешанной силиконовой смесью и прижималась плоской крышкой. Отвердевание происходило при комнатных условиях в течение 12 ч. В итоге получалась плоская силиконовая структура, толщина которой определялась диаметром навитой спирали. Главной особенностью образца являлся выход медной проволоки наружу с двух сторон силиконового листа.

Технологический процесс заливки металлического войлока силиконом подобен процессу описанному выше.

В процессе выполнения работы были получены образцы с силиконовой матрицей, общий вид которых представлен на рис. 2 (образец 1 – с металлическим войлоком, 2 – с крупной медной спиралью, 3 – с луженным медным порошком, 4 – со спиралью из медной проволоки диаметром 0,15мм).

26



Рис. 2. Образцы с силиконовой матрицей

Измерение теплопроводности образцов. Измерения проводились по стандарту ASTM D5470. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таким образом, исходя из полученных результатов видно, что для достижения целевых показателей теплопроводности (более 6Вт/(м·К)) нужно использовать уникальные наполнители (порошки, волокна, хлопья и т. д.) с экстремально высокой теплопроводностью. И даже в этом случае, улучшение свойств имеет существенные ограничения из-за фононного рассеяния на границах дисперсионная среда– дисперсная фаза. Модельные эксперименты с внедренной медной спиралью показали, что вертикальные непрерывные тепловые каналы позволяют значительно улучшить теплофизические свойства финального покрытия.

Базируясь на современных МЭМС технологиях, таких как LIGA, LIGA-like, градиентная литография, возможно формирование регулярных 3D структур, на основе которых будут формироваться каналы непрерывной вертикальной теплопроводности. Возможные конфигурации теплопроводящих каналов приведены на рис. 3.

Таблица 1

Коэффициенты	теплопроводности	макетных	образцов
--------------	------------------	----------	----------

Наименование макетного	Коэффициент теп-	
образца	лопроводности,	
	Вт/(м·К)	
Fe-silicone (металлический Fe войлок с		
выходом на поверхность силиконовой	0,385	
матрицы)		
Cu-silicone 1 (медная структура диа-		
метром проволоки 0,25 мм с выходом	3,538	
на поверхность силиконовой матрицы)		
Cu-silicone 2 (медный луженный оло-		
вом порошок в силиконовой матрице)	1,335	
Cu-silicone 3 (медная структура диа-		
метром проволоки 0,15 мм с выходом	0,454	
на поверхность силиконовой матрицы)		



Рис. 3. Возможные конфигурации теплопроводящих каналов: *a*) вид сверху октаэдрической структуры; *б*) вид сверху столбчатой структуры; *в*) поперечное сечение трапецеидальной структуры; *г*) поперечное сечение полусферических структур

Конфигурация может быть оптимизирована и реализована через процессы фотолитографии путем использования соответствующих 2D и 3D градиентных фотошаблонов. Синим цветом показаны вертикальные каналы на основе теплопроводящих материалов, таких как высокопроводящие полимеры, композиционные материалы с высокой теплопроводностью, такие как УНТ, Ni-УНТ, Ni-cBN, Cu-cBN и другие системы, которые могут формоваться путем МЭМС технологий. Пространство между структурами заполняется силиконовым полимером при использовании высокого давления или вакуума для качественного заполнения. Такие конструкции и конфигурации позволяют сохранить эластичматериала, обеспечить ность высокие механические свойства

Заключение. Для формирования покрытий с высокой теплопроводностью необходимо реализовать гетерогенную структуру материала с вертикальными сплошными каналами высокой теплопроводности. Достигнуто значение теплопроводности материала на основе силиконовой матрицы и меди 3.538 Вт/(м·К).

Литература

1. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities / S. Shen [et al.] // Nat Nanotechnol. – 2010. – Apr.5(4):251-5. doi: 10.1038/nnano.2010.27. Epub 2010 Mar 7.

2. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene / V. Singh [et al.] // Nat Nanotechnol. – 2014. – May. – 9(5). – P. 384–90. doi: 10.1038/nnano.2014.44.

3. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity / Y. Xu [et al.] // Nature Communications. – 2019. – Apr.16;10(1). – P. 1771. doi: 10.1038/s41467-019-09697-7.

4. Коваленко Ю. А., Груздев В. А., Веслогузов Ю. А. Теплопроводность и структура пористых высокодисперсных

порошковых металлов, уплотненных прессованием // ТВТ. – 1995. – Т. 33, № 3. – С. 373–377.

5. Аль-Сандокачи Мохаммад Худайр Аббас. Моделирование теплопроводности порошковой среды применительно к задаче селективного лазерного плавления // Вестник ЮУрГУ : серия машиностроение. – 2017. – Т.17. – № 1. – С. 55–63.

6. Патент RU2662533C2 : Теплопроводящий пластик / Хильгерс Торстен , Клава Михаель, Сциллувейт Роберт, Крубер Дирк. – 2018. https://findpatent.ru/patent/266/2662533.html.

7. Hansson J. Novel nanostructured thermal interface materials // International materials reviews. -2017. - P. 56-72.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃

Н. А. Босак¹, М. В. Бушинский², Л. В. Баран³, В. В. Малютина-Бронская⁴, О. С. Мантыцкая², А. С. Кузьмицкая⁴

¹Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск,
³Белорусский государственный университет, г. Минск
⁴ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
г. Минск

Введение. В настоящее время материалы на основе перовскита приобретают огромную популярность в области материаловедения благодаря своим исключительным оптическим, электромагнитным свойствам. В нашей работе представлены результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$, осажденных в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [1].

Методика эксперимента. Пленки La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ осаждались методом высокочастотного лазерного распыления ($\lambda = 1,06$ мкм и $\tau \sim 85$ нс) керамических мишеней в вакууме (p = 2,6 Па). Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения q = 36 MBT/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 9-10$ кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NEXT II (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Пропускание

оптического излучения тонкими пленками В ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Измерение вольт-амперных характеристик (BAX) структур проводилось с помощью автоматизированного базового лазерного испытательного комплекса с мультиспектральным источником лазерного излучения (набор лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с калиброванной мощностью излучения порядка 2 мВт). Измерение высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структур проводилось с помощью измерителя иммитанса Е7-20 при частоте измерительного сигнала 500 кГц и 1 МГц без и при освещении лазерным излучением. Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Электрофизические измерения были выполнены повдоль структуры La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃/Si. Контакты к пленке La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ обеспечивались зондами измерительной системы.

Результаты и их анализ. Методом атомно-силовой микроскопии установлена нанокристаллическая структура тонких пленок $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ на кремниевой подложке (рис. 1): средняя высота рельефа поверхности пленок составляет 23 нм при среднеквадратичной шероховатости 9,1 нм. На поверхности пленок наблюдаются крупные частицы с латеральным размером 0,5–1 мкм и высотой от 50 нм до 400 нм (рис. 1, *в*).

Средняя высота рельефа поверхности пленок на стеклянной подложке составляет 17 нм при среднеквадратичной шероховатости 10,3 нм. На поверхности пленок наблюдаются крупные частицы с латеральным размером 0,3–2 мкм и высотой от 50 нм до 300 нм (рис. 2, *в*).

Пропускание кремниевой подложки (рис. 3, а) резко возрастает от T = 0.5% на длине волны $\lambda = 975$ нм до величины пропускания T = 53% на длине волны $\lambda = 1186$ нм, оставаясь практически постоянным до $\lambda = 2526$ нм. Пропленки $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3}$ пускание на кремниевой подложке быстро увеличивается от T = 0.2% на длине волны $\lambda = 962$ нм до T = 59% на длине волны $\lambda = 1182$ нм, плавно уменьшаясь до T = 51% на длине волны $\lambda = 2994$ нм. B средней ИК- области спектра пропускания пленки La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ на кремниевой подложке коэффициент пропускания плавно нарастает от T = 7.3% на частоте v = = 407 см⁻¹ до T = 55% на частоте v = 3772 см⁻¹ с четко выра-



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной пленки $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ на кремнии (*a*, *б*) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (*в*)



Рис. 2. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной пленки $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ на стекле (*a*, *б*) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (*в*)





Рис. 3. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (*a*), средней ИК-области (*б*). Спектр отражения лазерно-осажденной пленки $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (*в*)

женными полосами поглощения кремния на частотах $v_1 = 614 \text{ см}^{-1}$ и $v_2 = 1099 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, б).

Спектр отражения кремния (рис. 3, *в*) имеет колебательный характер с двумя максимумами $R_1 = 39\%$ на $\lambda_1 =$ = 275 нм и $R_2 = 33\%$ на $\lambda_2 = 370$ нм. В спектре отражения пленки La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ на кремниевой подложке наблюдаются также два максимума: $R_1 = 17\%$ на $\lambda_1 = 294$ нм и $R_2 = 28\%$ на $\lambda_2 = 555$ нм.

На рис. 4, *а* представлена продольная ВАХ структуры $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$ при положительных напряжениях, подаваемых на пленку под действием лазерного излучения с различной длиной волны. Отношение прямого тока к обратному при напряжении 18 В порядка 2. Как можно видеть при воздействии лазерного излучения при напряжении более 1,5 В наблюдается фотоэффект для всех длин

волн. Аналогичное поведение ВАХ при воздействии излучения наблюдается и при отрицательных напряжениях.

Спектральная чувствительность структуры $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$ с ростом длины волны возрастает, так на длине волны 405 нм составляет 0,32 A/BT, а на длине волны 1064 нм спектральная чувствительность составляет 1,28 A/BT.



характеристики структуры $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3/Si$

На рис. 4, б представлены продольные ВФХ структуры La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃/Si без освещения и при освещении лазерным излучением с длиной волны 980 нм на частотах 500 кГц и 1 МГц. ВФХ имеет гистерезисы при обоих полярностях напряжения и несимметричный вид, а также наблюдается незначительный фотоэффект. Характер гистерезисных петель указывает на нелинейность с приложенным электрическим полем диэлектрических свойств пленки La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃. Наблюдается типичный вид ВФХ – петля-бабочка, которая демонстрирует сегнетоэлектрические свойства пленки [2]. Величины гистерезисов ΔU для всех измеренных ВФХ представлены в табл. 1. С ростом частоты при разных полярностях напряжения величина гистерезиса для неосвещенных структур увеличивается примерно в
2 раза, а при освещении длиной волны 980 нм, ΔU падает примерно в 1,3 раза. Фотопроводимость структуры и изменение емкости при воздействии лазерного излучения обусловлены механизмами захвата и рекомбинации неосновных носителей заряда на примесных уровнях в пленке и на границе раздела La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃/Si [3].

Таблица 1

Значение гистерезиса ВФХ структуры La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃/Si без освещения и при освещении лазерным излучением с длиной волны 980 нм на частотах 500 кГц и 1 МГц

	$\Delta U, B$			
Частота	<i>U</i> >0		$U\!\!<\!\!0$	
сигнала	Без	$\lambda = 0.80 \text{ mm}$	Без	$\lambda = 0.80 \text{ mm}$
	освещения	λ- 980 HM	освещения	λ- 980 нм
500 кГц	2,75	2,26	0,74	1,52
1 МГц	5,75	1,73	1,62	1,10

Получены Заключение. тонкие пленки La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ на кремниевой и стеклянной подложках с развитой структурой поверхности. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремнии составляет 23 нм при среднеквадратичной шероховатости 9,1 нм. Наблюдается значительное количество образований в виде капель диаметром до 2 мкм и высотой до 400 нм. Максимальное лазерно-осажденной пропускания значение пленки La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ на кремнии наблюдается в ближней ИК- области спектра и достигает величины T = 59% на длине волны $\lambda = 1182$ нм. Спектр коэффициента отражения *R* наноструктурированной пленки на кремниевой подложке носит осциллирующий характер. При воздействии на структуру La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃/Si лазерного излучения с длиной волны от 405 нм до 1064 нм (при напряжении более 1,5 В) на продольной ВАХ наблюдается фотоэффект и спектральная чувствительность с ростом длины волны возрастает от 0,32 A/Bт на λ = 405 нм до 1,28 A/Bт на λ = 1064 нм. Анализ ВФХ показал, что пленка La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ демонстрирует сегнетоэлектрические свойства. С ростом частоты от 500 кГц до 1 МГц при обеих полярностях напряжения величина гистерезиса для неосвещенных структур увеличивается примерно в 2 раза, а при освещении длиной волны 980 нм, ΔU падает примерно в 1,3 раза. Фотоэлектрические свойства структуры La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃/Si обусловлены механизмами захвата и рекомбинации неосновных носителей заряда на примесных уровнях как в пленке, так и на границе раздела.

Авторы выражают благодарность Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за поддержку научно-исследовательской работы по договору № Ф23МЭ-029.

Литература

1. Минько Л. Я., Чумаков А. Н., Босак Н. А. Об эффективном режиме эрозионного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 11. – С. 1480–1484.

2. Thomas R., Dube D. C., Kamalasanan M. N., Chandra S. Optical and electrical properties of $BaTiO_3$ thin films prepared by chemical solution deposition // Thin Solid Films. – 1999. – V. 346 (1–2). – P. 212–225.

3. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. – М. : Мир, 1977.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСФОЛИАЦИЯ КАРБОНИТРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА

С. В. Брудник, А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», г. Саратов, Россия, sbrudraboch@gmail.com

В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию новых материалов, которые могут найти применение в различных областях науки и техники. Одним из таких материалов являются карбонитриды углерода – соединения углерода с азотом и углеродом, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Наиболее широкое применение данные структуры находят в области фотокатализа [1]. Источником для получения данных структур может являться меламин, при пиролизе которого образуются слоистые объёмные структуры.

Графитоподобные нитридные частицы на основе меламина были получены методом пиролиза меламина в муфельной печи при 600 °C в течение часа со скоростью нагрева 10 °C/мин. Электрохимическую эксфолиацию частиц проводили по двухэлектродной схеме с платиновыми электродами при стационарном потенциале 5 В в течение 20 мин в серной кислоте с концентрацией 83%.

При пиролизе меламина протекают процессы поликонденсации с образованием объёмных графитоподобных частиц нитрида углерода. Для уменьшения размера и выделения карбонитридных частиц углерода использовался электрохимический метод. Наблюдалось однородное распределение частиц, средний параметр модального размера составляет 30–35 мкм (рис. 1).



Рис. 1. Распределение частиц карбонитрида углерода после электрохимической эксфолиации и до процесса расслоения

Для идентификации строения и исследования свойств синтезированного графитоподобного нитрида углерода использовался метод рентгенофазового анализа (РФА).

Дифрактограмма образца (рис. 2, *a*) объёмного карбонитрида углерода имеет два рефлекса с максимумами при $2\theta = 27,42$ и 12,81, которые приписываются межплоскостной ароматической плоскости (002) и внутриплоскостной плоскости (100) соответственно. Дифрктограмма образца электрохимически эксфолиированного нитрида углерода (рис. 2, *б*) имеет менее выраженные рефлексы, а пик (002) смещен в сторону больших углов по сравнению с объемным нитридом углерода (пик 002 при $2\theta = 27,89$) [2].



Рис. 2. Дифрактограммы карбонитридных частиц углерода: объёмных (*a*) и электрохимически эксфолиированных (б)

В результате проведенных исследований показана возможность применения элекрохимического метода эксфолиации графитоподобных частиц нитрида углерода и образование частиц однородного размера с меньшим значением модального размера.

Литература

1. Enhancement of photocatalytic activity of $g-C_3N_4$ by hydrochloric acid treatment of melamine / S. Sun [et al.] // Nanotechnology. – 2019. – Vol. 30. – No 31. – P. 315601.

2. Multistage polymerization design for g-C3N4 nanosheets with enhanced photocatalytic activity by modifying the polymerization process of melamine / C. Zhang [et al.] // ACS omega. -2019. -Vol. 4. -No 17. -P. 17148–17159.

СЛОИ КРЕМНИЯ, ГИПЕРДОПИРОВАННЫЕ СЕЛЕНОМ, ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ФОТОПРИЕМНИКОВ ВИДИМОГО И ИК-ДИАПАЗОНОВ

Ting Wang¹, Ф. Ф. Комаров², И. Н. Пархоменко¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск ^{2,1}Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных и физических проблем им. А. Н. Севченко» БГУ, г. Минск

Кремний представляет собой фундаментальный материал микроэлектроники. Однако считается, что его применение в ИК-оптоэлектронике ограничено из-за относительно большой ширины запрещенной зоны (1,12 эВ). Это означает, что он может поглощать свет только с длиной волны не более 1,1 мкм. Таким образом, спектральная избирательность кремниевых солнечных элементов и фотоприемников не распространяется на инфракрасный диапазон солнечного спектра (~1,1–3,5 мкм).

В последние годы обсуждается концепция солнечных элементов с промежуточной подзоной [1] в запрещенной зоне кремния. Такие структуры могут обеспечить КПД солнечных элементов до 63% при максимальной концентрации солнечного излучения, используя один полупроводниковый материал [2]. Гипердопирование кремния примесями, создающими глубокие уровни, считается перспективным методом для создания таких структур на основе кремния [3], одной из которых является селен.

В настоящей работе рассмотрена возможность создания гипердопированных селеном слоёв кремния ионной имплантацией с последующей импульсной лазерной обработкой, фоточувствительных в широком спектральном диапазоне, по меньшей мере до 5 мкм.

Экспериментальные условия. На кремнии двухсторонне полированные пластины *p*-типа (111) были имплантированы ионы ⁸⁰Se⁺ с энергией 140 кэВ и концентрацей 3,1 х 10¹⁵ (Se (0,75%)/Si) и 6,1 × 10¹⁵ (Se (1,5%)/Si) ионов/см². Импульсное лазерное облучение (ИЛО) имплантированных образцов осуществлялось импульсом рубинового лазера ($\lambda = 694$ нм, FWHM = 70 нс) с равномерным распределением энергии импульса по участку диаметром 4 мм. Плотность энергии в лазерном импульсе была установлена равной 2 Дж/см². Профили распределения концентрации Se по глубине, доли примесей в узлах решетки и кристалличность Si в имплантированных и отожженных образцах были проанализированы с помощью спектроскопии обратного резерфордовского рассеяния в сочетании с методом каналирования (POP/K) с использованием ионов He⁺ с энергией 1,4 МэВ.

Результаты и обсуждение. Спектры РОР в произвольном (random) и каналированном режимах были измерены для образцов, имплантированных Se и отожженных образцов. После имплантации образуются аморфные слои для обоих интегральных потоков ионов (рис. 1). Для этих потоков ионов число зарегистрированных импульсов в случайном режиме от атомов Se в образцах, имплантированных ионами, и образцах, отожженных лазером, практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что содержание Se практически не теряется при лазерном отжиге.

Измерения коэффициентов пропускания (*T*) и отражения (*R*) проводились при комнатной температуре, а область освещения спектрометров была сфокусирована на пятне диаметром около 3 мм, чтобы гарантировать, что измерения проводились исключительно в области лазерного пятна диаметром 4 мм. Общий коэффициент поглощения *A* определяли по непосредственно измеренным коэффициентам про-

пускания Т и отражения R в соответствии с соотношением:

$$A(\%) = 100\% - T(\%) - R(\%).$$
(1)

Полученные спектры поглощения в NIR и MIR диапазонах указывают на формирование подзоны в запрещённой зоне кремния. Как видно на рис. 2, использование ИЛО приводит к увеличению коэффициента поглощения примерно в



Рис. 1. Случайные и каналированные спектры РОР от слоев кремния после имплантации ионов Se с энергией 140 кэВ с флюенсом $3,1 \times 1015$ см⁻² (*a*) и $6,1 \times 1015$ см⁻² (*б*)



Рис. 2. Спектры поглощения образцов с концентрацией Se 0,75% (1, 1a) и 1,5% (2, 2a): до (1, 2) и после PLA (1a, 2a)

15-17 раз в диапазоне NIR. Эти данные также показывают значительное увеличение поглощения после ИЛО в диапазоне MIR. Это указывает на существование переходов между сформированными подзоной и зоной проводимости кремния. Перед отжигом имплантированные слои демонстрируют слабое поглощение после края основного поглощения (1,1 мкм). ИЛО приводит к образованию широкой полосы поглощения в диапазоне 1-5 мкм с максимумом при 2 мкм (0,6 эВ), что коррелирует с энергией активации глубокого донорного уровня Se в Si (E - 0.593 уB). Интенсивность полосы поглощения возрастает с увеличением концентрации Se в слое и достигает 24% и 35% для образцов с концентрацией 0,75% и 1.5% соответственно. Полоса поглощения MIR очень широкая и достигает, по меньшей мере, 0,05 эВ. Следует отметить, что увеличение поглощения для квантов с энергией выше 1,0 эВ обусловлено фундаментальным межзонным поглощением кремниевой подложки, а вклад свободных носителей в оптическое поглощение относительно невелик, но он не является незначительным при энергиях ниже примерно 0.2 эВ [4].

Заключение. ИЛО приводит к образованию широкой полосы поглощения в диапазоне 1–5 мкм с пиком в области 2 мкм (0,6 эВ), что соответствует энергии активации глубокого донорного уровня Se в кремнии ($E_c - 0,593$ эВ). Интенсивность полосы поглощения увеличивается с увеличением концентрации Se в легированном слое, достигая 24% и 35% для образцов с концентрациями 0,75% и 1,5% соответственно. Полоса поглощения MIR значительно шире и простирается по меньшей мере до 0,05 эВ.

Литература

1. Sn-doped CdTe as promising intermediate-band photovoltaic material / M. A. Flores, E. Menéndez-Proupin, W. Orellana, J. L. Peña // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Vol. 50, No 3. – P. 035501.

2. Intermediate band solar cells: Present and future / I. Ramiro, A. Martí // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2021. – Vol. 29, No 7. – P. 705–713.

3. Hyperdoped silicon sub-band gap photoresponse for an intermediate band solar cell in silicon / J. P. Mailoa, A. J. Akey, C. B. Simmons [et al.] // EEE. – 2014. – P. 1073–1076.

4. Electronic properties of selenium-doped silicon / H. Grimmeiss, E. Janzén, B. Skarstam // Journal of Applied Physics. – 1980. – Vol. 51, No 7. – P. 3740–3745.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ УЛЬТРАСТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ ЖИДКОСТЕЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ

А. Л. Галиновский, З. С. Терентьева, Чжо Мьо Хтет

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

Инновационно-значимую перспективу внедрения и использования в различных отраслях машиностроения имеет ультраструйная технология, как практически не изученный метод целенаправленного изменения потребительских свойств жидкости, подвергнутой комбинированному высокоэнергетическому воздействию в процессе ультраструйной обработки (УСО).

Ультраструя жидкости рассматривается не только как специфический режущий инструмент, но и как материал, который сам может быть подвергнут обработке. Высокоскоростной удар ультраструи о преграду приводит к изменениям в структуре жидкости, например, ее стерилизации, причем этот процесс проходит при температуре не превышающей 70 °C. Наличие в ультраструе жидкости различных добавок, например наносодержащих суспензий, позволяет диспергировать имеющиеся в ней агломераты. Удар ультраструи об условно мягкие мишени, например, серебро или медь, позволяет получать суспензии с этими элементами. Технология ультраструйной обработки жидкофазных сред имеет преимущества в сравнении с другими методами, например, ультразвуковой стерилизацией [1].

Обобщенную формулировку понятия «ультраструйные технологии» можно записать как совокупность методов и

средств создания и реализации таких параметров высокоэнергетической компактной струи жидкости, которые при ее взаимодействии с окружающей средой, например, при ударно-динамическом торможении о твердотельную мишень, способны привести к фиксируемым целенаправленным изменениям в обрабатываемом материале и/или в самой жидкости [2].

Используя технологическую инверсию понятий: режущий инструмент-обрабатываемый материал было показано, что сверхскоростную струю жидкости можно рассматривать не только как режущий инструмент при гидрорезании материалов, но и как специфический обрабатываемый материал – гидротехнологическую среду, подвергаемую ультраструйной активации [3].

Физико-техническую основу УСО составляет сжатие обрабатываемой жидкости до сверхвысоких давлений (до 150-600 МПа), продавливание ее через специально спрофилированное сопло малого диаметра (0,1-0,2 мм), удар и дальнейшее торможение сформированной сверхзвуковой (~800 м/с) компактной ультраструи жидкости о преграду (мишень) из эрозионностойкого материала, выступающего в роли своеобразного инструмента. Это приводит к изменению различных гидротехнологических свойств сред (FTC). т. е. к их активации. В качестве обрабатываемой ГТС, могут быть использованы любые жидкофазные среды: вода, растворы, эмульсии, пищевые жидкости, производственные гидроотходы, природные энергоносители (нефть) и т. д. Причем обрабатываемые ГТС могут одновременно насыщаться материалами мишени в процессе их эрозионного разрушения, что позволит создавать суспензии с требуемыми (управляемыми) свойствами. При этом технологическое обеспечение УСО во многом аналогично технической базе гидрорезания листовых материалов.

Если факторы воздействия на твердотельную мишень (заготовку) высокоскоростной или абразивно-жидкостной струи достаточно изучены, то исследования свойств самой жидкости при действии факторов УСО носят фрагментарный характер. Поэтому изучение комплексного энергетически экстремального ультраструйного воздействия на жидкость, в частности, ее стерилизации, является актуальным. Тем не менее, результаты проведенных исследований и их анализ показывают, что при УСО жидкостей на них оказывают влияние следующие физико-энергетические факторы, способные привести к изменению исходных свойств – активации:

1. Всестороннее сжатие. Квазистатическое всестороннее сжатие в диапазоне рабочих давлений от 100 до 500 МПа способное инициировать сложную цепочку межмолекулярных и молекулярных взаимодействий, включая макроизменения свойств самой жидкости. Отличительная черта этого энергетически квазистационарного этапа УСО состоит в том, что при указанных давлениях жидкость вполне ощутимо проявляет аномальное для нее свойство сжимаемости, что необходимо учитывать при расчете скорости и температуры ультраструи, формируемой в специально спрофилированном сопле.

2. Истечение обрабатываемой ГТС через профилированное сопло малого диаметра. В результате этого имеет место резкое нестационарное ускорение жидкости, ее взаимодействие со стенками сопла. Данный процесс характеризуется весьма интенсивными сдвиговыми деформациями в жидкости, генерированием в пограничном слое акустического и электромагнитного излучения, разогревом жидкости вследствие процессов внешнего и внутреннего трения.

3. Свободное, нестесненное движение жидкости на выходе из сопла. Этот этап ультраструйного технологического воздействия характеризуется: определенным понижением температуры струи из-за расширения сжатой жидкости, небольшими тормозными перегрузками из-за трения гидроструи о воздух (газ) и незначительным газонасыщением жидкостей из-за малого промежутка времени свободного движения струи (~1 мс) и ее частичным диспергированием.

4. Удар и торможение высокоскоростной ультраструи о мишень. При этом происходят сверхинтенсивные механо-физические ударные явления неравновеснодинамического типа. Имеют место вторичные эффекты спрееобразования. При этом реализуется переход исходной кинетической энергии ультраструи в другие виды энергии, в первую очередь, тепловую, химическую и поверхностную, что также приводит к увеличению эффекта активации обработанной жидкости.

5. Свободное движение струи жидкости. Свободное движение распыленной струи жидкости характеризуется изменением температуры из-за процессов остывания микрокапель, трения капель о воздух (газ) и частичного испарения жидкости. При этом происходит ее интенсивное газонасыщение в спрееобразном состоянии. Необходимо также отметить, что помимо вышерассмотренных факторов, на степень активации обрабатываемой ГТС оказывает влияние характер перепада давлений в сопле, дисперсность распыленной жидкости, темп (динамика) цикла: разгон-торможение струи, уровень газонасыщения жидкости, наличие в ней микрочастиц сопла и в особенности материала мишени, а также явление экзоэлектронной эмиссии в зоне ультраструйного взаимодействия.

Помимо обработки самой жидкости (воды) в результате реализации этапов 1–5 перспективным является модификация суспензий, имеющих в своем составе функциональные нанодобавки, которые, в конечном итоге, обеспечивают новые эксплуатационно-технологические свойства материалов. Опыт применения наносодержащих суспензий связан с получением строительных и композиционных материалов, красок и чернил, смазок и масел, гелей и тонких пленок и др., обладающих новыми характеристиками и свойствами. Как правило, одним из этапов технологического процесса производства таких суспензий является их диспергирование, необходимость которого продиктована снижением размера агломератов частиц. Размер частиц влияет на эксплуатационные свойства суспензий или изделий, изготовленных на их основе. На сегодняшний день основным методом диспергирования суспензий является ультразвуковой метод. Однако данная технологии имеет ряд существенных недостатков, прежде всего это энергоемкость процесса, длительность обработки, повышение температуры обрабатываемой среды и др. Ее применение часто не удовлетворяет предъявляемым требованиям к обработанным этим способом суспензий и ограничивает области практического применения. Данный обрабатываемый материал в результате комплексного воздействия, прежде всего в результате ударно-динамических процессов, изменяет свои свойства, а имеющиеся в ней агломераты наночастиц разрушаются, т. е. происходит процесс ультраструйного диспергирования (УД) наносодержащей суспензии.

На основе результатов теоретических исследований и их экспериментальной проверки было доказано, что размер частиц в составе суспензий после УД зависит от вида наноматериала (графен, углеродные нанотрубки, бемит) и находится в диапазоне о 1 до 0,01 мкм, что в 2...8 раз меньше, чем аналогичный размер частиц, полученный после ультразвуковой обработки.

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» при МГТУ им. Н. Э. Баумана).

Литература

1. Application of the ultrajet diagnostic method to assess the damage of carbon fiber-reinforced plastic under cooling condition / A. Papich, A. L. Galinovsky // Jornal of physics conference series. -2021. -P. 012065.

2. Разработка метода гидроэрозионного насыщения жидкостей микрочастицами материалов мишеней с использованием ультраструи / А. Л. Галиновский, Чжо Мьо Хтет [и др.] // Изв. высших учеб. заведений. Машиностроение. – 2020. – № 3 (720). – С. 3–14.

3. К вопросу эффективности различных методов диспергирования наносодержащих суспензий / А. Л. Галиновский, Чжо Мьо Хтет [и др.] // Все материалы : энциклопедический справочник. – 2019. – № 11. – С. 2–7.

УСИЛЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ ОРГАНИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР–ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА С ПОМОЩЬЮ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

А. А. Горбачев, О. Н. Третинников

Институт физики НАН Беларуси, г. Минск a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by

Введение. Гетерополикислоты (ГПК) – это гигантские (1-2 нм) кластерные молекулы оксидов переходных металлов. Наиболее изученными применяемыми являются И ГПК кеггиновского первую очередь, фосфорнотипа, В вольфрамовая кислота (ФВК). Молекулы ГПК способны обратимо принимать на себя до 24 электронов, переходя в электронно-обогащенные восстановленные состояния c уникальными оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами [1]. Более того, они могут быть легко переведены в восстановленные состояния с помощью электричества и УФ излучения. При этом они начинают поглощать свет видимого диапазона, т. е. обладают электрои фотохромизмом. Благодаря этому, ГПК перспективны для применения в оптоэлектронных устройствах, устройствах фотоэлектрохимических фотовольтаических памяти, И системах, сенсорах и фотокатализе [1-3]. Эти применения требуют иммобилизации ГПК на поверхности или в объеме твердотельных носителей, в качестве которых перспективными являются органические полимеры [4-6]. Однако для полной реализации потенциала данных материалов актуальным

является поиск решений, обеспечивающих усиление фотоиндуцированного переноса электронов на молекулы ГПК. Цель данной работы – усиление фотохромных свойств нано-композитов поливиниловый спирт (ПВС)–ФВК за счет применения в составе нанокомпозитов низкомолекулярной добавки – глицерина (ГЛ).

Экспериментальная часть. Использовали поливиниловый спирт (ПВС) со степенью гидролиза ≥ 99,0% и молекулярной массой 1.45×10^5 г/моль (Mowiol 28–99, Sigma-Aldrich), ФВК (ч.д.а., Вектон, Россия) и глицерин (ГЛ) (чистота 99.8%, Sigma). Для получения нанокомпозитных пленок ПВС-ФВК и ПВС-ГЛ-ФВК с весовым отношением компонентов 100 : 20 и 70 : 30 : 20 соответственно готовили отдельно 4% раствор ПВС и 4% раствор ФВК в дистиллированной воде. Затем в раствор ПВС при непрерывном перемешивании покапельно добавляли раствор ФВК, а после для нанокомпозита ПВС-ГЛ-ФВК в раствор также покапельно при перемешивании добавляли ГЛ в неразбавленном виде. Для получения пленок заданное количество приготовленных растворов заливали в пластиковые чашки Петри и сушили до постоянного веса в темноте на воздухе при комнатной температуре. Толщина пленок задавалась количеством выливаемого раствора и составляла от 90 до120 мкм. Вариация толщины по площади образцов, вырезанных из этих пленок, для УФ облучения и последующего измерения спектров электронного поглощения не превышала ±2%.

Толщину пленок измеряли с помощью вертикального длинномера ИЗВ-2. Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 500 (Varian). Интенсивность УФ-излучения с длиной волны 365 нм светодиодного излучателя, используемого для засветки пленок, составляла 50 мВт/см².

Результаты и обсуждение. На рис. 1 показаны спектры коэффициента поглощения в видимой области образцов

нанокомпозитных пленок ПВС–ФВК и ПВС–ГЛ–ФВК, измеренные после их УФ облучения в течение 1–8 мин, а также спектры образцов до облучения. Видно, что необлученные пленки не поглощают в видимой области (имеют высокую прозрачность). В результате облучения в пленках появляется полоса поглощения с максимумом при 750 нм, обусловленная межвалентным переносом заряда (IVCT) в одноэлектронно фотовосстановленных анионах ФВК, интенсивность которой растет со временем облучения.



Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения в видимой области пленок ПВС–ФВК (*a*) и ПВС–ГЛ–ФВК (*б*), зарегистрированные до и после УФ облучения пленок в течение 1–8 мин

На рис. 2 показаны зависимости коэффициента поглощения в максимуме полосы IVCT (α_{750}) пленок ПВС–ФВК и ПВС–ГЛ–ФВК от времени УФ облучения пленок. Видно, что интенсивность полосы IVCT, появившейся в спектрах пленок в результате фотовосстановления ФВК, монотонно растет с ростом времени облучения. Причем в пленках с ГЛ поглоще-



Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы IVCT пленок ПВС–ФВК (1) и ПВС–ГЛ–ФВК (2) от времени УФ облучения пленок

ние растет существенно быстрее. Это можно объяснить тем, что ГЛ пластифицирует цепи ПВС, делая их более подвижными и способными образовать большее число межмолекулярных контактов с наночастицами ФВК, вследствие чего фотоиндуцированный перенос электронов от ПВС к ФВК протекает быстрее и приводит к их существенно большей концентрации в наночастицах ФВК, по сравнению с нанокомпозитами без добавки ГЛ. Не исключено, что ГЛ, также как и ПВС выступает в роли восстановителя ФВК, тем самым дополнительно увеличивая количество аккумулируемых ею электронов в результате УФ облучения нанокомпозитов.

Заключение. Изготовлены пленки поливиниловый спирт-фосфорно-вольфрамовая кислота ((ПВС-ФВК) с добавкой глицерина (ГЛ), который является пластификатором ПВС и содержит три ОН-группы, способные быть донорами фотовосстановлении электронов при ΦВК. Спектроскопические исследования показали, что добавление ГЛ фотохромные свойства существенно усиливает нанокомпозитов, обусловленные фотоиндуцированным переносом электронов от органической матрицы на молекулы ФВК.

55

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф23МЭ-033).

Литература

1. Gumerova N. I. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates / N. I. Gumerova, A. Rompel // Nature Reviews Chemistry. – 2018. – Vol. 2, No 2. – P. 0112.

2. Polyoxometalates in dye-sensitized solar cells / L. Chen [et al.] // Chemical Society Reviews. -2019. - Vol. 48, No 1. - P. 260–284.

3. The intrinsic charge carrier behaviors and applications of polyoxometalate clusters based materials / L. Yang [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33, No 50. – P. 2005019.

4. Keggin-type polyoxometalate cluster as an active component for redox-based nonvolatile memory / X. Chen [et al.] // Nanoscale Horizons. – 2019. – Vol. 4, No 3. – P. 697–704.

5. Polyoxometalate-poly (ethylene oxide) nanocomposites for flexible anhydrous solid-state proton conductors / Z. Zheng [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – Vol. 4, No 1. – P. 811–819.

6. Novel PVP/HTA hybrids for multifunctional rewritable paper / D. Li [et al.] // ACS applied materials & interfaces. – 2018. – Vol. 10, No 2. – P. 1701–1706.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ: ЦИСПЛАТИН ИЛИ КАРБОПЛАТИН–ФУЛЛЕРЕНОЛ–ХИНИН И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ХИНИНА

Е. А. Дикусар¹, А. Л. Пушкарчук¹, А. Г. Солдатов², С. А. Кутень³, Д. В. Ермак³, Т. С. Пивоварчик^{3,4}, Д. Б. Мигас³, А. П. Низовцев⁵, С. Я. Килин⁵, Г. К. Мукушева⁶, М. Р. Алиева⁶, В. И. Поткин¹

 ¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, dikusar@ifoch.bas-net.by
²Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, andreisoldatov@mail.ru
³Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, kut@inp.bsu.by
⁴Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, tantanhlopina@gmail.com
⁵Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, kilin@presidium.bas-net.by
⁶НАО Карагандинский университет им. Е. А. Букетова, г. Караганда, Казахстан, mukusheva1977@list.ru

Использование химиотерапевтических препаратов таких как цисплатин и карбоплатин, механизм действия которых заключается в образовании сшивок между соседними парами оснований гуанина в дезоксирибонуклеиновых кислотах, позволяет подавлять биосинтез нуклеиновых кислот и приводит к гибели клеток злокачественных опухолей. Однако данные препараты оказывают негативное побочное воздействие на клетки всего организма пациентов и обладают выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами. Поэтому снижение терапевтических концентраций химиотерапевтических препаратов путем их комбинирования с другими веществами, не обладающими цитотоксической активностью, но способными увеличивать её у протокольных цитостатиков, является актуальной задачей онкологической медицины.

С целью поиска перспективных решений вышеобозначенной проблемы было предпринято теоретическое исследование оптимальных и рациональных подходов к адресной доставке лекарственных химиотерапевтических препаратов на примере цисплатина и карбоплатина и поиск способов усиления их цитотоксического действия.

С этой целью методом квантово-химического моделирования с уровнем теории HF-3c/MINIS/MINIS11(d)(Cl)/ def2-SV(P)ECP(Pt), учитывающим межмолекулярное взаимодействие с использованием программного пакета ORCA 5.03, было изучено электронное строение и энергия связывания аддуктов цисплатина или карбоплатина, фуллеренола, хинина или его сложных эфиров, а также их трехкомпонентных систем. Путем анализа полных энергий систем и расчетных диаграмм энергий высших занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей как исходных компонентов, так и образуемых ими молекулярных ансамблей, сделаны выводы о наиболее вероятных по устойчивости их сочетаниях. Выявлены особенности синергетических эффектов и намечены перспективы использования трехкомпонентной системы цисплатин или карбоплатин-фуллеренол C₆₀(OH)₂₄-хинин (или сложные эфиры хинина) при проведении химиотерапии в онкологической практике.

Имеется квантово-химическое моделирование трехкомпонентной системы: цисплатин (или карбоплатин)–фуллеренол–хинин и данные о синергическом влиянии на снижение терапевтической концентрации цисплатина в присутствии таких компонентов, как некоторые гетероциклические соединения или фуллеренол (бинарные аддукты) [1–3]. Логическим продолжением этих исследований является квантовохимическое моделирование трехкомпонентной системы: цисплатина (или карбоплатина)—синергиста—уллеренола. В качестве гипотетических сенсибилизаторов были изучены: хинин [(R)-(6-метоксихинолин-4-ил)(1S,2R,4S,5R)-5-винилхинуклидин-2-ил)метанол], (R)-(6-метоксихинолин-4-ил)(1S,2R,4S,5R)-5-винилхинуклидин-2-ил)метил5-фенилизоксазол-3-карбоксилат] и <math>[(R)-(6-метоксихинолин-4-ил) (1S,2R,4S,5R)-5-винилхинуклидин-2-ил)метил4,5-дихлоризотиазол-3карбоксилат] (рис. 1).



Рис. 1. Электронный спектр и локализация ВЗМО и НВМО для оптимизированных структур (1–6), производных карбоплатина

Использование трех компонентов позволит усилить противоопухолевый эффект применяемого препарата, что разрешит снизить его терапевтическую концентрацию, т. е. ослабить общетоксическое влияние на организм пациента при сохранении химиотерапевтического действия.

Работа выполнена в рамках проекта № АР19674667 по грантовому финансированию Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, ГПНИ «Конвергенция-2025» и гранта БРФФИ № Т22Мн-005 от 04.05.2022 г. Расчеты были выполнены на вычислительном кластере Института ядерных проблем БГУ.

Литература

1. Cytotoxic effects of chemotherapeutic drugs and heterocyclic compounds at application on the cells of primary culture of neuroepithelium tumors / V. A. Kulchitsky [et al.] // Med. Chem. -2012. - Vol. 8 (1), No 1. - P. 22-32.

2. Effect of the isotiazole adjuvants in combination with cisplatin in chemotherapy of neuroepithelial tumors: experimental results and modeling / V. Potkin [et al.] // Sci Rep. Nature. – 2023. – Vol. 13, No 13624.

3. DFT Study of the Biological Activity of Fullerenol - Cisplatin Conjugate as an Antitumor Therapy Agent / A. Push-karchuk [et al.] // J. Biomed. Res. Environ. Sci. -2023. – Vol. 4, No 2. – P. 179–183.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

В. Д. Долгих

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Россия

Существуют различные способы получения водорода метана. Самым распространенным из них ИЗ является паровая конверсия. Однако в результате реализации этого выбросы метола производятся парниковых газов в окружающую среду. Пиролиз метана позволяет получить высокочистый водород без образования оксидов углерода [1–3]. В этом процессе, который может осуществляться некаталитическими И каталитическими методами, метан разлагается на водород и различные формы углерода. Использование катализатора позволяет интенсиразложения процесс фицировать метана. Во-первых, катализатор снижает температуру реакции до 450-850 °С, что делает термокаталитическое разложение метана менее энергозатратным. Во-вторых, в зависимости от катализатора и используемых эксплуатационных условий, могут быть получены различные формы углеродных наноматериалов [4]. Благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая электро- и теплопроводность, твердость и механическая прочность, а также большая удельная поверхность, различных промышленных ΜΟΓΥΤ быть ценными ДЛЯ бронезащита, применений, как строительные таких материалы, катализаторы и накопители энергии [5-7].

61

В настоящей работе рассматриваются результаты экспериментов, проведенных на реакторе термокаталитического разложения метана в газовой фазе. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Метан поступает в реактор 1, проходит через перфорированный диск 2, необходимый для закрепления катализатора на определенном уровне. Затем газ проходит через нижний слой минеральной ваты 3, служащей для замедления потока газа, предотвращения уноса катализатора 4 через отверстия перфорированного диска 2 и равномерного распределения потока газа по катализатору. В процессе цепной реакции на катализаторе метан разлагается на этан, этилен, ацетилен, водород и углеродные частицы. Углерод образуется в основном на самом катализаторе. Полученная смесь газов проходит через верхний слой минеральной ваты 5, необходимой для предотвращения уноса катализатора 4 и образующегося углеродного продукта, и поступает на хроматограф для дальнейшего анализа.



Рис. 1. Схема термокаталитического реактора

На фотографиях микроструктуры углеродного образца, полученных методом сканирующей электронной микро-

скопии (СЭМ) видно, что основа материала образца представляет собой плотную массу, обладающую волокнистой структурой. В её составе наблюдаются участки с округлыми частицами диаметром 100÷250 нм, образующими агломераты микронного размера. Строение основы представляет собой спек, состоящий из пиролизного графита и углеродных нановолокон (рис. 2)



Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии углеродного продукта (увеличение в 5000 раз)

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа материал поверхности образца состоит из следующих основных химических элементов: углерод, азот, кислород и никель, содержание которых превышает 1 мас.%, а также следующих примесных элементов (с содержанием менее 1 мас.%): алюминий, кремний, хром, железо. На всех проанализированных участках основной компонент материала – углерод, содержание которого составляет более 85 мас.%. Содержащиеся в составе материала образца

примесные соединения являются либо продуктами неполного протекания химических реакций синтеза, либо компонентами катализатора, который использовался при проведении эксперимента.

Проведенный рентгенофазовой анализ углеродных образцов показал, что фазовый состав представляет собой смесь двух модификаций углерода: пиролизного графита и углеродных нанотрубок в количестве 70 и 30% соответственно. Результаты сканирующей микроскопии подтвердили большое количество углеродных нанотрубок в исследуемом материале.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2024-0014) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета (создание новых молодежных лабораторий).

Литература

1. An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value added solid carbon products / R. A. Dagle, V. Dagle, M. D. Bearden [et al.] // Washington : DC: U.S. Department of Energy, 2017.

2. Machhammer O, Bode A, Hormuth W. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale // Chemical Engineering Technology. -2016. - Vol. 39 (6). - P. 1185 - 93.

3. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment / B. Leal Perez, J. A. Medrano Jiménez, R. Bhardwaj [et al.] // Int J Hydrogen Energy. -2021. - Vol. 46 (7). - P. 4917 - 35.

4. Hadian M., Buist K. A., Bos A. N. R, Kuipers J. A. M. Single catalyst particle growth modeling in thermocatalytic

decomposition of methane // Chem Eng J. - 2021. - Vol. 421 (1). - P. 1-9.

5. Saraswat S. K, Pant K. K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane // J. Nat Gas Sci Eng. -2013. - Vol. 13. - P. 52-59.

6. Douven S., Pirard S. L, Heyen G., Toye D., Pirard J. P. Kinetic study of double-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapour deposition over an Fe-Mo/MgO catalyst using methane as the carbon source // Chem Eng J. -2011. - Vol. 175. - P. 396-407.

7. Ashik U. P., Wan Daud W. M. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield // Renew Sustain Energy Rev. -2017. - Vol. 76. - P. 743–767.

ON-OFF CHARACTERISTICS OF PHOTODETECTORS BASED ON SWCNT-SI HETEROJUNCTION

L. A. Dronina¹, N. G. Kovalchuk¹, V. A. Papou¹, A. V. Patapovich¹, S. L. Prischepa^{1,2}

¹Belarusian State University of Informatics and RadioElectronics, Minsk, Belarus, lizadronina@yandex.by ²National Research Nuclear University «MEPhI» Russia, Moscow

based photodetectors based Carbon on SWCNT/Si heterojunction demonstrate high photoelectric performance due to their high carrier mobility and excellent optoelectronic properties. However, almost all SWCNT-based heterostructures to date have been fabricated by depositing pre-formed and purified nanotubes onto the prepared main surface of a photodetector (PD) window. Α serious drawback of this method its is lack of manufacturability, which is an obstacle to the development of a viable industrial technology for formation of high responsivity SWCNT-based PD components for photonic integrated circuits.

In this work, we have reported a simple and feasible route for a straightforward and scalable synthesis of high-quality, hightransparent SWCNT thin films deposited directly on a PD window. With an optimal SWCNT transparency of 74% (at 550nm), the SWCNT-based photodetector exhibits excellent photoelectric response from the visible region (450 and 642 nm) with a high responsivity (R_{λ}) of 1.11 A/W and 1.34 A/W and detectivity (D) of 1.9×10^{11} Jones and 2.3×10^{11} Jones at -3V bias at 450 nm and 642 nm respectively. Besides, the external quantum efficiency (EQE) reaches a value of 306% at 450 nm and the response of the devices is comparable to the commercial photodetectors based on Si technology. Finally, the SWCNT film-based photodetectors fabricated in this work provide stability under laboratory conditions for at least 1 year. These results provide important insights for the future integration of carbon nanotubes with silicon device technology.

A SWCNT/Si heterojunctions were fabricated as follows. First, prior to the deposition, the surface of the Si active area was cleaned by etching in a hydrofluoric acid and, afterward, SWCNT thin films, containing randomly oriented nanotubes, were directly grown on them, employing the FCCVD method based on the catalytic decomposition of liquid hydrocarbon by pyrolyzing solutions of ethanol-ferrocene [1].

A precursor solution was prepared by dissolving at room temperature proper amount of the ferrocene powder ($Fe(C_5H_5)_2$, purity) in ethanol (C₂H₅OH, 99.8% 98% purity). The ferrocene/ethanol solution was mechanically stirred for 5 minutes and next transferred into a container (syringe) attached to the atomizer. We used a specially designed syringe-based device, driven by an electric motor for controlling the injection rate, which in our case was equal to 0.2 ml/min. After connecting all equipment, Ar (99.99% purity) was fed into the system as gas carrier (it contributed to remove oxygen from the system). Ar flow was constant and equal to 100 sccm during the entire process and was regulated by a gas flow controller. The furnace was heated to the setting 1050 °C temperature in approx. 30 min time. After the furnace temperature was stable, the atomizer was turned on. The volume of ferrocene/ethanol solution introduced during a given process was 1.5 ml.

Product of the reaction, i.e. SWCNTs were blown out of the reactor hot zone by argon, forming a SWCNT film directly on the Si substrates placed in the cold part of the reactor tube. The deposition temperature is one of the key parameters. In particular, the growth rate of the film, the resulting density of nanotubes and their structure depend on it. As a result of numerous tests, we found that SWCNT/Si heterojunctions, optimal for our purposes, were obtained in the reactor zone, where the temperature did not exceed 200 $^{\rm o}C.$

After the deposition we sprayed the surface of the SWCNT film with ethanol to improve the adhesion between the film and substrate, at the same time we wiped the edges of the device to avoid unwanted contacts between metal electrodes and the substrate.

The SEM image (Fig. 1, *a*) shows that the film is composed of SWCNTs bundles with smooth surfaces and each SWCNT is interconnected randomly. The single-walled nature of the nanotubes was proven by Raman spectroscopy (Fig. 1, *b*), and the average diameter of observed both semiconducting and metallic SWCNTs was estimated to be ≈ 1.06 nm.



Fig. 1. Zoomed-in view SEM image of the electrode (finger) including SWCNT film on Si/SiO₂ interface (*a*). Raman spectra of SWCNTs on PD substrate detected by 33 nm. Designations S or M are used to denote the electronic transition energies E_{ii}^{M} for metallic (shaded yellow) and E_{ii}^{S} for semiconducting (shaded blue) SWCNTs, respectively (*b*)

To further characterize the optoelectronic performance of the SWCNT/Si heterojunction photodetectors, I-V curves were measured both in the dark and under illumination as shown in Fig. 2. Based on this result, a number of basic metrics of the photodetector were determined [2].

The SWCNT-based photodetector demonstrates good responsivity (R_{λ}) values of 1.11 and 1.34 *A/W*, competitive detectivity values of 1.9×10^{11} and 2.3×10^{11} Jones, and excellent *EQE* values of 306% and 259% at V = -3 V for 450 and 642 nm respectively.



under 642 and 450 nm illumination

The fast response time of charge carriers which is defined as time immediately after absorption to change the photoinduced signal is crucial for most commercial photodetectors. By connecting the SWCNT-based photodetector to an external resistor we measured the dynamic voltage of the resistor with an oscilloscope under 642 nm light illumination with an incident power of 0.32 W/cm². The time response characteristics of our photodetector are shown in Fig. 3. It is clear that the sharp switching curve of voltage can be observed when the light is turned on or off. It is also worth noting that the rise time and fall time were extracted from the dynamic voltage signal waveform and both these values do not exceed $40\mu s$.



Fig. 3. Time-dependent measurement under 642 nm illumination with a frequency of 150 Hz and 1 kHz

References

1. Structural and magnetic investigation of single wall carbon nanotube films with iron based nanoparticles inclusions synthesized by CVD technique from ferrocene/ethanol solution / I. V. Komissarov [et al.] // Physica Status Solidi C. -2013. - Vol. 10, No 7–8. – P. 1176–1179.

2. Di Bartolomeo A. Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction // Physics Reports. – 2016. – Vol. 606. – P. 1–58.

АППРОКСИМАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Н. А. Журавский, Е. В. Коробко, Л. В. Маркова

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, mikalai.zhur@tut.by

Введение. Благодаря возможности целенаправленно физические свойства магнитореологических изменять жидкостей (МРЖ) при воздействии магнитного поля область применения этих материалов расширяется очень быстро [1]. Изучению реологических свойств МРЖ и проектированию устройств на их основе посвящено много работ [2, 3]. Зависимой от поля теплопроводности МРЖ уделялось гораздо меньше внимания, несмотря на ее важность для рассеивания тепла в активных демпфирующих устройствах и потенциальных новых приложениях [4]. Знание коэффициента теплопроводности позволит рассчитать характеристики теплопередачи при течении МРЖ в гидравлических каналах устройств с их использованием и определить поле температур в жидкости, что необходимо для разработки корректных алгоритмов управления характеристиками МРЖ в различных условиях эксплуатации.

В данной работе описаны результаты исследования коэффициента теплопроводности λ МРЖ в магнитном поле в диапазоне напряженностей H 0–300 кА/м и изменении температуры от 20 до 40 °C.

Материалы и оборудование. Исследованная магнитореологическая жидкость содержит 20 об.% карбонильного
железа в синтетическом масле Mobil. Для определения коэффициента теплопроводности МРЖ в магнитном поле использовался метод неограниченного плоского слоя. Исследуемая МРЖ помещается в зазор шириной 1,5 мм между двумя круглыми медными пластинами диаметром 50 мм, закрепленными соответственно в верхней и нижней частях разборного теплоизолированного корпуса измерительной ячейки. Нижняя пластина термостатируется, контроль ее температуры производится медь-константановыми термопарами. Верхняя пластина нагревается расположенным на ней плоским спиральным нагревателем, три термопары служат для измерения температуры и контроля равномерности нагрева пластины. Для учета тепловых потерь в верхней части корпуса размещены две термопары на расстоянии 6 мм друг от друга. Ячейка размещается между полюсами электромагнита. По разности температур на пластинах, геометрическим параметрам ячейки и мощности, выделяемой нагревателем, рассчитывается коэффициент теплопроводности жидкости.

Результаты и обсуждение. Результаты экспериментов по определению коэффициента теплопроводности приведены в табл. 1.

Таблица 1

<i>Н</i> , кА/м	T, °C				
	20	25	30	35	40
0	0,378	0,365	0,295	0,197	0,171
50	0,504	0,47	0,398	0,265	0,223
100	0,546	0,522	0,415	0,285	0,244
200	0,593	0,529	0,436	0,327	0,291
300	0,639	0,566	0,467	0,399	0,354

Теплопроводность МРЖ [λ , Вт/(м·К)] при различной напряженности магнитного поля *H* и температуре *T*

Математический анализ экспериментальных данных показал, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности при всех значениях напряженности магнитного поля H хорошо аппроксимируется линейной функцией (рис. 1, a):

$$\lambda(T)=aT+b.$$

Параметры аппроксимации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Н, кА/м	<i>а</i> , Вт/(м·К ²)	<i>b</i> , Вт/(м·К)
0	-0,012	0,634
50	-0,015	0,838
100	-0,017	0,915
200	-0,016	0,926
300	-0,015	0,934

Параметры линейной аппроксимации коэффициента теплопроводности

Как видно из табл. 2, угол наклона этих прямых имеет совпадение по двум значащим цифрам после запятой. Следовательно, изменение напряженности магнитного поля оказывает влияние в основном на значение параметра *b*.

Однако эта модель не допускает экстраполяцию на диапазон температур T > 45 °C, т. к. в этом случае значение $\lambda(T)$ становится отрицательным. Поэтому решено было в качестве эмпирической модели взять экспоненциальную функцию следующего вида (рис. 1, δ):

$$\lambda(T) = Ke^{mT}$$
.



Рис. 1. Линейная (*a*) и экспоненциальная (*б*) аппроксимации коэффициента теплопроводности λ МРЖ в магнитном поле: • -H = 0, + -H = 100 кА/м, • -200 кА/м, × -300 кА/м

Параметры экспоненциальной аппроксимации приведены в табл. 3.

Таблица 3

<i>H</i> , кА/м	<i>К</i> , Вт/(м·К)	m, K^{-1}
0	1,017	-0,044
50	1,351	-0,044
100	1,4741	-0,044
200	1,337	-0,038
300	1,202	-0,031

Параметры экспоненциальной аппроксимации коэффициента теплопроводности

При этом параметр K можно рассматривать как функцию напряженности магнитного поля. В пользу такого утверждения свидетельствует тот факт, что экспоненциальные кривые практически параллельны друг другу. Расчеты показали, что функция K(H) является слабой квадратичной зависимостью.

Заключение. Методом неограниченного плоского слоя определен коэффициент теплопроводности магнитореологической жидкости в зависимости от напряженности магнитного поля и температуры. Методами регрессионного анализа зависимость коэффициента теплопроводности от температуры аппроксимирована экспоненциальной функцией с множителем, зависящим от напряженности магнитного поля. Полученные аппроксимации могут быть использованы для расчета характеристик теплообменных процессов, протекающих в управляемых гидравлических устройствах с МРЖ, и при разработке алгоритмов управления параметрами магнитореологических жидкостей.

Литература

1. Ahamed R., Choi S.-B., Ferdaus M. M. A state of art on magnetorheological materials and their potential applications // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2018. – Vol. 29, No 10. – P. 2051–2095.

2. Park B. J., Fang F. F., Choi H. J. Magnetorheology: materials and application // Soft Matter. -2010. - Vol. 6. - P. 5246–5253.

3. Morillas J. R., de Vicente J. Magnetorheology: a review // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16. – P. 9614–9642.

4. Cha G., Ju Y. S., Ahuré L. A., Wereley N. M. Experimental characterization of thermal conductance switching in magnetorheological fluids // Journal of Applied Physics. -2010. - Vol. 107, No 9. -09B505.

МИКРОСТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Sn–Zn, ЛЕГИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ

Д. А. Зерница¹, В. Г. Шепелевич²

¹УО Мозырский государственный педагогический университет имени И. П. Шамякина, г. Мозырь, Беларусь ²Белорусский государственный университет, г. Минск

Пайка металлических материалов является высокопроизводительным технологическим процессом соединения деталей между собой. Ограничение на применение свинецсодержащих сплавов был введён директивой Совета Европы по экологической безопасности, в связи с чем в электронной промышленности возникла серьезная техническая проблема перехода на бессвинцовую пайку. Во избежание полной смены техпроцесса пайки актуальным является создание сплавов, имеющих температуру плавления близкую к точке плавления эвтектического сплава Sn–Pb [1].

В связи с тем, что сверхбыстрая закалка позволяет повысить прочность сплавов можно рассчитывать получить этим методом сплавы, имеющие однородную и дисперсную структуру с узким интервалом плавления, что актуально для уменьшения отрицательного температурного воздействия на элементы микросхем в процессе пайки [2]. Дисперсность и равномерность распределения фаз особенно актуально при порошков паяльных производстве паст с мелким И зерном, обеспечивающим общую ультрамелким миниатюризацию изделий в микронных диапазонах интегральных схем. К преимуществам метода также стоит отнести его низкую энергоемкость, простоту техпроцесса и возможность получения материалов в виде тонких фольг без дополнительной механической обработки. В этом случае быстрозатвердевшие фольги можно размещать между паяемыми изделиями, полностью заполняя весь слой в области пайки, а затем производить нагрев зоны.

Совокупность исследований, проведённых ДО настоящего времени в области физики неравновесных состояний, имеют неполноту с точки зрения исследования материалов с невысоким содержанием легирующих компонент. Между тем такие сплавы являются перспективными с экономической зрения ввиду низкой стоимости точки производства из-за отсутствия необходимости использовать высокотемпературные вакуумные получения печи для сплавов

Исследуемые материалы фольг изготавливались методом сверхбыстрой кристаллизации, что описывалось в работе [3]. Микроструктура быстрозатвердевших фольг и распределение компонентов в месте паяных слоёв исследовались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия). Для качественного определения состава использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Текстура быстрозатвердевших фольг исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV.

В сплаве $(Sn-Zn)_{3BT}$ -4 мас.% Sb наблюдаются дополнительные рефлексы, которые не принадлежат твёрдому раствору Zn (рис. 1). Эти отражения соответствуют фазе Zn₄Sb₃, имеющей орторомбическую кристаллическую решётку [4]. С ростом концентрации сурьмы в эвтектическом сплаве количество фаз антимонида растёт. Таким образом, сурьма образует с цинком соединение Zn₄Sb₃. Параметры ячеек составляют: a = 7,98 Å, b = 7,49 Å, c = 10,72 Å.

С увеличением содержания сурьмы в эвтектическом сплаве Sn-8,8 мас.% Zn наблюдается смещение рефлексов в

сторону меньшего угла, и параметр элементарной ячейки увеличивается с 5,826 до 5,832 Å. Таким образом, легирование эвтектического сплава Sn-8,8 мас.% Zn сурьмой приводит к увеличению значения элементарной ячейки *a*, что указывает на образование пересыщенного твёрдого раствора замещения на основе олова.



Рис. 1. Рентгенограммы быстрозатвердевших фольг сплавов $(Sn-Zn)_{_{3BT}} - x$ мас.% Sb (x = 2; 4)

Состав сплава (Sn-Zn)_{эвт}-2 мас.% Sb близок к эвтектическому, концентрация цинка составляет 8,2 мас.%.

На рис. 2, *а* представлена микрофотография быстрозатвердевшей фольги сплава $(Sn-Zn)_{3BT}-2$ мас.% Sb, на которой наблюдаются тёмные выделения, окружённые серым фоном. Установлено, что тёмные участки соответствуют выделениям, обогащённых цинком, а серая область – эвтектической смесью олова и цинка. Отметим, что сурьма однородно распределена в серой матрице эвтектики, а в тёмных областях, где наблюдается высокое содержание цинка, распределение сурьмы вблизи этой линии имеет пониженную концентрацию. Микрофотография поверхности быстрозатвердевшего сплава $(Sn-Zn)_{3BT}-2$ мас.% Sb представлена на рис. 2, *б*. Выделения цинка имеют преимущественно сфероидальную форму и имеют равномерное распределение. Средний размер выделений цинка равен 0,28 мкм, количество более мелких частиц на поверхности преобладает над более крупными (размер крупных достигает 1 мкм).



Рис. 2. Распределение компонентов в фольге быстрозатвердевшего сплава (Sn–Zn)_{эвт}–2 мас.% Sb (*a*); фотография поверхности быстрозатвердевшей фольги сплава (Sn–Zn)_{эвт}–2 мас.% Sb (*б*)

При исследовании зависимости микротвёрдости литых сплавов и быстрозатвердевших фольг от концентрации сурьмы был выявлен нелинейный характер её роста. Скорость охлаждения влияет на формирование структуры: помимо измельчения фазы цинка, равномерно распределённой в оловянной матрице, наличие интерметалли- Zn_4Sb_3 способствует увеличению соединения ческого микротвёрдости. Дисперсные сфероидальные частицы цинка, вкраплённые в серую матрицу олова, способствуют увеличению микротвёрдости сплавов по сравнению с литыми. Для исследуемых сплавов наблюдается увеличение микротвёрдости с ростом концентрации сурьмы.

При комнатной температуре после получения быстрозатвердевших фольг наблюдается распад пересыщенного твердого раствора. При анализе графика зависимости микротвёрдости *H*_u от времени выдержки при комнатной температуре в течение 2100 ч. в сплавах $(Sn-Zn)_{_{3BT}}$ х мас.% Sb (x = 2–4) установлено, что с продолжительностью времени старения не изменяется средний показатель микротвёрдости 363 МПа и 493 МПа при легировании 2 и 4 мас.% Sb соответственно, что говорит о стабильности сплавов при длительной выдержке.

Таким образом, легирование эвтектической системы олово-цинк сурьмой приводит к увеличению дисперсности структуры по сравнению с чистой эвтектикой. В фольге образуются фазы цинка и олова, а также присутствуют интерметаллические соединения антимонида цинка Zn₄Sb₃. Быстрозатвердевшие фольги находятся в неустойчивом состоянии, и при выдержке происходит распад пересыщенного твёрдого раствора, связанный с выделением частиц цинка и сурьмы из матричной фазы олова.

Литература

1. Lead free solder alloys Sn-Zn and Sn-Sb prepared by mechanical alloying / M. Huang, C. Wu, J. Lai, [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. -2000. - Vol. 11. -P.57-65.

2. Васильев В. А., Митин Б. С., Пашков И. Н. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы); под ред. Б. С. Митина. – М. : Интермет инжиниринг, 1998. – 400 с.

3. Shepelevich V. G., Zernitsa D. A. The Formation of the Structure of the Alloys of the Tin–Zinc System upon High-Speed solidification // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Vol. 12, No 4. – P. 1094–1099.

4. Mevlü. Şahin, F. Karakurt The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn-Zn eutectic alloy // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2018. – P. 48–54.

ПОГЛОЩЕНИЕ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ ПРОФИЛИРОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ Si₃N₄/Ti/Si₃N₄

С. В. Козодоев^{1, 2}, А. И. Мухаммад¹, П. И. Гайдук¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, serikoz12345@gmail.com ²ОАО «Интеграл», г. Минск, Беларусь

Введение. Одним из значимых параметров инфракрасных сенсоров является эффективность поглощения излучения в ИК-области оптического спектра [1]. В частности, поглощение может быть усилено за счёт включения в конструкцию термочувствительного элемента микро/нанометаллических профилированных слоёв, граничащих с диэлектрическими слоями [2]. В подобных структурах могут возникать плазмонные колебания, усиливающие поглощение в инфракрасном диапазоне [3]. Формируя металлические структуры различной топологии, можно варьировать вид и интенсивность кривых поглощения. В настоящей работе методами FDTD моделирования получены спектры поглощения структур Si₃N₄/Ti/Si₃N₄ и исследовано влияние топологии Ti на уровень поглощения ИК-излучения в структурах Si₃N₄/Ti/Si₃N₄.

Материалы и методы. На рис. 1 приведена схема исследованных в настоящей работе структур $Si_3N_4/Ti/Si_3N_4$ с различной топологией Ті. Между слоями Si_3N_4 расположен слой Ті, выполненный в виде структур типа рамки с квадратными решётками (1), квадратных рамок размера L (2) и D(4), и перекрестия (3). Области внутри структур были заполнены Si_3N_4 . Для наглядности все варианты топологий отображены вместе. Профилированные структуры располагались на высоте 2,5 мкм над золотым зеркально-отражающим слоем толщиной 0,1 мкм.

В настоящей работе исследованы структуры со следующими параметрами: H = 50 нм, h = 50 нм, D = 6 мкм, d = 1 мкм, L = 3 мкм, c = 1,5 мкм.



Рис.1. Схема исследуемых структур с различными топологиями Ti

Моделирование проводилось методом конечных разностей во временной области в программной среде FDTD Solutions [4]. Интенсивность поглощения рассчитывалась исходя из соотношения $I(\lambda) = 1-R(\lambda)-T(\lambda)$, где $R(\lambda) - доля$ отражённого и $T(\lambda) - доля$ прошедшего излучения. Оптические характеристики кремния, нитрида кремния, золота и титана взяты из [5, 6] Для расчетов использовались периодические граничные условия в плоскостях XZ и YZ, а в плоскостях XY – поглощающие идеально согласованные слои (PML). Шаг сетки в области структур составлял 10 нм, в области зеркала – 50, во всех остальных областях – 100 нм. Излучение поступало перпендикулярно поверхности структур.

Результаты и обсуждения. На рис. 2 приведены спектры поглощения структур $Si_3N_4/Ti/Si_3N_4$ для четырёх различных топологий слоя Ti.



Рис. 2. Спектры поглощения структур $Si_3N_4/Ti/Si_3N_4$ в зависимости от типа топологии слоя Ti. *1* – рамка с квадратными решётками, 2 и *4* – квадратные рамки размером 3 и 6 мкм соответственно, *3* – перекрестие

Спектры поглощения с различной топологией показали различие в уровне поглощения. Так, для топологии рамки с квадратными решётками (1) уровень поглощения превышает 80% в диапазоне 7.5–8.5 мкм, Структуры типа перекрестие (3) демонстрируют высокий (>80%) уровень поглощения в широком диапазоне 9.2–14 мкм. Спектры поглощения рамочных структур (2, 4) показывают, что размер рамок существенно влияет на вид и интенсивность спектра поглощения. Рамки с размером 3 мкм (2) обладают двумя пиками поглощения на длинах волн 7 и 10.5 мкм с интенсивностью 99 и 79% соответственно. В случае рамок размером 6 мкм спектр поглощения не имеет выраженного пика и демонстрирует высокое (>80%) поглощение в диапазоне 8.5–14 мкм. Высокий уровень поглощения ИК-излучения может объясняться возникновением плазмонных эффектов в структурах. Топология металлических структур является одним из определяющих факторов, влияющих на эффективность поглощения в различных диапазонах длин волн [7]. Различия в спектрах поглощения могут возникать из-за того, что поле локализуется в разных областях структур с разной интенсивностью, что приводит к существенно разным результатам для различных топологий.

Заключение. Таким образом, с помощью метода конечных разностей во временной области были получены спектры поглощения структур $Si_3N_4/Ti/Si_3N_4$ в диапазоне 6– 14 мкм. Установлено, что уровень поглощения существенно зависит от топологии Ti. Наименьшим уровнем поглощения обладает структура типа рамки с квадратными решётками. Показано, что структуры с квадратными рамками размером 6 мкм и перекрестия могут обеспечивать высокий уровень широкополосного поглощения, в то время как структуры типа рамки с квадратными решётками, а также структуры с квадратными рамками размером 3 мкм показывают высокий уровень поглощения только в узких диапазонах длин волн.

Исследования выполнены в рамках проекта государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702), а также при финансовой поддержке БРФФИ в рамках гранта T-22-030.

Литература

1. Xiaochuan Lyu. Recent Progress on Infrared Detectors: Materials and Applications. Highlights in Science // Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 27. – P. 191–200.

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

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

4. Nanophotonic FDTD Simulation Software [Electronic resource]. Lumerical FDTD. – Mode of access, https://www.lumerical.com/products/fdtd, Date of access: 04.2024.

5. Luke K., Okawachi Y., Lamont M. R. E., Gaeta A. L., Lipson M. // Opt. Lett. – 2015. – Vol. 40, No 21. – P. 4823–4826.

6. Palik E. D. Handbook of Optical Constants of Solids // Academic Press . – 1985. – Vol. 2.

7. Майер А. Плазмоника: теория и приложения. – Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

В. Л. Колпащиков¹, А. А. Мечай²

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, г. Минск ²Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Рассмотрены возможности использования углеродных нанотрубок в производстве автоклавного ячеистого бетона пониженной плотности. Исследованы различные варианты ввода углеродных нанотрубок в ячеисто-бетонную смесь. Установлен механизм процесса формирования плотной мелкокристаллической структуры межпоровых перегородок при использовании углеродных нанотрубок в качестве центров направленной кристаллизации. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона плотностью 300 кг/м³ превышает уровень обычного образца в 1,9 раза, что является предпосылкой для энерго- и ресурсосбережения в производстве данного материала и его применения в строительстве.

Введение. В настоящее время перспективы использования углеродных нанотрубок (УНТ) в промышленности строительных материалов вызывают огромный интерес. Это объясняется тем, что они в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик строительных материалов: повышению прочности, водонепроницаемости и морозостойкости, снижению значений деформации усадки. Нанотехнологии широко используются для улучшения структуры и свойств ряда строительных материалов, что при введении углеродных наносистем значительно меняется структура продуктов твердения гипсовых вяжущих. Кристаллы CaSO₄·2H₂O пластинчатой формы трансформируются в ромбовидную с более плотной упаковкой, при этом наблюдается уменьшение дефектности самих кристаллов. При дозировке углеродных нанотрубок 0,05% достигнуто повышение прочности поризованной ангидритовой композиции на 30–50% [1]. Отмечено, что при введении УНТ достигается активация процессов гидратации ангидрита в поризованной фторангидритовой композиции, происходит повышение прочности, улучшается однородность и стабильность пор, а также снижается теплопроводность композиции [2].

В настоящее время большой интерес проявляется к использованию УНТ для наноармирования материалов на основе цемента. Наномодифицированный тяжелый бетон характеризуется относительно невысоким приростом прочности (10-15% по сравнению с обычными образцами), но обладает повышенными показателями морозостойкости, трещиностойкости, пониженной величиной усадки и устойчивостью к воздействию химической коррозии. При введении в бетонную смесь УНТ цементный камень армируется на микроуровне, оптимизируется его структура [3]. В [4] описан процесс введения УНТ в бетонную смесь в виде диспергированной суспензии с использованием поверхностноактивных веществ. Оптимальное содержание УНТ составило 0,006% от массы цемента, при этом прочность на изгиб увеличилась на 45,1% по сравнению с контрольным образцом, а прочность на сжатие – на 96,8%. Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию гидросиликатной матрицы с образованием плотной бездефектной оболочки по поверхности твердых фаз, включая гидратированные частицы цемента и заполнителя. Кроме того, интенсифицируются процессы гидратации портландцемента, что способствует зарастанию усадочных трещин (рис. 1).



Рис. 1. Зарастающая трещина в структуре гидросиликатной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками [4]

Известны работы по использованию УНТ для улучшения свойств неавтоклавных пенобетонов. Предварительное диспергирование ультразвуком УНТ приводило к увеличению прочности на сжатие на 18,6% [5]. В то же время имеются данные, которые показывают, что в присутствии углеродных нанотрубок прочность цементного пенобетона увеличивается в 1,7–2 раза, а теплопроводность изделий снижается на 20%. Применение нанотрубок приводит к созданию в минеральной матрице субмолекулярных структур, которые формируют межфазные слои, армированные нанообразованиями [6].

Установлена возможность использования дисперсии углеродных наноматериалов в составе автоклавного ячеистого бетона [7, 8], в котором УНТ служат центрами кристаллизации гидросиликатов кальция и стимулируют формирование структуры твердеющего известково-кремнеземистого вяжущего с высокой степенью закристаллизованности по сравнению с бездобавочным контрольным образцом. Прирост прочности на сжатие увеличивается до 24%.

Проведенный анализ работ, выполненных в области использования УНТ в составе строительных материалов, показывает, что эффективность их действия зависит от двух основных факторов: высокой степени диспергации УНТ и равномерности их распределения в смеси. В процессе синтеза углеродные нанотрубки объединяются в агломераты и обвысокой поверхностной энергией, ладают причем наночастицы трудно распределяются на единичные наноструктуры в водной дисперсионной среде и требуют специальных технологий. Для решения этой проблемы используется диспергирование УНТ при помощи переменного магнитного поля, ультразвука и гидродинамической кавитации. Для стабилизации полученных суспензий могут использоваться поверхностно-активные вещества. Применение данных методов диспергации не приводит к значительному увеличению механической прочности модифицированной цементной матрицы либо характеризуются сложностью аппаратурного оформления. В связи с этим актуальна разработка новых подходов к эффективному использованию углеродных наноматериалов для модифицирования твердеющих вяжущих композиций.

Результаты исследований и обсуждение. На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проведены исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения пониженной плотности. С учетом проведенного выше анализа работ на начальном этапе исследования УНТ вводились в ячеисто-бетонную смесь в виде суспензии, однако, прочность ячеистого бетона осталась на прежнем уровне. Поэтому, была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона. Ячеистобетонная смесь содержит значительную долю воды (водотвердое отношение составляет 0,5:0,6), что предопределяет присутствие нанотрубок в основном в поровой жидкости. Для эффективной работы их в качестве центров направленной кристаллизации при гидросиликатном твердении, необходимо обеспечить присутствие нанотрубок не в порах, а непосредственно в области взаимодействия кварца и гидроксида кальция. Известен эффект механоактивации при совместном помоле извести и кварцевого песка с получением известково-кремнеземистого вяжущего, в том числе и за счет проникновения частиц извести в микро- и макродефекты частиц кварца, образующихся при их измельчении. Это позволяет ускорить процесс взаимодействия кварца и гидроксида кальция при автоклавировании благодаря большей поверхности контакта реагирующих фаз. Совместное измельчение данных материалов в мельнице будет способствовать проникновению нанотрубок в микродефекты зерен кварца и обеспечивать образование центров направленной кристаллизации гидросиликатов кальция различной основности непосредственно в области формирования цементирующего вещества. Для подтверждения этого предположения были исследованы несколько вариантов ввода УНТ в ячеисто-бетонную смесь: при сухом и мокром способах помола песка и при помоле известково-кремнеземистого вяжущего.

Для приготовления ячеисто-бетонной смеси использовались следующие сырьевые материалы: кальциевая известь CL70 с содержанием активного CaO 72%, портландцемент СЕМ I-42,5 R, кварцевый песок с содержанием свободного кварца 89%, алюминиевая пудра с содержанием активного алюминия 92–93%. Ячеисто-бетонная смесь была рассчитана на плотность бетона 300 кг/м³ и содержала 16,75% портландцемента, 49,74% песчаного шлама в пересчете на сухой кварцевый песок, 33,16% известково-кремнеземистого вяжущего с активностью 40%, 0,35% алюминиевой пудры при водотвердом отношении, равном 0,48. Дозировка углеродных нанотрубок была выбрана на основании результатов собственных поисковых исследований и составила 0,01% от массы сухих компонентов ячеисто-бетонной смеси. Помол компонентов ячеисто-бетонной смеси осуществлялся в лабораторной мельнице при одинаковой массе измельчаемых проб. Запаривание образцов проводилось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и

времени выдержки при рабочем давлении 6 ч. Анализ полученных результатов показал, что наиболее эффективным является ввод углеродных нанотрубок в состав известковопесчаного вяжущего при совместном помоле кварцевого песка и извести. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличился в 1,5–1,9 раза в зависимости от времени помола. В то же время введение углеродных нанотрубок в состав песка при его помоле по сухому и мокрому способам является неэффективным либо приводит к незначительному увеличению прочности (на 15–20%).

Полученные результаты можно также объяснить с точки зрения механохимии, изучающей изменение свойств веществ и их смесей, а также физико-химические превращения при механических воздействиях. Авторами работы [9] отмечено, что часть гидроксида кальция взаимодействует с кварцем еще в процессе помола за счет механохимических твердофазовых реакций, образуя на поверхности зерен кварца квазиаморфные силикаты кальция, которые гидратируютавтоклавировании. при В связи этим можно ся с предположить, что в присутствии углеродных нанотрубок интенсифицируется процесс гидратации квазиморфных новообразований, а также изменяется механизм формирования кристаллической структуры продуктов гидросиликатного твердения, что и определяет физико-механические свойства готового материала.

На рентгенограмме наномодифицированного образца (рис. 2) фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: β-кварца, низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(I) (общепринятое обозначение гидросиликатов кальция с молярным соотношением Ca:Si равным 0,8–1,5, по классификации Х. Тейлора), тоберморита, ксонотлита. По сравнению с контрольном образцом увеличивается интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита и ксонотлита, что обусловливает упрочнение межпоровых перегородок и, следовательно, повышение прочности готовых изделий. Наличие указанных соединений подтверждается результатами дифференциально-термического анализа.

Эндоэффект с минимумом при температуре 750–770 °С является суммарным эффектом декарбонизации кальцита, вносимого в систему с известью, и дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава. По потере массы в высокотемпературной области можно судить о количестве низкоосновных гидросиликатов кальция в образцах. Исходя из данных термогравиметрического анализа установлено, что потеря массы в интервале температур 700–780 °С в контрольном образце составляет 2,1 мас.%, а в наномодифицированном – 3,4 мас.%, что свидетельствует о более высоком содержании низкоосновных гидросиликатов кальция.

Экзоэффект при 840–860 °С соответствует кристаллизации волластонита, образовавшегося при дегидратации тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. У наномодифицированного образца данный эффект интенсивнее, что свидетельствует о более высоком содержании тоберморита, обеспечивающего высокую прочность материала межпоровых перегородок. На основании анализа электронно-микроскопических снимков (рис. 3) установлено, что макроструктура наномодифицированного образца отличается меньшей степенью дефектности по сравнению с контрольным образцом.

Исследование наиболее типичных участков микроструктуры показало, что характерной особенностью наномодифицированного ячеистого бетона является наличие в составе межпоровых перегородок большого количества волокнистых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, создающих прочный пространственный кристаллический каркас. Микроструктура контрольного образца отли-



Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона: *a* – контрольный образец, *б* – наномодифицированный

чается наличием большого количества гелеобразных субмикрокристаллических фаз.

Заключение. 1. В настоящие время перспективным является использование многостенных УНТ в индустрии строительных материалов. Сверхмалые добавки УНТ способствуют существенному изменению их физико-механических свойств: увеличивается прочность, морозостойкость, снижаются значения деформации усадки, повышается устойчивость к воздействию химической коррозии. 2. Проведенные исследования позволили установить положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения. УНТ выполняют функцию центров направленной кристаллизации продуктов гидратации и твердения и обеспечивают качественное изменение структуры автоклавного ячеистого бетона. 3. Микроструктура межпоровых перегородок наномодифицированного автоклавного ячеистого бетона характеризуется высокой степенью закристаллизованности гидросиликатов кальция и меньшим количеством гелеобразных субмикрокристаллических фаз.

Литература

1. Бурьянов А. Ф. Модификация структуры и свойств материалов на основе гипса и ангидрита ультра- и нанодисперсными добавками // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2011. – № 41. – С. 91–95.

2. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Крутиков В. А. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 70–72.

3. Батяновский Э. И., Якимович В. Д. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Проблемы современного

бетона и железобетона : матер. III Междунар. симпозиума, Минск, 09–11 ноября 2011 г. : в 2 ч. / Институт БелНИИС. – Минск : Минсктиппроект, 2011. – Ч. 2 : Технология бетона. – 2011. – С. 53–684.

4. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Корженко А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 47–50.

5. Сырьевая смесь для изготовления ячеистых материалов и способ ее приготовления: пат. 2422408 РФ С04В 38/02 / В. А. Перфилов, А. В. Котляревская, О. А. Кусмарцева : заявитель В. А. Перфилов, А. В. Котляревская, О. А. Кусмарцева. – 2011. – 6 с.

6. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Бурьянов А. Ф. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 99–102.

7. Keriene J., Kligys M., Laukaitis A. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of nonautoclaved and autoclaved aerated concretes // Construction and Building Materials. – 2013. – No 49. – P. 527–535.

8. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Корженко А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // Строительные материалы. – 2013. – № 2. – С. 25–29.

9. Тихомирова И. Н., Макаров А. В. Механизм фазообразования и твердения механоактивированных известковокварцевых смесей при тепловлажностной обработке // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 44–48.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ СVD-ГРАФЕНА

А. О. Конаков^{1, 2}, С. А. Воробьева¹, Н. Н. Дремова², Н. А. Казимиров³, А. А. Харченко³, А. К. Федотов³, Ю. А. Федотова³

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, г. Минск, artjom7777@gmail.com ²ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия ³Научно-исследовательский институт ядерных проблем БГУ, г. Минск

Введение. Гибридные материалы графен-наночастицы металлов находят применение при создании фотовольтаических преобразователей [1], датчиков магнитного поля [2], материалов электродов для суперконденсаторов [3] и литийионных батарей [4], электрохимических сенсоров [5–7].

Модификацию графена с целью получения гибридных материалов графен-наночастицы металла осуществляют различными методами: PVD [8], CVD [9], распылением ранее полученной суспензии [10], электрохимическим осаждением [11, 12]. При этом, как следует из анализа литературных данных, модификация графена с использованием метода электрохимического осаждения металлов позволяет получать гибридные структуры с наиболее воспроизводимыми электрическими свойствами по сравнению с другими методами [12]. Известно, что уменьшение содержания соли кобальта в электролите приводит к увеличению размеров осаждаемых частиц кобальта на поверхности CVD-графена. [13, 14].

Цель данной работы – изучение влияния концентрации соли никеля в электролите на морфологию и дисперсность наночастиц никеля, электроосаждаемых на поверхность CVD-графена.

Методика эксперимента. В работе использовали СVD-графен производства ООО «РУСГРАФЕН» (Институт общей физики РАН, г. Москва), нанесенный на SiO₂/Si. Электроосаждение наночастиц никеля проводили в потенциостатическом режиме при катодном потенциале 1,15 В в течение 0,1 с. Вспомогательным электродом служила платиновая фольга. В качестве электролитов использовали растворы следующих составов: $\mathbb{N} = 1 - 0,5$ M NiCl₂, 0,5 M H₃BO₃; $\mathbb{N} = 2 - 0,5$ мM NiCl₂, 0,5 M H₃BO₃.

Морфологию наночастиц никеля изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе SUPRA 1455 VP (Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии, г. Черноголовка). Плотность распределения частиц рассчитывали в программе ImageJ путем обработки снимков, с помощью функции Treshold (рис. 1).

Результаты. На рис.1, *а* представлены РЭМ-снимки поверхности графена с осажденными наночастицами никеля из электролита № 1. Из электролита с концентрацией хлорида никеля 0,5 М никель осаждается в виде дискретных наночастиц округлой формы размером от 5 до 60 нм, (основной размер – 25 нм). Снимок поверхности графена с наночастицами никеля осажденными из электролита № 2 с концентрацией хлорида никеля 0,5 мМ представлен на рис. 1, *б*. Видно, что из электролита № 2 осаждение с концентрацией хлорида никеля в 1000 раз меньше по сравнению с электролитом № 1, никель осаждается в виде агломерированных неправильных многогранников размером от 20 до 140 нм и

основном размере частиц равном 65 нм. Плотность распределения частиц никеля, осажденных из электролита № 1 составляет 14,4 частиц/мкм², из электролита № 2 – 13,4 частиц/мкм².



Рис 1. РЭМ снимки поверхности графена с наночастицами никеля, электроосажденными из растворов: $a - N_{2} 1, \delta - N_{2} 2$

По данным энергодисперсионного анализа основным элементом частиц, электроосажденных на поверхность графена, является никель.

Заключение. В результате работы получены гибридные структуры CVD-графен-наночастицы никеля из кислого электролита с концентрацией хлорида никеля 0,5 М и 0,5 мМ. Основной размер осажденных наночастиц никеля составляет 25 и 65 нм соответственно. Показано, что уменьшение концентрации хлорида никеля в составе электролита в 1000 раз приводит к увеличению основного размера наночастиц никеля в 2,6 раза при сопоставимых плотностях распределения.

Работа выполнена в рамках программы ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», НИР № государственной регистрации 20211729, № государственной регистрации 20212560, а также государственного задания 124013000692-4.

Литература

1. Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review / M. Yang [et al.] // Progress in Materials Science. – 2020. – Vol. 110. – P. 100652.

2. Wehrfritz P., Seyller T. The Hall coefficient: a tool for characterizing graphene field effect transistors // 2D Materials. - 2014. - Vol. 1. - No 3. - P. 035004.

3. Reduced graphene oxide–nickel oxide composites with high electrochemical capacitive performance Y. Y. Yang [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 133. – No 1. – P. 363–368.

4. Ternary self-assembly of ordered metal oxide- graphene nanocomposites for electrochemical energy storage / D. Wang [et al.] // ACS nano. -2010. - Vol. 4. - No 3. - P. 1587-1595.

5. Electrodeposition of flower-like nickel oxide on CVDgrown graphene to develop an electrochemical non-enzymatic biosensor / A. Rengaraj [et al.] // Journal of materials chemistry B. – 2015. – Vol. 3. – No 30. – P. 6301–6309.

6. Catalytic mechanism of graphene-nickel interface dipole layer for binder free electrochemical sensor applications / C. Zhang [et al.] // Communications Chemistry. – 2018. – Vol. 1. – No 1. – P. 94.

7. Recent progress in graphene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / X. Qin [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12. – No 11. – P. 1806.

8. Physical vapor deposition of metal nanoparticles on chemically modified graphene: observations on metal–graphene interactions / P. Pandey A. [et al.] // Small. – 2011. – Vol. 7. – No 22. – P. 3202–3210.

9. Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films / S. Xu [et al.] // Cell Reports Physical Science. – 2021. – Vol. 2, No 3.

10. Verma A. K., Singh J., Nguyen-Tri P. Gold-Deposited Graphene Nanosheets for Self-Cleaning Graphene Surface-Enhanced Raman Spectroscopy with Superior Charge-Transfer Contribution // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Vol. 2. – No 3. – P. 10969–10983.

11. Electrodeposition of nickel nanoparticles on graphene/iron (III) phthalocyanine-4, 4', 4,", 4'"-tetrasulfonic acid coated electrode for glucose sensing / S. Chatterjee [et al.] // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 161. – P. 112140.

12. Effect of cobalt particle deposition on quantum corrections to Drude conductivity in twisted CVD graphene / A. K. Fedotov [et al.] // Modern Electronic Materials. – 2019. – Vol. 5. – Vol. 4. – P. 165–173.

13. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles / A. K. Fedotov [et al.] // Phys. E Low-dimensional Syst. Nano-structures. North-Holland. – 2020. – Vol. 117. – P. 113790.

14. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO₂ template Y.A. Ivanova [et al.] // J. Mater. Sci. -2007. - Vol. 42. - No 22. - P. 9163–9169.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОКРЫТИЙ TIAISIN, TIAISICN

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

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» БГУ, г. Минск, svkonstantinov@bsu.by ²Белорусский государственный университет, г. Минск

Сформированы образцы нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN на различных типах подложек. Проведены испытания радиационной стойкости сформированных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN при облучении ионами водорода H^+ (протонами) с энергией E = 500 кэВ в диапазоне флюенсов $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 2,5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN осуществлялся с использованием рентгеновского дифрактометра ADANI PowDiX 600/300. Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) проведено исследование морфологии и шероховатости облучённых покрытий. При всех исследованных флюенсах облучения не выявлено фазовой сегрегации твердого раствора покрытий (Ti, Al)N, (Ti, Al)(C, N) как основной фазы. Также не обнаружено блистеринга и флекинга.

Введение. С целью обеспечения надежного функционирования механических узлов космических аппаратов (КА) требуется применение износостойких покрытий, обладающих антифрикционными свойствами. Внесение в состав покрытия TiAlN добавок углерода, меди или кремния позволяет уменьшить коэффициент трения и увеличить срок эксплуатации механического узла [1, 2]. Особенно важным свойством материалов, используемых в космическом приборостроении, является радиационная стойкость. За время эксплуатации КА в течение 10 лет поглощённая доза протонного облучения составляет величину порядка $3 \cdot 10^{15}$ ион/см². С учетом погрешности расчета, желательного времени эксплуатации КА до 15 лет и с учетом полиэнергетического спектра налетающих частиц эта величина может быть увеличена до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Данный флюенс облучения протонами создает в покрытиях TiAlN, TiAlCN, TiAlSiN, TiAlSiCN, TiAlCuN, TiAlCuCN до 0,04 смещений на атом и моделирует эксплуатацию КА в условиях РПЗ в течение свыше 15 лет.

Материалы и методы исследования. Исследования проводились на образцах покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN, сформированных методом реактивного магнетронного распыления. Формирование покрытий осуществлялось при различной степени реактивности в диапазоне $\alpha = 0,421-0,605$. Были использованы мишени № 1 (46 ат.% Ti, 46 ат.% Al, 8 ат.% Si) и № 2 (69 ат.% Ti, 23 ат.% Al, 8 ат.% Si). Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий осуществлялся с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI PowDiX 600/300. Морфология поверхностей исследована средствами атомно-силовой микроскопии (ACM) на приборе Nano Educator II фирмы NT-MDT. Сканирование образцов производилось на масштабах 30 мкм, 4 мкм и 500 нм. Нумерация образцов и режимов их формирования приведена в [2].

Результаты и их обсуждение. Изображения поверхности покрытий с различными флюенсами облучения ионами водорода H⁺ с энергией 500 кэВ представлены на рис. 1. На поверхности обнаружены ямы и царапины, которые присутствовали на подложках перед нанесением.

Параметры шероховатости для образца 2N1.30, облученного с флюенсом $1,0.10^{16}$ ион/см² на масштабе 30 мкм ус-

тановлены значения: средней шероховатости $S_a = 23,05$ нм, среднеквадратичной шероховатости $S_q = 29,11$ нм, максимальной высоты пика $S_p = 124,1$ нм, максимальной глубины впадины $S_v = 176,4$ нм, максимальной высоты $S_z = 300,5$ нм. Образец 2N1.30, облученный с флюенсом $2,5\cdot10^{16}$ ион/см² на масштабе 30 мкм демонстрирует: $S_a = 23,46$ нм, $S_q = 39,36$ нм, $S_p = 197,1$ нм, $S_v = 526,4$ нм, $S_z = 723,5$ нм. При значении флюенса $5,0\cdot10^{16}$ ион/см² параметры исследованной поверхности следующие: $S_a = 14,5$ нм, $S_q = 18,4$ нм, $S_p = 77,9$ нм, $S_z = 153,5$ нм. Образец 2N1.30 с максимальным флюенсом показал значение $S_a = 17,4$ нм, $S_q = 29,3$ нм, $S_p = 320$ нм, $S_v = 310$ нм, $S_z = 630$ нм.



Рис. 1. АСМ поверхности образцов покрытия TiAlSiN, облученного с флюенсами: *a*) $1,0\cdot10^{16}$ ион/см²; *б*) $2,5\cdot10^{16}$ ион/см²; *в*) $5,0\cdot10^{16}$ ион/см²; *г*) $1,0\cdot10^{17}$ ион/см². Масштаб 30 мкм

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы от карбонитридного покрытия TiAlSiCN (образец 2CN1.30), облученного с различными флюенсами.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от TiAlSiCN (образец 2CN1.30) с различными флюенсами облучения

При флюенсах облучения $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см² и $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см² для всех исследованных образцов покрытий TiAlSiN (2N1.30; 2N2.34) и TiAlSiCN (2CN1.30) наблюдается небольшое смещение пиков дифракции в область больших углов. Для пиков дифракции (Ti, Al)N (111) в случае покрытий TiAlSiN и (Ti, Al)(C, N) (111) в случае покрытий TiAlSiCN смещение достигает 0,5 град (по оси 20) при флюенсе $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см² и до 1,5 град (по оси 20) при флюенсе $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что облучение покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN ионами водорода H^+ с энергией E = 500 кэВ в диапазоне флюенсов $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 2,5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см² не приводит к распаду твердых растворов (Ti, Al)N, (Ti, Al)(C, N), образующих по-крытия, и не вызывает иных существенных структурно-фазовых изменений, из чего следует, что покрытия TiAlSiN,

TiAlSiCN являются радиационно-стойкими в данных условиях корпускулярного облучения.

Заключение Сформированы образцы нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN. Проведены исследования структуры и морфологии полученных покрытий. Проведены испытания радиационной стойкости сформированных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN при облучении ионами водорода H⁺ (протонами) с энергией E = 500 кэВ в диапазоне флюенсов $D = 1.10^{16}$ ион/см², $D = 2,5.10^{16}$ ион/см², $D = 5.10^{16}$ ион/см², $D = 1.10^{17}$ ион/см².

Установлено, что облучение покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN ионами водорода H⁺ с энергией E = 500 кэВ в диапазоне доз $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 2,5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см² не приводит к распаду твердых растворов (Ti, Al)N, (Ti, Al)(C, N) и не вызывает структурно-фазовых изменений композита, из чего следует, что покрытия TiAlSiN, TiAlSiCN являются радиационно-стойким материалом для задач космического приборостроения.

Литература

1 Nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings for spacecraft: effects of reactive magnetron deposition regimes and compositions / F. F. Komarov [et al.] // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13. – P. 18898–18907.

2. The Structure and Micromechanical properties of TiAlSiN, TiAlSiCN Coatings formed by the Method of Reactive Megnetron Sputtering / S. V. Konstantinov // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series. – 2023. – Vol. 59, No 3. – P. 241–252.

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ТИПА БРАТУ В ПРИЛОЖЕНИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

В. А. Кот

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

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

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

Целью настоящей работы является анализ аппроксимационной точности предложенного комбинированного метода в решении нелинейной задачи типа Брату применительно к
процессу электроспиннинга и проведение сравнительного анализа в отношении других известных приближенных аналитических методов.



Рис. 1. Функциональная схема электроспиннинга [2]

Целью настоящей работы является анализ аппроксимационной точности предложенного комбинированного метода в решении нелинейной задачи типа Брату применительно к процессу электроспиннинга и проведение сравнительного анализа в отношении других известных приближенных аналитических методов.

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

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \tag{1}$$

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

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

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

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

где u – модуль осевой скорости, r — радиус струи вдоль осевой координаты x (рис. 1), σ – плотность поверхностного заряда, E – напряженность электрического поля в осевом направлении. Авторам работы [2] удалось, в конечном счете, свести данную задачу с уравнением (4) к начальной задаче типа Брату:

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

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

Известные приближенные решения задачи. В последние годы в литературе имеется множество аналитических и численных методов приближенного решения задачи Брату. В частности, для решения задачи Брату (5), (6) был представлен метод разложения Адомиана (Adomian decomposition method – ADM) [3]. Метод возмущений (Perturbation method – PM) применительно к решению начальной задачи типа Брату достаточно подробно рассмотрен в работе [4]. Широко распространенный гомотопический метод возмущений (Homotopy perturbation method – HPM) применен в работе [5]. Выделим также вариационно-итерационный метод (Variational Iteration Method – VIM), на основе которого была также решена данная задача [6]. При $\lambda = -2$ задача (5), (6) имеет точное решение (Exact sjlution – ES) [3]

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

Приближенное решение задачи согласно ADM, HPM, PM и VIM имеет вид степенного ряда

$$v(x) \cong \sum_{n=1}^{m} a_n x^{2n}$$
 (8)

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

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

На основе методов РМ [4] и VIM [6] первые три итерации дают следующее приближенное решение задачи:

$$u(x) = x^{2} + \frac{1}{6}x^{4} + \frac{1}{30}x^{6}.$$
 (10)

Для решений (8) в приближении m = 3, а также для (10), построены соответствующие графики (рис. 2, *a*). Абсолютное отклонение приближенного решения от точного

$$E = |v(x) - v^{*}(x)|$$
(11)

достигает в методах ADM и HPM максимального значения ~ 0.020 (рис. 2, δ).



Рис. 2. Графики приближенных (ADM, HPM, TSS, PM, VIM) и точного (сплошная линия) решений (*a*) и графики абсолютных отклонений (*б*)

Комбинированный метод решения задачи. Введем в рассмотрение новые граничные условия для x = 1:

$$v(1) = a, \quad v'(1) = b$$
 (12)

где *a* и *b* – некоторые (неизвестные) величины. Однако, хотя данные значения v(1) = a и v'(1) = b в условиях задачи не заданы, тем не менее, мы можем их приближенно найти с помощью дополнительных соотношений.

Умножим уравнение (5) на v'(x) и проинтегрируем по области $x \in [0,1]$:

$$\int_{0}^{1} v''(x)v'(x)dx + \lambda \int_{0}^{1} e^{v(x)}v'(x)dx = 0.$$
 (13)

Произведя интегрирование по частям, с учетом граничных условий (2), получаем уравнение

$$2\lambda \left(e^{\nu(1)} - 1 \right) + \nu'(1)^2 = 0.$$
 (14)

Отсюда находим

$$v'(1) = b = \sqrt{2\lambda(1-A)}, \qquad A = e^a.$$
 (15)

Из (15) определяем неизвестный параметр а как функцию

$$v(1) = a = \ln A$$
. (16)

Соотношения (15) и (16) содержат неизвестную константу A. Для ее определения получим интегральное соотношение. С этой целью умножим уравнение (5) на (1-x) и далее проинтегрируем по частям. Произведя интегрирование, с учетом граничных условий (6) и дополнительного граничного соотношения (16), мы приходим к следующему определяющему интегральному соотношению:

$$F(A) = \int_{0}^{1} e^{v(x,A)} (1-x) \, dx + \frac{\ln A}{\lambda} = 0.$$
 (17)

Для нахождения приближенного решения задачи (5), (6) будем использовать дополнительные граничные соотношения (15) и (16) совместно с любым из известных приближенных методов, например, ADM либо HPM. В таком случае искомое решение задачи можно представить в виде

$$v(x) \cong \sum_{n=1}^{m-2} a_n x^{2n} + C_1 x^{2(m-1)} + C_2 x^{2m}, \qquad m = 3, 4, \dots$$
 (18)

Коэффициенты $\{a_n\}_{n=1}^{n=m-2}$ следуют из решения ADM либо HPM. Для определения коэффициентов C_1 и C_2 используем дополнительные граничные соотношения (15) и (16), что дает систему линейных уравнений

$$C_1 + C_2 = \ln A - \sum_{n=1}^{m-2} a_n,$$

$$(m-1)C_1 + mC_2 = \sqrt{2\lambda(1-A)} - \sum_{n=1}^{m-2} n a_n.$$
(19)

Из (19) находим коэффициенты, как функции от А:

$$C_{1}(A) = m \ln A - \sqrt{2\lambda(1-A)} + \sum_{n=1}^{m-2} (n-m) a_{n},$$

$$C_{2}(A) = (1-m) \ln A - \sqrt{2\lambda(1-A)} + \sum_{n=1}^{m-2} (n+m-1) a_{n}.$$
(20)

Для нахождения А мы располагаем соотношением (17).

Получим согласно предложенной вычислительной схеме решение задачи (5), (6) при $\lambda = -2$ в приближении m = 3. В соответствии с (18) запишем искомое решение

$$v(x) \cong x^2 + C_1 x^4 + C_2 x^6.$$
(21)

Из (20) находим коэффициенты

$$C_1 = 3\ln A - 2\sqrt{A-1} - 2, \quad C_2 = 1 - 2\ln A + 2\sqrt{A-1}.$$
 (22)

Произведя для (21), (22) численное интегрирование согласно (17), получаем зависимость F(A), для которой при F(A) = 0 находим неизвестную константу A = 3.42163. Далее из (22) находим коэффициенты $C_1 = 0.134193$ и $C_2 = 0.0959245$. Из (21) запишем искомое решение

$$v(x) \cong x^2 + 0.134193 x^4 + 0.0959245 x^6.$$
 (23)

График решения (23) приведен на рис. 3, *а*. Отмечаем практически полное слияние кривых для точного (7) и полученного приближенного (24) решений. При этом существенно уменьшается абсолютная ошибка *E*, определяемая формулой (11), по сравнению с известным решением

$$u(x) \cong x^2 + \frac{1}{6}x^4 + \frac{2}{45}x^6 \tag{24}$$

на основе методов ADM и HPM (рис. 3, δ).

В приближении *m* = 4 из (19) имеем решение задачи следующего вида:

$$v(x) = x^{2} + \frac{1}{6}x^{4} + C_{1}x^{6} + C_{2}x^{8}.$$
(25)

По формулам (20) для (25) вычисляем коэффициенты, входящие в выражение (25):

$$C_1 = 0.0338305, \quad C_2 = 0.0030604, \quad (26)$$

откуда следует решение в виде полинома $v(x) = x^2 + x^4 / 6 + 0.0338305x^6 + 0.0030604x^8.$ (27)

Запишем полученные согласно предложенной расчетной схеме решения задачи (5), (6) в приближениях соответственно m = 5 и 6:



Рис. 3. Графики для точного (11) и приближенного (24) решений (a) и графики для абсолютной ошибки приближенных решений (m = 3) на основе предложенного комбинирован-

ного метода (CM) и методов ADM, HPM и TSS (δ)

$$v(x) = x^{2} + \frac{1}{6}x^{4} + \frac{2}{45}x^{6} +$$
(28)
+ 0.0098682 x⁸ + 0.010248 x¹⁰,
$$v(x) = x^{2} + \frac{1}{6}x^{4} + \frac{2}{45}x^{6} + \frac{17}{1260}x^{8} +$$
(29)

Мы отмечаем высокую скорость сходимости приближенных решений (27)–(29), что наглядно подтверждают графики для абсолютной ошибки E(x) (рис. 4).

 $+0.003101x^{10} + 0.0035435x^{12}$.



Рис. 4. Графики абсолютной ошибки решений на основе предложенного метода при разном порядке приближения *m*

Заключение. Предложенный комбинированный метод, включающий разложение Тейлора и введение интегральных соотношений дает высокоточные приближенные решения начальной задачи Брату, описывающей нелинейную стационарную задачу электроспиннинга. Такие приближенные решения на один-два порядка превосходят по точности известные полиномиальные решения на основе полного разложения в ряд Тейлора, метода разложения Адомиана (ADM), метода возмущений (PM), гомотопического метода возмущений (HPM) и вариационного итерационного метода (VIM). Предложенный метод может быть с успехом применен в технологии электроспиннинга с целью более оптимального варьирования основными технологическими параметрами процесса.

Литература

1. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing / M. S. Khil [et al.] // J. Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2003. – Vol. 67B, No 2. – P. 675–679.

2. Wan Yu-Qin, Guo Q., Pan N. Thermo-electrohydrodynamic model for electrospinning process // Int. J. Nonlinear Sci. and Num. Simulat. -2004. - Vol. 5, No 1. - P. 5–8.

3. Wazwaz A. M. Adomian decomposition method for a reliable treatment of the Bratu-type equations // Applied Mathematics and Computation. – 2005. – Vol. 166. – P. 652–663.

4. Salema S. A., Thanoon T. Y. On solving Bratu's type equation by perturbation Method // Int. J. Nonlinear Anal. Appl. - 2022. - Vol. 13, No 1 - P. 2755–2763.

5. Feng X., He Y., Meng J. Application of homotopy perturbation method to thee Bratu-type equation // Topological Methods in Nonlinear Analysis. – 2008. – Vol. 31. – P. 243–252.

6. Batiha B. Numerical solution of Bratu-type equations by the variational iteration method // Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics. -2010. - Vol. 39. - P. 23-29.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ИММУНОАНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОННЫХ НАНОПЛЕНОК СЕРЕБРА

О.С.Кулакович

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

Рассмотрен принцип конструирования твердой фазы для иммуно-химического анализа, основанный на процессе самосборки коллоидных компонентов (синтетических полиэлектролитов, наночастиц серебра) на поверхности полистирольного планшета и примеры ее успешного применения для детекции меченных изотиоцианатом флуоресцеина (ФИТЦ) антител и комплексов «антиген-меченное антитело». Показано, что твердая фаза, модифицированная наночастицами Ag, характеризуется повышенной сорбционной емкостью по сравнению с полистиролом класса high-binding (Greiner, Австрия) и способностью усиливать флуоресцентный сигнал меток за счет плазмонного эффекта, совокупности обеспечивает рост что в интенсивности флуоресценции в 3-18 раз в зависимости от типа модельной иммунологической системы.

Одним из возможных направлений практического применения эффекта плазмонного усиления флуоресценции молекул может стать иммуноанализ. В настоящее время в медицине наиболее распространен для диагностики иммуноферментный анализ с фотометрическим способом детекции сигнала, чувствительности которого достаточно для большого числа диагностических задач. Однако в кардиологии, онкологии, эндокринологии, гинекологии и вирусологии также широко применяют радиоиммунный анализ как более чувствительный. Недостатками радиоиммунного анализа считаются недолговечность хранения меченых антител, существенная длительность и стоимость проведения анализа при не самой высокой точности, а также необходимость утилизации радиоактивных веществ [1]. Альтернативой может стать твердофазный иммунофлуоресцентный анализ, основанный на плазмонном усилении сигнала с помощью металлических наночастиц.

Необходимым условием для развития указанного направления является создание твердой фазы, удовлетворяющей требованиям однородности, воспроизводимости, достаточной для экспресс-анализа сорбционной емкости, чувствительности регистрируемого сигнала, простоты\доступности изготовления (без использования вакуумных установок, нанолитографии, высокотемпературного отжига, электрохимического травления и проч.).

В настоящей работе изложены коллоидно-химические подходы к созданию твердой фазы, удовлетворяющей указанным параметрам и примеры ее успешного использования в модельных иммунохимических системах с флуоресцентным способом детекции.

Описание эксперимента. Наночастицы серебра были синтезированы методом цитратного восстановления нитрата серебра [2] и характеризовались отрицательным зарядом поверхности (ζ-потенциал составил –25,8 мВ). Зарядовую адсорбцию полученных наночастиц осуществляли на предварительно покрытую поликатионом (полидиаллилдимиламмоний хлорид (ПДАДМАХ)) поверхность стандартного планшета Greiner [3]. После промывания лунок на нанопленки серебра осаждали слой поликатиона для улучшения сорбционных свойств твердой фазы по отношению к иммуноглобулинам и предотвращения безызлуча-

119

тельного переноса энергии возбужденного состояния флуоресцентных меток на металл.

Экспериментальная реализация плазмонного усиления флуоресценции была проведена для трех типов биологических объектов. Первый тип систем – меченые ФИТЦ антитела, а именно, иммуноглобулин G (IgG-ФИТЦ) [3], антитела к альфафетопротеину (antiAФП-ФИТЦ) [4] и антитела к простат-специфическому антигену (antiПСА-ФИТЦ) [3]. Второй тип систем представлял собой комплекс «антиген-меченое антитело» (АФП*antiАФП-ФИТЦ) [4], третий – комплекс с двуцентровым связыванием «первичное моноклональное антитело (МАТ)*антиген*меченое антиприближенная наиболее тело» (схема, реальному к иммуноанализу) [3]. АФП и ПСА являются онокомаркерами и развитие экспресс-методов их обнаружения при низких биологических концентрациях В жидкостях является актуальной диагностической задачей.

Флуоресцентные измерения производили с использованием планшетного ридера CLARIOstarPlus (BMGLabtech, Германия) и спектрофлуориметра Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, США).

Результаты. Экспериментально полученные максимальные коэффициенты плазмонного усиления флуоресценции составили от 3.2 до 18 (рис. 1) в зависимости от типа иммунологической системы. Различия в степени усиления сигнала связаны с несколькими факторам. Первый фактор – различия в размерах детектируемых молекул и иммунных комплексов. Чем больше эти размеры, тем дальше флуоресцентная метка располагается от наночастиц серебра, а, как показывают результаты теоретических расчетов [5], при отдалении метки на расстояние свыше 5–10 нм коэффициент усиления флуоресценции падает. Второй фактор – разница в концентрациях как самих биомолекул, так и в числе молекул ФИТЦ, приходящихся на одно антитело: чем выше значения этих параметров, тем более выраженными являются процессы подавления наночастицами серебра процессов самотушения флуоресцентных меток [3].



Тип иммунологической системы с плазмонным усилением ФЛ

Рис. 1. Диаграмма зависимости максимального коэффициента плазмонного усиления флуоресценции (ФЛ) от типа иммунологической системы

По этим причинам минимальный коэффициент усиления флуоресценции 3.2 наблюдался в наиболее сложной системе МАТ*ПСА*antiПСА-ФИТЦ с максимальным отдалением от серебра флуоресцентных меток (рис. 1), а также для концентрации определяемых минимальной биомолекул 5 нг/мл. Было также показано, что нанесение слоя полиэлектролита на планшет для иммуноанализа увеличивает сорбционную емкость поверхности планшета на 30-45% [3], а слой коллоидных частиц серебра с полиэлектролитом дает дополнительное повышение сорбционной емкости до 18% по сравнению с планшетом, покрытым только полиэлектролитом [6]. Фактор увеличения сорбционной емкости совместно с плазмонными эффектами является благоприятным для

повышения чувствительности иммунофлуоресцентного анализа.

Выводы. Серебряные нанопленки на поверхности полистирольных иммунологических планшетах в 3–18 раз повышают флуоресцентный сигнал меченых ФИТЦ антител по сравнению с неметаллизированной твердой фазой.

Усиления флуоресценции определяется вкладом как плазмонного фактора, так и концентрационного. Вкладом плазмонного фактора можно управлять с помощью морфологии пленки Ag [5, 6], квантового выхода ФЛ меток, длиной волны возбуждения, размером иммунного комплекса. Концентрационный фактор обусловлен ростом шероховатости поверхности и повышения плотности зарядов на твердой фазе в процессе модификации планшетов.

Литература

1. Hirtz C., Vialaret J., Gabelle A., Nowak N. [et al.] // Sci Rep. (6). – 2016, doi: 10.1038/step 25162.

2. Lee P. C., Meisel D. // The Journal of Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 86, No 17. – P. 3391–3395.

3. Коктыш И. В., Мельникова Я. И., Кулакович О. С. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 5. – С. 808–815.

4. Vaschenko S., Ramanenka A., Kulakovich O. [et al.] // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 140. – P. 57–66.

5. Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V. [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116. – P.10723– 10733.

6. Kulakovich O., Scherbovich A., Koktysh I. [et al.] // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2022. – Vol. 236, No 11– 12. – P. 1603–1615.

ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ/ КРЕМНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А. А. Курапцова, А. Л. Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Среди потенциальных применений гетероструктур на основе углеродных композитов в различных областях электроники следует особо отметить их перспективность в оптоэлектронике. Перспективной для оптоэлектроники является гетероструктура – пленка однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ)/кремний, зарядовые свойства которой рассматриваются в данной работе. Это связано с рядом отличительных особенностей ОУНТ, таких как низкое удельное сопротивление, высокая прозрачность в видимом и ближнем ИК-диапазоне, возможность гибкой настройки свойств материала за счет изменения параметров роста или химического легирования, стабильность при температурах, значительно превышающих комнатную, прямая запрещенная зона [1]. В работах последнего десятилетия продемонстрирована перспективность использования гетеропереходов ОУНТ/кремний В качестве солнечных элементов ЛЛЯ преобразования эффективных а также энергии, сверхбыстрых широкополосных фотодетекторов [2]. Свойства и, в частности, электропроводность ОУНТ зависит от множества факторов их формирования [3].

Пленка ОУНТ представляет собой трехмерный образец толщиной обычно десятки нанометров, состоящий из переплетенной сетки нанотрубок. Каждая из ОУНТ характеризуется своими электрофизическими свойствами в зависимости от диаметра и хиральности, но пленку ОУНТ целостный объект. рассматривать как можно что существенно упрощает интерпретацию физических данных. На поверхности пленки ОУНТ в процессе формирования возникают различные ловушки носителей заряда. В основном они вызваны адсорбцией ионов кислорода О, что обеспечивает *п*-тип проводимости ОУНТ [1]. Ловушечные состояния возникают также в оксиде кремния на поверхности кремниевой подложки [4].

Солнечное излучение имеет различную плотность мощности для каждой длины волны. Спектр AM1.5g был выбран и закреплен в международных стандартах для описания работы фотоэлектрических устройств [5]. Плотность мощности суммарного потока энергии для всего диапазона длин волн спектра приблизительно равна 970 Вт/м², но на практике для удобства используют значение, равное 1 кВт/м². Максимум плотности мощности солнечного излучения приходится на длину волны 550 нм.

В работе представлены результаты моделирования зарядовых свойств гетероструктуры – пленка ОУНТ толщиной 50 нм на кремниевой подложке толщиной 3 мкм. В процессе формирования пленки ОУНТ на кремнии образуется тонкий слой оксида кремния SiO₂, в исследуемой модели толщина слоя SiO₂ составляла 2 нм.

Моделирование было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics на основании решения модели Андерсона для полупроводниковых гетеропереходов, решения уравнения Пуассона, уравнений непрерывности для электронов и дырок и уравнений Максвела для электромагнитных волн. Моделирование проводилось на основании двумерной модели. Длина волны падающего на структуру излучения $\lambda = 550$ нм. Плотность мощности излучения составляла 1000 Вт/м². Для ОУНТ, кремния и оксида кремния задавался комплексный показатель преломления, его действительная n и мнимая k части [6–8]. Для кремния n = 4,077 и k = 0,028, для ОУНТ n = 1,5686 и k = 0,4262, для оксида кремния n = 1,46 и k = 0,0019.

Основные параметры материалов представлены в табл. 1 [1-4].

Таблица 1

Параметры	<i>n</i> -Si	SiO ₂	п-ОУНТ
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,124	9	0,6
Сродство к электрону, эВ	4,05	0,75	4,2
Относительная диэлектрическая	11,7	3,9	4,75
проницаемость			
Время жизни электронов, мкс	10	0,012	0,0004
Время жизни дырок, мкс	10	0,012	0,0004
Концентрация примеси, см ⁻³	10^{16}	-	10^{18}
Подвижность электронов, $cm^2/(B \cdot c)$	1450	21	56
Подвижность дырок, см ² /(B·c)	500	0,0001	56

Характеристики исследованных материалов

На поверхности ОУНТ были заданы нейтральные электронные ловушечные состояния плотностью 10^{12} см⁻² и с энергией E_t от 0 до 0,2 эВ, считая от дна зоны проводимости [1], в объеме SiO₂ были заданы ловушки донорного типа плотностью 10^{12} см⁻³ и энергией 0,34 эВ, считая от дна зоны проводимости [4].

На рис. 1, *а* показана зависимость поверхностной плотности заряда σ на поверхности пленки ОУНТ от значения энергии E_t в условиях падающего на структуру излучения и при его отсутствии. В условиях отсутствия излучения значение σ отрицательно и монотонно увеличивается при росте энергии E_t от $\sigma = -5.99$ Кл/см² при $E_t = 0$ до -15,36 Кл/см² при $E_t = 0,2$ эВ. В то же время при наличии

излучения длиной волны 550 нм σ также отрицательна и монотонно увеличивается при росте энергии E_t от $\sigma = -4,6$ Кл/см² при $E_t = 0$ до -13,59 Кл/см² при $E_t = 0,2$ эВ.

На рис. 1, б показана зависимость электрического потенциала V_s на поверхности пленки ОУНТ от значения энергии E_t в условиях падающего на структуру излучения и при его отсутствии. При наличии излучения значение V_s положительно при значениях E_t от 0 до 0,1 эВ и отрицательно при $E_t = 0,15$ эВ и $E_t = 0,2$ эВ. В условиях отсутствия излучения V_s положительно при $E_t \ge 0,1$ эВ. При $E_t = 0$ и 0,05 эВ, отрицательно при $E_t \ge 0,1$ эВ. При $E_t = 0$ значения V_s совпадают, а при $E_t = 0,1$ эВ отличаются по знаку и составляют 11,9 мВ и -5,4 мВ при наличии излучения и при его отсутствии соответственно.



Рис. 1. Зависимость поверхностнои плотности заряда σ (*a*) и электрического потенциала V_s (δ) на поверхности пленки ОУНТ от энергии E_t

Для объяснения полученных результатов построена энергетическая диаграмма гетероструктуры ОУНТ/Si вдоль оси перпендикулярной поверхности пленки ОУНТ (рис. 2).

Энергетический барьер для электронов из ОУНТ в кремний составляет 0,17 эВ, барьер для дурок из ОУНТ в кремний 0,35 эВ. Плотность тока электронов из Si в ОУНТ достигает –600 А/см². Объемная плотность заряда ρ у поверхности пленки ОУНТ достигает 0,155 Кл/см³ при $E_t = 0,2$ эВ и монотонно снижется при уменьшении E_t до 0,06 Кл/см³. Вблизи границы раздела Si/OУНТ ρ равна 0,04 Кл/см³ при всех значениях E_t . В толщине пленки ОУНТ на расстоянии примерно 30 нм от поверхности пленки ρ снижается до ничтожно малых значений 0,25–0,375 мкКл/см³ для различных значений E_t . Скорость рекомбинации носителей заряда в пленке ОУНТ приблизительно равна 7,5·10⁷ см⁻³с⁻¹ по всей толщине пленки.



Рис. 2. Энергетическая диаграмма гетероструктуры Si/OУHT при длине волны излучения 550 нм для $E_t = 0$ и $E_t = 0,2$ эВ

Полученные результаты позволяют предположить, что уменьшение толщины пленки ОУНТ на кремнии обеспечит более высокое значение поверхностной и объемной плотностей электрического заряда в пленке ОУНТ за счет уменьшения вклада рекомбинации носителей заряда. Это может привести к более существенному различию в значениях электрического потенциала на пленке ОУНТ, что обеспечит эффективное функционирование фотоэлектрических устройств, в частности фотодетекторов солнечного излучения.

Литература

1 Infrared photodetectors based on multiwalled carbon nanotubes: Insights into the effect of nitrogen doping / R. Kumar [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 538. – P. 148187–148197.

2. Hu X., Hou P., Liu C., Cheng H. Carbon nanotube/silicon heterojunctions for photovoltaic applications // Nano Materials Science. – 2019. – Vol. 1. – P. 156–172.

3. Шандаков С. Д. Допирование углеродных нанотрубок и графена / С. Д. Шандаков [и др.] // Вестник Кемеровского гос. ун-та. – 2015. – Т. 5, № 2 (62). – С. 127–131.

4. Дементьев П. А. Ловушки в нанокомпозитном слое кремний–диоксид кремния и их влияние на люминесцентные свойства / П. А. Дементьев, Е. В. Иванова, М. В. Заморянская // ФТТ. – 2019. – № 61 (8). – С. 1448–1454.

5. IEC International Standard 60904-3 Ed. 2: Photovoltaic Devices. – Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data. Geneva; 2008.

6. Green M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2008; 92.– P. 1305–1310.

7. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films / G. A. Ermolaev [et al.] / Appl. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 116. – P. 231103.

8. Rodríguez-de Marcos L. V., Larruquert J. I., Méndez J. A., Aznárez J. A. Self-consistent optical constants of SiO2 and Ta15 films // Opt. Mater. Express. – 2016. – Vol. 6 (11). – P. 3622–3637.

OBTAINING FULLERENE NANOTUBES AND CONTROLLING THEIR GEOMETRICAL DIMENSIONS

U. K. Makhmanov, B. A. Aslonov, T. A. Chuliyev

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Uzbekistan, urol_m@mail.ru

Today the synthesis of nanomaterials are crucial issues to solving critical problems in modern nanoscience. In this case, understanding nanoscale phenomena opens up wide opportunities both in the synthesis of various nanoscale materials and in improving the functions of new materials by regulating nanoscale structures [1]. At present, the study of the physicochemical properties of nanocarbon materials, in particular fullerenes (C_{60} , C_{70}), is of considerable interest [2]. Interest is associated with the possibility of their practical use in the synthesis of nanostructured sensitive elements of high-speed optical devices, nanosensors, biochips, semiconductor and high-strength nanomaterials, etc.

The C₇₀ fullerene molecule is a completely organic ellipsoidal macromolecule with diameters $d_1 \approx 0.78\pm0.001$ nm and $d_2 \approx 0.694 + 0.005$ nm. These molecules are relatively well soluble in one- and two-component weakly polar organic solvents, almost insoluble in alcohols and water. Recently, the obtaining C₇₀ fullerene nanostructured materials have attracted particular attention of a wide range of researchers. At the same time, the physical processes of obtaining fullerene based nanomaterials are still poorly understood.

The aim of this work is to obtain nanostructured tubes of fullerene C_{70} ($C_{70}NTs$) and to control their geometric dimensions. To prepare the working solution in the experiments, we used fullerene C_{70} powder with a purity of at least 99.5%, as well as

organic solvents - analytical grade ethylbenzene and isopropyl alcohol (IPA), chemically pure grade (Sigma-Aldrich, USA).

A used method has been proposed and implemented for obtaining nano- and microsized tubes from fullerenes, based on the self-organization of fullerene molecules during the thermal evaporation of the solvents from droplets of fullerene solutions.



Fig. 1. SEM image of multi-walled $C_{70}NTs$ synthesized in the volume of evaporating droplet of fullerene C_{70} solution on the surface of a silicon substrate. The fullerene concentration in the initial drop of the solution was ~ $1.25 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹

Fig. 1 shows an SEM-image of multi-walled $C_{70}NTs$ synthesized in the volume of evaporating droplets of a dispersed solution of C_{70} in a mixture of solvents «ethylbenzene+IPA» (with a volume fraction of 0.85:0.15, respectively) on the substrate surface. It can be seen that, after complete evaporation of the solvents from the droplet on the silicon substrate surface, ordered are predominantly formed. In this case, multi-walled $C_{70}NTs$ contain from both individual C_{70} molecules and C_{70}

nanoclusters. The length of the $C_{70}NTs$ is ~1 μ m, the inner diameter is ~400 nm, and the wall width is ~200 nm.

It should be noted that one end of the obtained nanotubes, from where the formation and further growth of nanotubes begins, is closed. The latter makes $C_{70}NTs$ functional as new materials and convenient for use as nanocapillaries, nanocontainers, as well as nanosorbents. The remarkable aspect of the used method is that it is possible to control the geometric dimensions of the fullerene NTs obtained in the experiment by changing the volume fraction of solvents [3].

The obtained experimental results can be used to predict and control the geometric dimensions of nanostructured whiskers, which will have great potential in nano- and microelectronics, solar energy, third-order nonlinear optics, sensors and electromechanics.

Literature

1. Baig N., Kammakakam I., Falath W.. Mater. Adv. –2021. – Vol. 2. – P. 1821–1871. https://doi.org/10.1039/D0MA00807A.

2. Bakhramov S. A., Makhmanov U. K., Aslonov B. A., Condens. Matter. – 2023. – Vol. 8, No 3. – P. 62–71. https://doi.org/10.3390/condmat8030062.

3. Makhmanov U. K., Kokhkharov A. M., Bakhramov S. A., Esanov S. A. Rom. J. Phys. – 2022. – Vol. 67, No 1–2. – P. 601.

ПОЛУАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ, ФОРМИРУЕМОГО НА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДВУМЕРНОГО МАССИВА ПРИ ПАДЕНИИ ПЛОСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ ПО НОРМАЛИ

А. А. Мискевич, В. А. Лойко, Н. А. Лойко, В. А. Базылевич, Д. Е. Нестерович

Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

Разработан метод описания распределения электрического и магнитного полей на поверхности сферических частиц двумерного массива (монослоя) при падении плоской электромагнитной волны по нормали, учитывающий многократное рассеяние волн. Исследовано влияние параметров монослоя на ближнее поле.

Введение. При разработке солнечных элементов, светодиодов, фотохимических реакторов и других устройств основе слоёв частиц часто требуется знание о на распределении ближнего поля в слое. Однако к настоящему времени недостаточно развиты методы описания ближнего поля в таких слоях, учитывающие многократное рассеяние волн. неидеальность структуры И поглошение света средой. В данной работе методы окружающей [1-4], разработанные нами для описания характеристик дальнего монослоя, развиты для описания характеристик поля формируемого на поверхности частиц ближнего поля, монослоя, и исследовано влияние параметров слоя на эти характеристики. Решение основано на использовании квазикристаллического приближения (ККП) [5] и разложения полей и функции Грина по векторным сферическим

132

волновым функциям (ВСВФ). Оно учитывает многократное рассеяние волн и не имеет ограничений на расстояние между частицами.

соотношения. Рассмотрим Основные монослой одинаковых сферических частиц, центры которых находятся в плоскости (x, y) декартовой системы координат (x, y, z), начало ноль которой находится в центре произвольно выбранной Положения центров частицы. частиц определяются радиус-векторами R₁, R₂, ..., R_j, ... (j – номер частицы). На монослой падает плоская электромагнитная волна с электрическим вектором Е₀, волновым вектором $k_{\mu}\hat{\mathbf{r}}_{0}$ и единичным вектором поляризации $\hat{\mathbf{\epsilon}}_{0} = \varepsilon_{\theta}\hat{\mathbf{\theta}}_{0} + i\varepsilon_{\mu}\hat{\mathbf{\phi}}_{0}$: $\mathbf{E}_{0}(\mathbf{r}) = E_{0} \hat{\mathbf{\epsilon}}_{0} e^{i k_{h} \hat{\mathbf{r}}_{0} \cdot \mathbf{r}}$. Здесь $\hat{\mathbf{r}}_{0}$, $\hat{\mathbf{\theta}}_{0}$ и $\hat{\mathbf{\phi}}_{0}$ – единичные векторы $(\hat{\mathbf{r}}_0 = \hat{\mathbf{\theta}}_0 \times \hat{\mathbf{\phi}}_0)$, определяемые волновым вектором падающей волны, $k_h = k_0 m_h$ – комплексное волновое число, $m_h = n_h + i \kappa_h$ – комплексный показатель преломления среды, $k_0 = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны падающего излучения в вакууме, r – радиусвектор точки наблюдения, Е₀ – амплитуда падающей волны в начале координат. Для нахождения поля на внешней поверхности частиц ансамбля с заданной статистикой распределения проводится усреднение полей и функции Грина по возможным конфигурациям ансамбля в ККП. В результате, получаем уравнение для усреднённого поля $\langle \mathbf{E}_{NF}(\mathbf{r}_{s}) \rangle$ на внешней поверхности частицы:

$$\langle \mathbf{E}_{NF}(\mathbf{r}_{s}) \rangle = \mathbf{E}_{0}(\mathbf{r}_{s}) + \frac{(k_{p}^{2} - k_{h}^{2})}{4\pi} \int_{V_{p}} d\mathbf{r}' \ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{s}, \mathbf{r}') \cdot \langle \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}') \rangle + + \frac{(k_{p}^{2} - k_{h}^{2})}{4\pi} \rho_{0} \int d\mathbf{Rg}(\mathbf{R}) \int_{V_{p}} d\mathbf{r}' \ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{s}, \mathbf{R} + \mathbf{r}') \cdot \langle \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}') \rangle e^{ik_{0}\cdot\mathbf{R}}$$

$$(1)$$

и уравнение для усреднённого поля $\langle E_{in}(\mathbf{r}') \rangle$ в частице, центр которой находится в начале координат:

$$\langle \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r'}) \rangle = \mathbf{E}_{0}(\mathbf{r'}) + \frac{(k_{p}^{2} - k_{h}^{2})}{4\pi} \int_{V_{p}} d\mathbf{r} "\ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r'}, \mathbf{r''}) \cdot \langle \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r''}) \rangle + + \frac{(k_{p}^{2} - k_{h}^{2})}{4\pi} \rho_{0} \int d\mathbf{R} g(\mathbf{R}) \int_{V_{p}} d\mathbf{r} "\ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r'}, \mathbf{R} + \mathbf{r''}) \cdot \langle \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r''}) \rangle e^{ik_{n}\hat{\mathbf{i}}_{0} \cdot \mathbf{R}}.$$
(2)

Здесь $k_p = k_0 m_p$ – комплексное волновое число в частице, $m_p = n_p + i\kappa_p$ – ее комплексный показатель преломления, ρ_0 – средняя плотность числа частиц, g(R) – радиальная функция распределения [1-4], описывающая вероятность нахождения центра частицы на расстоянии R относительно начала координат, $R = |\mathbf{R}|, V_p$ – объём частицы, $0 \le |\mathbf{r}'| \le D/2, D$ – диаметр частицы, G – тензорная функция Грина. Для нахождения поля $\langle \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r'}) \rangle_1$ используется его представление в виде разложения по ВСВФ. Интегрирование (2) приводит к двум системам алгебраических уравнений относительно искомых коэффициентов $d_{mlM,E}^{(e),(o)}$ [3]. При падении волны по нормали они отличны от нуля только при *m* = 1 и равны: $d_{1lM}^{(e)} = d_{1lM}^{(o)} = d_{lM}$, $d_{1lE}^{(e)} = d_{1lE}^{(o)} = d_{lE}$, а системы уравнений для их нахождения сводятся к одной [6]. С учетом этих коэффициентов нами получены формулы для описания углового распределения плотностей энергий электрического $\left\langle w^{E}_{NF}(\mathbf{r}_{s}) \right\rangle$ и магнитного $\left\langle w^{M}_{NF}(\mathbf{r}_{s}) \right\rangle$ полей на поверхности частицы монослоя, усреднённых как по конфигурациям ансамбля, так и по поверхности частицы в телесном угле 4*π*:

$$\left\langle w_{\mathcal{M}^{F}}^{\mathcal{E}}(\mathbf{r}_{s}) \right\rangle = \frac{E_{0}^{2} \operatorname{Re}_{h}}{2x^{2}(1+\beta_{h}^{2})} \left[\left| \sum_{l=1}^{\infty} t^{l+1} \frac{(2l+1)}{l(l+1)} E_{rl} \right|^{2} + \left| \sum_{l=1}^{\infty} t^{l+1} \frac{(2l+1)}{l(l+1)} E_{\theta l} \right|^{2} + \left| \sum_{l=1}^{\infty} t^{l+1} \frac{(2l+1)}{l(l+1)} E_{\theta l} \right|^{2} \right], \quad (3)$$

$$E_{rl} = \frac{l(l+1)}{x (l+i\beta_h)} \pi_l^{(1)}(\mu) \sin \theta (c_{lE}\chi_l - \psi_l) \frac{d_{lE}}{c_{lE}} (\varepsilon_\theta \cos \varphi + i\varepsilon_\varphi \sin \varphi), \quad (4)$$

$$E_{\theta l} = \left[\tau_{l}^{(1)}(\mu)(c_{lE}\chi_{l}'-\psi_{l}')\frac{d_{lE}}{c_{lE}}+i\pi_{l}^{(1)}(\mu)(c_{lM}\chi_{l}-\psi_{l})\frac{d_{lM}}{c_{lM}}\right](\varepsilon_{\theta}\cos\phi+i\varepsilon_{\phi}\sin\phi), (5)$$

$$E_{\varphi l} = \left[i\pi_l^{(1)}(\mu) (c_{lE}\chi_l' - \psi_l') \frac{d_{lE}}{c_{lE}} - \tau_l^{(1)}(\mu) (c_{lM}\chi_l - \psi_l) \frac{d_{lM}}{c_{lM}} \right] (\varepsilon_{\varphi} \cos\varphi + i\varepsilon_{\varphi} \sin\varphi), \quad (6)$$

$$\left\langle w_{\mathcal{M}}^{\mathcal{M}}(\mathbf{r}_{s}) \right\rangle = \frac{E_{0}^{2} \left| \varepsilon_{h} \right|}{2x^{2} (1 + \beta_{h}^{2})} \left[\left| \sum_{l=1}^{\infty} j^{l+1} \frac{(2l+1)}{l(l+1)} H_{l} \right|^{2} + \left| \sum_{l=1}^{\infty} j^{l+1} \frac{(2l+1)}{l(l+1)} H_{0l} \right|^{2} + \left| \sum_{l=1}^{\infty} j^{l+1} \frac{(2l+1)}{l(l+1)} H_{0l} \right|^{2} \right], \quad (7)$$

$$H_{rl} = \frac{l(l+1)}{x (1+i\beta_h)} \pi_l^{(1)}(\mu) \sin \Theta(c_{lM} \chi_l - \psi_l) \frac{d_{lM}}{c_{lM}} (\varepsilon_{\theta} \sin \varphi - i\varepsilon_{\varphi} \cos \varphi), \qquad (8)$$

$$H_{\theta \ell} = \left[\tau_{\ell}^{(1)}(\mu)(c_{\ell M}\chi_{\ell}' - \psi_{\ell}')\frac{d_{\ell M}}{c_{\ell M}} + i\pi_{\ell}^{(1)}(\mu)(c_{\ell E}\chi_{\ell} - \psi_{\ell})\frac{d_{\ell E}}{c_{\ell E}}\right](\varepsilon_{\theta}\sin\varphi - i\varepsilon_{\varphi}\cos\varphi), (9)$$

$$H_{\varphi l} = \left[i \pi_l^{(1)}(\mu) (c_{lM} \chi_l' - \psi_l') \frac{d_{lM}}{c_{lM}} - \tau_l^{(1)}(\mu) (c_{lE} \chi_l - \psi_l) \frac{d_{lE}}{c_{lE}} \right] (\varepsilon_{\varphi} \sin \varphi - i \varepsilon_{\theta} \cos \varphi), \quad (10)$$

$$\left\langle w_{NF}^{E}(r_{s})\right\rangle = \frac{E_{0}^{2}\operatorname{Re}\varepsilon_{h}}{4x^{2}(1+\beta_{h}^{2})}\sum_{l=1}^{\infty}(2l+1)\left[\left|\frac{d_{lM}}{c_{lM}}\right|^{2}A_{lM} + \left|\frac{d_{lE}}{c_{lE}}\right|^{2}(B_{lE}+C_{lE})\right], \quad (11)$$

$$\left\langle w_{NF}^{M}(r_{s})\right\rangle = \frac{E_{0}^{2}\left|\varepsilon_{h}\right|}{4x^{2}(1+\beta_{h}^{2})}\sum_{l=1}^{\infty}(2l+1)\left[\left|\frac{d_{lM}}{c_{lM}}\right|^{2}(B_{lM}+C_{lM})+\left|\frac{d_{lE}}{c_{lE}}\right|^{2}A_{lE}\right],\quad(12)$$

$$A_{lM} = |c_{lM}\chi_l|^2 - 2\operatorname{Re}\left[c_{lM}\chi_l\psi_l^*\right] + |\psi_l|^2, \ B_{lE} = \frac{l(l+1)}{x^2(1+\beta_h^2)} \left(|c_{lE}\chi_l|^2 - 2\operatorname{Re}\left[c_{lE}\chi_l\psi_l^*\right] + |\psi_l|^2\right),$$

$$C_{lE} = |c_{lE}\chi_{l}'|^{2} - 2\operatorname{Re}\left[c_{lE}\chi_{l}'\psi_{l}'^{*}\right] + |\psi_{l}'|^{2}, \quad A_{lE} = |c_{lE}\chi_{l}|^{2} - 2\operatorname{Re}\left[c_{lE}\chi_{l}\psi_{l}^{*}\right] + |\psi_{l}|^{2},$$
$$B_{lM} = \frac{l(l+1)}{x^{2}(1+\beta_{h}^{2})} \left(|c_{M}\chi_{l}|^{2} - 2\operatorname{Re}\left[c_{M}\chi_{l}\psi_{l}^{*}\right] + |\psi_{l}|^{2}\right), \quad C_{lM} = |c_{M}\chi_{l}'|^{2} - 2\operatorname{Re}\left[c_{M}\chi_{l}\psi_{l}^{*}\right] + |\psi_{l}|^{2}.$$

В (3)–(12) ε_h – диэлектрическая проницаемость среды, $\beta_h = \kappa_h/n_h$, $x = Dn_h/\lambda$ – параметр дифракции частицы, $r_s = |\mathbf{r}_s|$, $\pi_l^{(1)}$, $\tau_l^{(1)}$ – угловые функции, χ_l , ψ_l , $\widetilde{\psi}_l$ – функции Риккати– Бесселя, c_{lM} , c_{lE} – коэффициенты Ми [3, 4].



Рис. 1. Спектры $w_n^E(r_s)$ и $w_n^M(r_s)$ монослоя с треугольной решёткой из наночастиц Ад диаметром D = 20 нм в среде $m_h = 1.3442 + 0.0i$ (*a*, *б*) и $m_h = 1.3442 + 0.1i$ (*b*, *c*) при разных факторах заполнения η монослоя

Результаты расчёта. Показаны результаты расчёта по полученным формулам спектров нормированных плотностей энергий $w_n^E(r_s) = \langle w_{NF}^E(r_s) \rangle / w_0$ и $w_n^M(r_s) = \langle w_{NF}^M(r_s) \rangle / w_0$, где $(w_0 = (E_0^2 \operatorname{Re} \varepsilon_h)/2)$ монослоя наночастиц серебра (Ag) с диаметром D = 20 нм в непоглощающей (рис. 1, *a*, *б*) и поглощающей (рис. 1, *в*, *г*) средах.

Видно, что при малых факторах заполнения монослоя ($\eta = 0.01$) результаты, полученные с учётом многократного рассеяния волн (в ККП) и без его учёта (в приближении однократного рассеяния (ПОР)) практически совпадают. Значение $w_n^E(r_s)$ в максимуме плазмонного резонанса более чем в 40 раз больше, чем $w_n^M(r_s)$ для $m_h = 1.3442+0.0i$, и более чем в 25 раз больше для $m_h = 1.3442+0.1i$. С ростом фактора заполнения η резонансный пик уширяется и смещается в красную область спектра. Красное смещение пика плазмонного резонанса для золотых наночастиц в фуллереновой матрице наблюдалось экспериментально (в дальнем поле) [7] и было описано нами теоретически [3].

Литература

1. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Scattering and Absorption of Light by a Monolayer of Spherical Particles under Oblique Illumination / JETP. -2020. - Vol. 131(2). - P. 227–243.

2. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Polarization of light scattered by a two-dimensional array of dielectric spherical particles / JOSA B. – 2021. – Vol. 38. – P. C22–C32.

3. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Optical characteristics of a monolayer of identical spherical particles in an absorbing host medium / JOSA A. -2023. - Vol. 40. - P. 682–691.

4. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Light absorption by a planar array of spherical particles and a matrix in which they are embedded: statistical approach / JOSA A. -2024. - Vol. 41. - P. 1–10.

5. Lax M. Multiple scattering of waves. II. The effective field in dense systems / Phys. Rev. – 1952. – Vol. 85. – P. 621–629.

6. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Optical response of a composite system "monolayer of spherical particles in an absorbing matrix" at normal incidence of plane wave / J. Appl. Spectrosc. – 2023. – Vol. 90. – P. 388–399.

7. Dynich R. A., Zamkovets A. D., Ponyavina A. N., Shpilevsky E. M. Dependence of a surface plasmon resonance absorption band on the concentration of gold nanoparticles in carbon-bearing matrixes / Proc. NASB. – 2019. – Vol. 55. – P. 232–241.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУР В УСЛОВИЯХ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

С. А. Мискевич, Ф. Ф. Комаров, В. Н. Ювченко

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ», г. Минск,

Введение. Применение полупроводниковых приборов на объектах атомной энергетики и в космическом пространстве ограничивается их высокой чувствительностью к ионизирующим излучениям.

В связи с этим, перед предприятиями электронной промышленности стоит задача прогнозирования и повышения радиационной стойкости продукции ещё на этапе проектирования, с использованием компьютерного моделирования.

Необходимо наличие эффективных физико-математических моделей и программного обеспечения, описывающих поведение электронных компонентов в широком диапазоне режимов работы, доз и энергий излучения.

Модель. При разработке модели БТ были использованы оригинальные конструктивно-технологические параметры *p-n-p* биполярного транзистора КТЗ107А, включая конфигурацию и размеры областей, профили концентрации легирующих примесей, предоставленные ОАО «Интеграл».

Эксперимент по облучению биполярного транзистора произведен на линейном ускорителе ЭЛУ-4 с номинальной энергией электронов $E_e = 4$ МэВ. Длительность импульсов составляла 5 мкс, частота следования импульсов 200 Гц. Плотность потока электронов (5-10)·10¹¹ см⁻²·с⁻¹, флюенс электронов $\Phi_e = 5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² [1].

Основной вклад в радиационную деградацию рабочих характеристик биполярных транзисторов вносит сокращение времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в базе, вызванное повышением концентрации центров рекомбинации (дефектов кристаллической структуры) при облучении [2].

Время жизни ННЗ (дырок для *p-n-p* биполярного транзистора) входит в уравнение непрерывности ННЗ [2]:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x) - p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p(x)\frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p(x)E(x)\frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x)\mu_p(x)\frac{\partial E(x)}{\partial x},$$
(1)

где $\tau_p(x)$ – время жизни ННЗ, D_p и μ_p – коэффициент диффузии и подвижность ННЗ, p – концентрация ННЗ, p_n – равновесная концентрация ННЗ. В состав данного уравнения входят диффузионная, рекомбинационная и дрейфовая составляющие. Последняя связана с наличием встроенного электрического поля E(x).

Граничные условия для уравнения (1) имеют следующий вид:

$$p(0) = p_n(0)e^{\frac{qU}{kT}},$$
(2)

$$p(W_A) = 0, (3)$$

где W_A — ширина активной базы, q — заряд электрона, U — напряжение на эмиттерном переходе, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Данные условия соответствуют активному режиму работы биполярного транзистора, т. е. прямому смещению эмиттерного и обратному смещению коллекторного переходов.

Решение уравнения (1) с граничными условиями (2)–(3) представляет собой пространственно-временное распределение ННЗ по области базы биполярного транзистора. Градиент концентрации ННЗ на границах эмиттерного и коллекторного переходов определяет эмиттерный и коллекторный токи. Разность эмиттерного и коллекторного токов равна току базы.

Основным параметром, определяющим решение уравнения (1) и характер распределения ННЗ по базе, является время жизни ННЗ, зависимость которого от условий облучения выражается в следующем виде [2, 3]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi , \qquad (4)$$

где Φ – доза облучения, k_{τ} – радиационный коэффициент изменения времени жизни ННЗ. Данный коэффициент зависит от энергии и типа излучения, уровня инжекции и других факторов, а его численное значение в большинстве случаев определяется экспериментально. В некоторых частных случаях коэффициент k_{τ} может быть рассчитан численно [4].

В [1, 2] был предложен метод определения коэффициента k_{τ} на основании экспериментальных данных зависимости токов через переходы транзистора от дозы облучения электронами с энергией 4 МэВ и методики расчёта по топологии [4]. В настоящей работе модель адаптирована на более широкий диапазон энергий налетающих электронов, а также другой тип биполярных транзисторов.

Результаты. Решение уравнения (1) с граничными условиями (2, 3) осуществлялось численно методом Гаусса. Параметры моделирования выбирались исходя из [1, 2] и экспериментальных данных.

На рис. 1 представлены результаты моделирования зависимости коэффициента усиления биполярного транзис-

тора от дозы облучения электронами с энергиями 3 и 4 МэВ. Наблюдается влияние выбора рабочей точки биполярного транзистора (тока базы) на скорость падения коэффициента усиления при дозах облучения электронами выше 10¹⁴ см⁻².

На рис. 2 показаны выходные вольт-амперные характеристики (ВАХ) биполярного транзистора до и после облуче-



Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления от дозы облучения электронов



Рис. 2. Выходные ВАХ

ния потоком электронов с энергиями 2, 3 и 4 МэВ и дозами 10¹⁴ и 10¹⁵ см⁻². Приведены также экспериментальные данные для энергии электронов 4 МэВ.

Выводы. При облучении биполярного транзистора потоком электронов его рабочие характеристики значительно ухудшаются. Скорость снижения коэффициента усиления при облучении зависит от выбора рабочей точки прибора.

Литература

1. Влияние облучения электронами с энергией 4 МэВ на рабочие характеристики кремниевых биполярных транзисторов / С. А. Мискевич [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2023) (26–29 сентября 2023) : сб. мат. XV Междунар. конф. – Минск : БГУ. – С. 180–182.

2. Radiation degradation of bipolar transistor current gain S. A. Miskiewicz [et al.] // Acta Physica Polonica A. -2017. - No 132. - P. 288–290.

3. Bertolotti M. In: Radiation effects in semiconductors. New York : Plenum press, 1968.

4. Вологдин Э. Н., Лысенко А. П. Радиационная стойкость биполярных транзисторов. М. : Моск. гос. ин-т электроники и математики, 2000. – 101 с.
СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ФЛУКТУАЦИИ ПОЛЯ ПЛОТНОСТИ В НАНОРАЗМЕРНЫХ И МАКРОСКОПИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

В работе показано, что если термодинамические флуктуации поля плотности в системе описывать с помощью статистического ансамбля элементарных флуктуаций плотности (ЭФП) в виде пространственных сферических волн, то оказывается возможным реализовать идею о сокращенном статистическом описании флуктуаций и рассчитать энергии образования одиночных ЭФП и их групп, содержащих две, три и т. д. одиночные ЭФП. С помощью численно рассчитанных матриц энергий образования бинарных флуктуаций плотности появилась возможность определять вероятности возникновения ЭФП с всевозможными наборами параметров сферических волн. В результате выполнения статистического усреднения получается пространственная корреляционная функция флуктуаций плотности в объеме наноразмерных либо макроскопических систем.

Введение. В работе [1] предприняты первые шаги для практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного описания флуктуаций поля плотности с помощью введенной цепочки коррелятивных функций W для ансамбля взаимодействующих элементарных флуктуаций плотности (ЭФП). Эти флуктуации с определенной вероятностью возникают и исчезают случайным образом на фоне однородной макроскопической системы с заданными термодинамическими параметрами и поэтому их можно рассматривать в качестве квазичастиц. Коррелятивные функции W для ансамбля квазичастиц введены аналогично тому, как это сделано для системы реальных частиц (атомов либо молекул) известном методе ББГКИ (Боголюбова-Борна-Гринав Кирквуда–Ивона). В качестве потенциалов взаимодействия ЭФП с однородной средой (без учета флуктуаций) и между собой будем использовать энергии образования одиночных и парных (бинарных) ЭФП, расчет которых возможен в рамках двухуровневого статистического метода описания свойств неоднородных систем, одним из примеров которых как раз являются системы с флуктуирующим полем плотности. Конкретные численные расчеты выполнены для простой мосистемы взаимодействием лекулярной с потенциала Леннард-Джонса, которая представляет собой сферическую наночастицу, находящуюся в термостате с заданными параметрами (температура и химический потенциал). В связи с этим в работе используется большой термодинамический потенциал Ω, который является функционалом поля плотности при наличии ЭФП в объеме системы.

В результате усреднения флуктуаций поля плотности в двух точках сферической наночастицы с использованием бинарной ЭФП может быть рассчитана пространственная корреляционная функция G(r) флуктуаций в наноразмерной системе, что, понятно, не может быть получено в рамках известной флуктуационной теории флуктуаций для макроскопических систем.

1. Разложение термодинамического функционала Ω и его использование для сокращенного описания флуктуаций с помощью коррелятивных функций. Большой термодинамический функционал $\Omega{\{\rho_l\}}$ неоднородной системы с произвольным полем флуктуации плотности ρ_l , сформированным с помощью соответствующего статистического ансамбля ЭФП, можно представить в виде разложения [1] по неприводимым эффективным потенциалам Ψ взаимодействия одиночных ЭФП со средой ($\Psi(x_i)$) и друг с другом (для двух флуктуаций – $\Psi(x_i, x_j)$, трех и так далее):

$$\Omega\{\rho_l\} = \Omega\{\rho_{cp}\} + \sum_{i=1}^{M} \Psi(x_i) + \sum_{i< j}^{M} \Psi(x_i, x_j) + \sum_{i< j< k}^{M} \Psi(x_i, x_j, x_k), (1)$$

$$\Psi_1(x_i) = \tilde{\Omega}(x_i), \Psi(x_i, x_j) = \tilde{\Omega}(x_i, x_j) - \tilde{\Omega}(x_i) - \tilde{\Omega}(x_j), \quad (2)$$

$$\Psi(x_i, x_j, x_k) = \tilde{\Omega}(x_i, x_j, x_k) - \tilde{\Omega}(x_i, x_j) - \tilde{\Omega}(x_j, x_k) - \tilde{\Omega}(x_i, x_k).$$
(3)

Здесь $\tilde{\Omega}(x_i)$ – флуктуационная часть большого потенциала системы с одиночной ЭФП, которую можно рассматривать как энергию образования этой флуктуации, а $\tilde{\Omega}(x_i, x_j)$ и $\tilde{\Omega}(x_i, x_j, x_k)$ – аналогичные потенциалы системы с двумя и тремя ЭФП и т. д.

Первое интегро-дифференциальное уравнение для младшей коррелятивной функции $W_1(x_i)$, описывающей распределение значений параметров одиночной флуктуации в системе, имеет следующий вид [1]:

$$\frac{\partial W_1(x_i)}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_i)}{\partial x_i} W_1(x_i) + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \int_{x_j} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_i, x_j) dx_j = 0.$$
 (4)

2. Определение пространственной корреляционной функции G(r) с использованием ЭФП в виде сферических пространственных волн. Основная особенность используемого здесь нового статистического подхода состоит в том, что его можно применять при изучении флуктуаций как в макроскопических системах, так и в наноразмерных системах (наночастицах), тогда как широко известные результаты

теории флуктуаций [2] относятся к бесконечным системам. В связи с этим в конкретных расчетах поле параметра порядка обычно разлагается в ряд Фурье по плоским пространственным волнам и выполняется интегрирование по всему бесконечному объему системы.

Двухуровневый статистический метод позволяет рассчитать потенциалы одиночных ЭФП, а также их групп, в частности, бинарных флуктуаций плотности с двумя центрами, находящимися на расстоянии *r*. Этого достаточно, чтобы с их помощью выполнить усреднение флуктуаций плотности в двух точках изучаемой системы, которые совпадают с центрами бинарных флуктуаций.

В данной работе для описания флуктуаций в наночастице со средней плотностью n_c будем использовать ЭФП в виде сферических волн с различными значениями амплитуд *x* и волновых чисел *k*:

$$\Delta n(x,k,r) = n\{\rho_l\} - n_c = x \frac{\sin(kr)}{kr}.$$
(5)

Все дальнейшие расчеты выполнены с помощью компьютерных программ (с использованием системы Mathcad). При этом все величины обезразмерены с помощью линейного (σ) и энергетического (ϵ) параметров потенциала Леннард-Джонса, описывающего взаимодействия двух атомов или молекул изучаемой термодинамической системы.

В качестве примера на рис. 1 представлены радиальные профили двух одиночных ЭФП с противоположными значениями безразмерных амплитуд ($x_1 > 0$ и $x_2 < 0$). Профиль бинарной ЭФП, полученной в соответствии с принципом суперпозиции для двух одиночных ЭФП представлен на рис. 1 верхней кривой.

Введенный выше флуктуационный потенциал $\tilde{\Omega}(x_i, x_j)$, имеющий смысл энергии образования бинарной флуктуации



Рис. 1. Радиальные профили плотности двух разноименных ЭФП Δn_0 и Δn_{70} и их общий профиль $\Delta n_{\text{pes}} = \Delta n_0 + \Delta n_{70}$

в объеме системы, является функционалом соответствующего поля плотности. В случае бинарной ЭФП с двумя центрами на фиксированном расстоянии r друг от друга и наборами амплитуд (x_1, x_2) и волновых чисел (k_1, k_2) этот функционал $\tilde{\Omega}$ превращается в функцию пяти переменных, т. е. $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$. В результате для ансамбля всевозможных бинарных ЭФП вероятности P образования (без учета их взаимодействия друг с другом) определяются по формуле:

$$P(x_{1},k_{1},x_{2},k_{2},r) \simeq A e^{-\tilde{\Omega}(x_{1},k_{1},x_{2},k_{2},r)/\theta},$$
(6)
$$A^{-1} = \iint_{x_{1}} \iint_{k_{1}} \inf_{x_{2}} \exp\left\{-\frac{\tilde{\Omega}(x_{1},k_{1},x_{2},k_{2},r)}{\theta}\right\} dx_{1} dk_{1} dx_{2} dk_{2}.$$

где

Усреднение произведения флуктуаций плотности Δn в двух точках системы определяет корреляционную функцию G(r):

$$G(r) = \iint_{x_1 k_1 x_2 k_2} \iint_{x_2 k_2} \Delta n(x_1, k_1, 0) \Delta n(x_2, k_2, r) P \, dx_1 dk_1 dx_2 dk_2 \,.$$
(7)

Учитывая вышесказанное, отметим также, что для наночастицы, имеющей собственную сферическую границу, функция G(r) зависит от положения центров бинарных ЭФП и их ориентации внутри сферы, т. е. она анизотропна, тогда как аналогичная функция однородной макроскопической системы изотропна, т. к. зависит только от *r*.

3. Расчет энергии образования бинарных флуктуаций плотности. Конкретные расчеты выполнены для сферической наночастицы собезразмеренным радиусом R = 31,4, что примерно соответствует 15 нанометрам. Она находится в термостате при температуре $\theta = kT/\epsilon = 3,5$ и плотности $\rho = 1/\nu = n_c/\omega$, здесь ν – безразмерный молекулярный объем, $n_c = 0,505$ – средние числа заполнения элементарных ячеек кубической решетки в статистическом методе условных распределений, ω – объем элементарных ячеек, для которых расстояния между ближайшими узлами d = 1,096. Для этих условий безразмерный химический потенциал системы $\mu = -3,0523$.

Численные значения потенциалов $\widetilde{\Omega}(x_1,k_1,x_2,k_2,r)$, имеющих смысл энергий образования бинарных ЭФП с заданными дискретными наборами параметров x_1 , k_1 , x_2 , k_2 , r, являются элементами матрицы $\widetilde{\Omega}(k_{1i},k_{2j})$ при фиксированных дискретных значениях амплитуд x_1 , x_2 и расстояния r.

Значения элементов матрицы $\Omega_{i,j}$: $\Omega_{0,0} = x_1$, $\Omega_{0,1} = \theta$, $\Omega_{0,2} = \mu$, $\Omega_{0,3} = n_c$, $\Omega_{0,4} = r$. $\Omega_{1,0} = x_2$, остальные элементы нулевого столбца и первой строки определяют значения волновых чисел k_1 и k_2 соответственно, а элементы $\Omega_{i,j}$ при *i* больше единицы и *j* больше ноля определяют значения энергий образования бинарных ЭФП.

В качестве примера приведена матрица $\Omega_{i,j}$ для бинарной ЭФП с амплитудами $x_1 = 0,02$ и $x_2 = 0,04$, центры которой находятся на расстоянии r = 2.

	/								```
	0.02	3.5	-3.0523	0.505	2	1.324×10^{3}	31.4038	0	0
Ω:=	0.04	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
	0	14.3002	10.8973	5.6027	2.8277	1.9051	1.9731	1.9907	1.7013
	0.05	12.515	9.4442	4.8164	2.4777	1.5732	1.496	1.4759	1.2478
	0.1	9.1832	6.7843	3.5269	2.1272	1.32	0.973	0.8603	0.7358
	0.15	6.9122	4.9547	2.6404	1.9836	1.3898	0.9357	0.7337	0.6292
	0.2	6.2225	4.2835	2.0679	1.6252	1.2744	0.9486	0.7261	0.556
	0.25	6.4088	4.3229	1.8369	1.2876	1.0651	0.923	0.7658	0.5548
	0.3	6.4818	4.3576	1.7786	1.14	0.8973	0.8205	0.7571	0.5933
	0.35	6.2534	4.1911	1.7158	1.0972	0.789	0.6713	0.6551	0.5702

Заключение. Выполненные расчеты показали, что сформулированная ранее идея о возможности сокращенного статистического описания флуктуаций может быть реализована при исследовании флуктуаций в наноразмерных системах, что в принципе невозможно сделать известными из литературы методами.

Литература

1. Новый подход для описания термодинамических флуктуаций в наноразмерных системах / И. И. Наркевич [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела: [Электронный ресурс]: сб. докл. Х Междунар. науч. конф. (Минск, 22–26 мая 2023 г.). – ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: В. М. Федосюк (пред.). – Минск : А. Н. Вараксин, 2023. – С. 537–541.

2. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М. : Наука, 1982. – 382 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМ ¹⁴NV-¹³С В АЛМАЗЕ ДЛЯ ВЕКТОРНОЙ МАГНИТОМЕТРИИ

А. П. Низовцев^{1, 2}, А. Л. Пушкарчук^{2, 3}, А. Т. Салказанов², С. Я. Килин^{1, 2}

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, a.nizovtsev@dragon.bas-net.by ²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия ³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Выполнено моделирование спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) одиночных трехспиновых систем ¹⁴NV-¹³C в алмазе, используемых в настоящее время для реализации векторной магнитометрии с высоким спектральным разрешением.

Введение. В современном мире все более широкое применение находят квантовые технологии второго поколения [1], основанные на практическом использовании индивидуальных квантовых систем – атомов, молекул, примесных центров, фотонов и т. п. Одним из активно развиваемых направлений является квантовая магнитометрия, в которой одиночные NV-центры в алмазе и их комплексы с ядерными спинами используются в качестве датчиков для измерения магнитных полей с нанометровым пространственным разрешением [2]. Физически такие нанометрологические применения NV-центров основаны на измерении расщепления

состояний NV-центра с проекциями электронного спина $m_S = \pm 1$, величина которого напрямую связана с напряженностью действующего на центр поля. Для биологических приложений исключительно важным является то обстоятельство, что такие измерения можно проводить при комнатных температурах. Стандартно для этих целей применяется конфокальная микроскопия в комбинации с методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), повышающего чувствительность на ~7 порядков в сравнении с обычным ЭПР.

В случае использования в качестве сенсоров одиночных NV-центров вследствие симметрии С_{3V} центра теряется информация об азимутальном угле вектора магнитного поля. В работе [3] был предложен метод полной векторной магнитометрии, основанный на использовании комплекса NVцентра, связанного сверхтонким взаимодействием (СТВ) с ядерным спином ¹³С и имеющего более высокую симметрию $C_{S.}$ В [4, 5] метод был реализован для компаунд-системы, в которой ¹³С был ближайшим соседом вакансии. В свою очередь, нами был проанализирован [6] аналогичный метод полной векторной магнитометрии, реализуемой с помощью одиночной спиновой системы NV-13C, основанный на экспериментальном измерении положений линий в спектре ОДМР и их анализе с учетом априорного знания характеристик СТВ в такой системе, полученных методами квантовой химии [7]. Метод был экспериментально апробирован на системе NV-¹³C, в которой атом ¹³C был расположен в третьей координационной сфере NV-центра [7]. Однако в [7] был использован образец алмаза невысокой степени чистоты, вследствие чего линии в спектрах ОДМР были широкими (~ 5 МГц). Для нового образца алмаза были получены спектры ОДМР с высоким спектральным разрешением (~180 кГц) достаточным для визуализации СТВ спина NV-центра с ядерным спином I = 1 атома азота ¹⁴N [8]. В настоящей работе излагаются результаты прогнозного моделирования изученной в [7] спиновой компаунд-системы NV-¹³C с целью оценки возможности ее использования для векторной магнитометрии.

Для моделирования спектров ОДМР спиновых систем 14 NV– 13 С используем их стандартные спин-гамильтонианы H в магнитном полях [7], учитывающие: 1) расщепление в нулевом поле основного триплетного состояния NV- центра; 2) наличие ядерных спинов I^{14N} = 1 и I^{13C} = 1/2 ядер атомов азота 14 N и углерода 13 C; 4) их сверхтонкое взаимодействие с электронным спином S = 1 NV-центра; 5) зеемановское взаимодействие всех спинов с внешним магнитным полем; 6) наличие квадрупольного момента Q ядерного спина 14 N. В дополнение к известным параметрам 14 NV-центра, для описания CTB с 13 C в моделируемых комплексах 14 NV– 13 C мы используем матрицы, рассчитанные нами методами квантовой химии [7]. Вследствие достаточно большой размерности (18х18) матриц рассмотренных спин-гамильтонианов их диагонализация и дальнейшее моделирование спектров ОДМР производились численно.

Результаты. Вначале для тестирования разработанной программы были промоделированы представленные на рис. 1, *а* спектры ОДМР, полученные экспериментально [5]. На основе теоретического анализа этих спектров [4, 5] была определена напряженность действующего на систему магнитного поля *B*, а также полярный θ и азимутальный ϕ углы (*B* = 19.3 Гаусс, θ = 1.03 радиан и ϕ = 1.25 радиан).

На рис. 1, б представлены результаты теоретического моделирования для системы $^{14}NV-^{13}C(5)$, в которой ядерный спин ^{13}C имел номер 5 в кластере [7]. На верхнем рис. 1, б показан ОДМР спектр, рассчитанный при замене резонансных δ -образных линий лоренцианами равной площади с полушириной 5 МГц [6], тогда как четыре приведенных ниже



Рис. 1. Экспериментальные спектры ОДМР (*a*) [5] и полученные теоретические расчеты (*б*)

спектра получены при использовании полуширин линий ОДМР в 180 кГц, достигнутых в образцах [8]. Азимутальный угол φ вектора магнитного поля определяется на основе измеренной разности частот Δ в спектрах ОДМР высокого спектрального разрешения с использованием аналитической формулы (рис.1, *a* [3–5])

$$\Delta \approx 2 |\gamma_e \ B\sin\theta| / D \left(\sqrt{A_{XX}^2 + A_{ZX}^2} \cos^2 \varphi + |A_{YY}| \sin^2 \varphi \right),$$

где γ_e – гиромагнитное отношение NV-центра, D – расщепление его основного состояния в нулевом магнитном поле, A_{KL} – элементы матрицы СТВ с ядерным спином ¹³С.

Моделирование спектров ОДМР было выполнено для компаунд-системы ¹⁴NV–¹³C, в которой ядерный спин ¹³C является третьим соседом вакансии [7]. В нашем случае был произведен расчет для кластера C_{510} [NV]H₂₃₅, для которого величина индуцированного СТВ расщепления состояний NV-центра с проекциями $m_S = \pm 1$ составляет ~12 МГц. На рис. 2 представлен спектр ОДМР такой трехспиновой системы ¹⁴NV–¹³C(235), рассчитанный при параметрах, аналогичных экспериментальным условиям [5] и в предположении высокого спектрального разрешения спектра ОДМР ($\Gamma = 180$ кГц). Справа в увеличенном масштабе показано расщепление Δ линий в спектре ОДМР, ответственное за определение азимутального угла φ . Величина расщепления составляет 0.4 МГц и совпадает с предсказанием аналитической формулы [3–5] при значениях параметров, использо-



Рис. 2. Спектры ОДМР комплекса ${}^{14}NV - {}^{13}C_{235}$ рассчитанные при значениях параметров *B*, θ , ϕ работы [5]

ванных для численных расчетов. Поскольку при $\Gamma = 180$ кГц это расщепление может быть зарегистрировано экспериментально в новом образце алмаза [8], то это означает, что данная система может использоваться для векторной магнитометрии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (грант №075-15-2024-556) и частично задания 3.01 ГНТП Республики Беларусь «Конвергенция-2025».

Литература

1. Quantum technologies: from research to application / W. P. Schleich [et al.] // Appl. Phys. B. - 2016. - Vol. 122. - P. 130.

2. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology / R. Schirhagl [et al.] // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2014. – Vol. 65. – P. 83–105.

3. Rao K. R. K., Suter D. Characterization of hyperfine interaction between an NV electron spin and a first shell 13 C nuclear spin in diamond // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – P. 060101(R).

4. Estimation of vector static magnetic field by a nitrogenvacancy center with a single first-shell ¹³C nuclear (NV $^{-13}$ C) spin in diamond / F.-J. Jiang [et al.] // Chin. Phys. B. – 2018. – Vol. 27. – P. 057601.

5. Experimental investigation of vector static magnetic field detection using an NV center with a single first-shell ¹³C nuclear spin in diamond / F.-J. Jiang [et al.] // Chin. Phys. B. -2018. - Vol. 27. - P. 057602.

6. Векторная магнитометрия с помощью одиночного комплекса NV-¹³C в алмазе / А. П. Низовцев [и др.] // ЖПС. – 2022. – Т. 89. – С. 807–814.

7. Non-flipping ¹³C spins near NV center in diamond: Hyperfine and Spatial Characteristics by Density Functional Theory Simulation of the $C_{510}[NV]H_{252}$ Cluster / A. P. Nizovtsev [et al.] // New J. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 023022.

8. Использование сверхтонкой структуры спектра оптически детектируемого магнитного резонанса одиночного NV-дефекта в алмазе в квантовой сенсорике слабых магнитных полей / Н. С. Кукин [и др.] // ЖПС. – 2023. – Т. 90. – С. 50–855.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА КРАМЕРСОВО ВЫРОЖДЕННЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМ ¹⁵NV И ¹⁴NV–¹³С В АЛМАЗЕ ДЛЯ МАГНИТО- И ЭЛЕКТРОМЕТРИИ

А. П. Низовцев^{1, 2}, А. Л. Пушкарчук^{2, 3}, А. Т. Салказанов², С. Я. Килин^{1, 2}

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, a.nizovtsev@dragon.bas-net.by ²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия ³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

В рамках метода спин-гамильтониана выполнено моделирование спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) для крамерсово вырожденных спиновых систем 15 NV и 14 NV- 13 C в алмазе при одновременном воздействии на них магнитного и электрического/внутрикристаллического полей. Для системы 15 NV аналитически показано наличие двукратного вырождения ее энергетических уровней в нулевом магнитном поле. Численно для обеих систем показано, что вырождение снимается только магнитным полем, что делает их перспективными для магнитометрии.

Введение. В последние годы активно развивается область применения одиночных центров «азот-вакансия» (NV-центров) в алмазе и их комплексов с ядерными спинами, связанная с использованием таких спиновых систем в качестве сенсоров для измерения магнитных и электрических полей, а также температуры и давления с нанометровым пространственным разрешением [1]. Физически такие нанометрологические применения NV-центров основаны на измерении и последующем анализе спектра ОДМР одиночного NVцентра, резонансные частоты которого напрямую связаны с напряженностями действующих на центр полей, а также зависят от температуры и давления.

Наиболее разработанным направлением наносенсорики является магнитометрия, поскольку спиновые датчики особенно чувствительны к воздействию на них именно магнитного поля. Векторная магнитометрия (т. е. одновременное измерение всех трех компонент действующего на датчик магнитного поля B) была реализована в лабораторных условиях в различных вариантах как на одиночных NV-центрах, так и на их ансамблях [1, 2]. В последние годы разработки квантовых NV-магнитометров выходят за пределы лабораторий [3].

Одной из проблем магнитометрии на основе NVцентров в алмазе является необходимость учитывать влияние на NV-сенсоры электрического внутрикристаллического поля Е, которое в реальных кристаллах алмаза может быть довольно сильным вследствие наличия дефектов кристаллической структуры, приводящих к появлению напряжений в кристалле [4]. В этой связи актуальной является проблема различения вкладов магнитного и электрического полей при анализе спектров ОДМР NV-центра, используемого в качестве сенсора. Для этой цели в качестве сенсоров было предложено [4, 5] использовать крамерсово вырожденные [6] спиновые системы, т. е. системы с полуцелым спином, состояния которых являются дважды вырожденными в присутствии электрического/кристаллического поля, и это вырождение снимается только магнитным полем. Например, для сенсорных спиновых систем можно использовать изучаемые здесь изотопические NV-центры ¹⁵NV и комплексы обычных ¹⁴NV-центров с ядерными спинами изотопического углерода¹³С.

В работах [4, 5] для системы 14 NV– 13 С было аналитически показано, что уравнение на собственные значения (энергии) спин-гамильтониана этой системы, в котором для простоты не учитывался ядерной спин и квадрупольный момент атома азота 14 N, является полным квадратом в присутствии произвольного электрического поля, откуда прямо следует, что ее энергетические уровни дважды вырождены. В данной работе аналогичные аналитические результаты получены для центров 15 NV. Кроме того, на основе численной диагонализации полного спин-гамильтониана комплекса 14 NV– 13 C, учитывающего ядерный спин I = 1 и квадрупольный момент Q ядра атома азота 14 N, входящего в состав NV-центра, показано наличие вырождения состояний комплекса в присутствии электрического поля.

Для моделирования спектров ОДМР спиновых систем ¹⁵NV и ¹⁴NV–¹³C используем их стандартные спин-гамильтонианы H в электрическом и магнитном полях [7], учитывающие: 1) расщепление в нулевом поле основного триплетного состояния NV-центра; 2) воздействие на него электрического/внутрикристаллического поля; 3) наличие ядерных спинов I^{14N} = 1, I^{15N} = 1/2 и I^{13C} = 1/2 у ядер атомов азота ¹⁴N, ¹⁵N и углерода ¹³C; 4) их сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с электронным спином S = 1 NV-центра; 5) зеемановское взаимодействие всех спинов с внешним магнитным полем, а также в случае систем ¹⁴NV–¹³C; 6) наличие квадрупольного момента Q ядерного спина ¹⁴N.

Результаты. В случае простой электронно-ядерной системы ¹⁵NV при отсутствии внешнего магнитного поля мы в явном аналитическом виде получили уравнение на собственные значения гамильтониана H_{15NV} и показали, что в соответствии с теоремой Крамерса характеристическое уравнение $|H_{15}_{NV} - \hbar \lambda I_6| = 0$, I_6 – единичная матрица 6х6, для нее сводится к полному квадрату кубического уравнения:

$$H - \hbar \lambda I_6 |= \{\lambda^3 + p\lambda + q\}^2 = 0, \qquad (1)$$

где

$$p = -(D + d_{//}E_z)^2 / 3 - (A_{//}^2 + 2A_\perp^2) / 4 - d_\perp^2 E_\perp^2,$$

$$q = 2(D + d_{//}E_z) \left[2(D + d_{//}E_z)^2 / 9 - (A_{//}^2 - A_\perp^2) / 2 - 2d_{//}^2 E_z^2 \right] / 3 + A_{//}A_\perp^2 / 4,$$

откуда сразу следует двукратная вырожденность ее энергий в произвольном электрическом поле. Здесь D = 2870 МГц – тонкое расщепление основного электронного состояния NVцентра, $d_{//} = 0.35$ Гц·см/В и $d_{\perp} = 17$ Гц·см/В – параллельная и поперечная составляющие параметра взаимодействия с электрическим полем $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$, $E_{\perp} = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$, $A_{//} = 3.05$ МГц и $A_{\perp} = 3.65$ МГц – продольная и поперечная компоненты СТВ электронного спина ¹⁵NV-центра с входящим в его состав спином ядра ¹⁵N. Учитывая, что $D \gg d_{//}E_z$, этими членами в (1) можно пренебречь и показать, что кубическое уравнение в (1) имеет три действительных корня, которые находятся по формулам Кардано. Слабое магнитное поле Земли (типично ~0.5 Гаусс) снимает вырождение этих состояний, что может быть использовано для изготовления датчика методов ОДМР (рис. 1).

Аналогичные результаты были получены численной диагонализацией гамильтониана $^{14}NV-^{3}C$ центра с ядерным спином ^{13}C , в качестве которого в данном случае был выбран третий сосед вакансии, поскольку именно такая спиновая система была нами исследована экспериментально в работе [8]. Для нее сверхтонкое расщепление состояний с проекциями $m_{\rm S} = \pm 1$ составляет ~12 МГц [9]. К сожалению, обсуждаемые здесь эффекты тогда не могли быть исследованы



Рис.1. Спектры ОДМР спиновой системы ¹⁵NV в поперечном электрическом поле E = 100 кВ/см при отсутствии магнитного поля (*a*) и в присутствии продольного поля B = 0.5 Гаусс (δ)

вследствие невысокого спектрального разрешения в ОДМР, обусловленного качеством использованного образца алмаза. Здесь мы на основе численных расчетов показываем, что при отсутствии магнитного поля все 18 спиновых состояний изученного комплекса ¹⁴NV–¹³С являются дважды вырожденными в присутствии произвольного электрического поля и что магнитное поле снимает это вырождение (рис. 2 *a*, *б*). Численные расчеты позволяют однозначно ассоциировать



Рис. 2. Спектры ОДМР системы ¹⁴NV–¹³С в поперечном электрическом поле E = 100 кВ/см при отсутствии магнитного поля (*a*) и в присутствии продольного поля B = 0.5 Гаусс (δ)

все линии в спектре ОДМР (рис. 2, δ) с соответствующими переходами в системе ¹⁴NV–¹³C и, анализируя теоретически экспериментальные спектры ОДМР, определить величину действующего на систему магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (грант № 075-15-2024-556) и, частично, задания 3.01 ГНТП Республики Беларусь «Конвергенция-2025».

Литература

1. Single-molecule scale magnetic resonance spectroscopy using quantum diamond sensors / J. Du [et al.] // Rev. Mod. Phys. -2024. - Vol. 96. - P. 025001.

2. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry / J. F. Barry [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 2020. – Vol. 92. – P. 015004.

3. Integrated and Portable Magnetometer Based on Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond / F. M. Stürner [et al.] // Adv. Quantum Technol. – 2021. – Vol. 4. – P. 2000111.

4. Spin-strain interaction in nitrogen-vacancy centers in diamond / P. Udvarhelyi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2018. – Vol. 98. – P. 075201.

5. Kramers Degenerated Spin Systems «NV Center+Few Proximal ¹³C Nuclei» in Diamond for Single-Spin Magnetometry / A. P. Nizovtsev [et al.] // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2011. – Vol. 14. – P. 319.

6. Kramers-degenerated NV+1¹³C Spin Systems in Diamond: Analytical Description / A. P. Nizovtsev [et al.] // Proc. of SPIE. – 2012. – Vol. 8699. – P. 86990T-1.

7. Theorie generale de la rotation paramagnetique dans les cristaux / H. A. Kramers // Proc. Acad. Amsterdam/ - 1930. - Vol. 33. - P. 959.

8. Векторная магнитометрия с помощью одиночного комплекса NV-¹³C в алмазе / А. П. Низовцев [и др.] // ЖПС – 2022. – Т. 89. – С. 807.

9. Non-flipping ¹³C spins near NV center in diamond: Hyperfine and Spatial Characteristics by Density Functional Theory Simulation of the $C_{510}[NV]H_{252}$ Cluster / A. P. Nizovtsev [et al.] // New J. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 023022.

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И Ni-НАНОПРОВОЛОКАМИ, КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭКРАНОВ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

¹Е. А. Оводок, ¹С. К. Позняк, ¹А. М. Мальтанова, ¹Т. В. Гаевская, ²И. А. Кашко, ²В. В. Филиппов, ²В. Н. Родионова

¹Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, ovodok@bsu.by ²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Разработка систем защиты, экранирования и поглощения широкополосного электромагнитного излучения является довольно сложной задачей как с теоретической, так и с практической точки зрения. Такие решения включают в себя использование не только специальных элементов конструкций, но и подбор подходящих материалов и покрытий [1].

С точки зрения электродинамики для более эффективного поглощения излучения сверхвысокой частоты (СВЧ) предпочтительно использовать материалы, имеющие высокие значения мнимых частей диэлектрической и (или) магнитной проницаемостей. В этом смысле наиболее эффективным поглощением обладают идеальные проводники (металлы). В то же время, при падении электромагнитных волн на материал, имеет место и отражение от границы раздела сред. Чем больше несоответствие волновых сопротивлений сред, тем больше величина коэффициента отражения. Поэтому использование в качестве радиоэкранирующих металлов в чистом виде оказывается неприемлемым, так как практически невозможно осуществить согласование бесконечно малого волнового сопротивления металла с конечным по величине волновым сопротивлением свободного пространства [2].

Волновое сопротивление непроводящего материала определяется выражением:

$$Z = (\mu/\varepsilon)^{1/2},\tag{1}$$

где Z – волновое сопротивление среды, µ – магнитная проницаемость среды, ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Волновое сопротивление вакуума равно 376,73 Ом. Выбором нужного отношения магнитной и диэлектрической проницаемостей можно добиться того, что слой поглощающего материала будет для падающей волны подобием свободного пространства (для случая нормального падения) [3]. Такими материалами могут быть полимерные композиты, наполненные электропроводящими и магнитными добавками.

Цель данной работы: исследовать эффективность поглощения радиоизлучения эпоксидными композитами, наполненными углеродными нанотрубкамии и Ni-нанопроволоками.

Методика эксперимента. Для приготовления композитов использовали эпоксидную смолу Biresin CR122 и отвердитель CH122-5. В качестве модифицирующих добавок использовали многостенные углеродные нанотрубки (MCNT) NC7000TM, которые имеют средний диаметр 9,5 нм и среднюю длину 1,5 мкм (рис. 1, *a*), и магнитные Ni-нанопроволоки, которые имеют длину 10–40 мкм и толщину 0,1– 0,5 мкм (рис. 1, *б*). Добавки предварительно диспергировали в гексане обработкой ультразвуком. После удаления гексана к эпоксидной дисперсии добавляли отвердитель и заливали в силиконовые формы. Отверждали композиты при комнатной



Рис. 1. СЭМ снимки углеродных нанотрубок (*a*) и Ni-нанопроволок (б)

температуре в течение 12 ч и затем прогревали при 80 °С в течение 2 ч.

Методы исследования. Образцы исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 и оптического микроскопа Olympus BX51. Измерение коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне частот 8–12 ГГц выполняли волноводным методом с использованием векторного анализатора цепей Anritsu MS4644B и волноводно-коаксиального перехода ВКП-23×10.

Результаты и обсуждение. Качество диспергирования добавок В композите оценивали методом оптической микроскопии. Было установлено, что композиты на основе полимера с равномерным распределением эпоксидного частиц по объему получаются при условии предварительного диспергирования добавок в гексане ультразвуком. Было установлено, что добавление MCNT в эпоксидную матрицу приводит к значительному увеличению электропроводности (б) композита, которая достигает 4 См/м при содержании MCNT в нем 2 мас.% [3]. Значительный рост электропроводности композита наблюдается в диапазоне концентраций 0,06 до 0,1 мас.%, перколяционный MCNT ОТ порог

составляет 0,013 мас.%. Композит, наполненный 0,05 мас.% МСNT, характеризуется: $\sigma = 0,002$ См/м (R = 500 Ом×м).

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента отражения (S22) и эффективности экранирования электромагнитного излучения (S21) образцов наполненных MCNT. Эффективность экранирования электромагнитного излучения возрастает с увеличением содержания MCNT в композите и достигает величины |S21| = 20 dB при введении 2 мас.% MCNT. Коэффициент отражения (S22) значительно возрастает при введении MCNT в количестве > 0,1 мас.%.



Рис. 2. Спектры S21 (*a*) и S22 (б) образцов, наполненных различным количеством MCNT

Схема измерения коэффициента (S22') представлена на рисунке 3, *а*. Особенностью измерения по данной схеме является наличие стального отражающего экрана позади исследуемого образца. В используемой геометрии эксперимента модуль величины S22' пропорционален поглощающей способности образца и обратно пропорционален способности отражать электромагнитное излучение.

На рисунке 3, б представлены спектры S22' образцов, наполненных 0,05 мас.% МСNТ и различным количеством Ni-нанопроволок. Полученные данные показали, что добавление Ni-нанопроволок в композит, содержащий



Рис. 3. Схема проведения волноводных измерений поглощающей способности образцов (*a*) и спектры S22' образцов, наполненных 0,05 мас.% MCNT и различным количеством Ni-нанопроволок (*б*)

0,05 мас.% MCNT, приводит к повышению поглощающей способности композита без значительного возрастания отражения. Дан-ный эффект начинает наблюдаться уже при введении Ni-на-нопроволок в количестве 0,01 мас.% и частично усиливается при добавлении 0,1 мас.%.

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

Литература

1. Расчеты электромагнитных полей : монография / С. М. Аполлонский [и др.] ; под ред. А. Н. Горского. – М. : Маршрут. – 2006. – 992 с.

2. EMI shielding: Methods and materials – A review / S. Geetha [et al.] // Journal of applied polymer science. – 2009. – Vol. 112, No 4. – P. 2073–2086.

3. Эпоксидные композиты, наполненные углеродными нанотрубками и графеном / Оводок Е. А. [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич [и др.]. – 2021. – Вып. 17. – С. 65–74.

РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ «МЕДЬ–ОМЕДНЕННЫЙ ПОЛИМЕР– УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»

В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун

Университет гражданской защиты, г. Минск

Разработка и применение самосмазывающихся композиционных материалов триботехнического назначения, в своем составе твердые смазки содержащих В виде дисперсных полимеров и наноструктур углерода, позволяет решить многочисленные проблемы, связанные с применением широко используемых жидких и пластичных смазок. Использование меди в качестве матрицы обеспечивает высокую теплопроводность и способствует эффективному отводу тепла из зоны трения сопрягаемых деталей. При этом среди полимерных материалов, получивших распространение в промышленности, политетрафторэтилен (ПТФЭ) имеет самый низкий коэффициент трения, что обусловливает широкое применение в машиностроении. Высокие его физико-механические и триботехнические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) указывают на перспективность их применения в качестве антифрикционных и упрочняющих добавок композиционных материалов для узлов трения.

Однако непосредственное введение дисперсных полимеров и наноструктур углерода в металлическую матрицу путем применения известных классических методов консолидации исходных компонентов осложнено вследствие невысокой температуры термоокислительной деструкции полимеров, а также возможной графитизации наноструктур сопровождающейся потерей углерода, ИХ высоких прочностных свойств и триботехнических характеристик при температуре спекания металлической матрицы. Использование метода электроконтактного спекания позволяет решить указанную проблему. Данный метод консолидации компонентов композиционных материалов исходных относится к разряду высокоэнергетических, что обеспечивает высокие скорости процесса спекания, при котором термоокислительная деструкция дисперсных полимеров практически не развивается. При этом величины таких параметров технологического процесса спекания, как плотность тока, приложенное внешнее давление и время воздействия электрическим током оказывают значительное влияние на структуру и свойства получаемых материалов [1-5].

Таким образом, задача состояла в разработке регрессионной модели процесса электроконтактного спекания порошковой системы «медь-омедненный ПТФЭ-УНТ». Для оценки влияния ее режимов на процессы их трения и изнашивания, а также прочностные свойства, использован планирования многофакторного метол статистический эксперимента [6, 7]. В качестве исследуемых функций отклика были выбраны триботехнические и прочностные характеристики композитов: интенсивность изнашивания І, коэффициент трения f, модуль Юнга E и предел прочности при сжатии о. В качестве варьируемых факторов были определены параметры технологического процесса электрометаллополимерных контактного спекания композитов, содержащих в своем составе наноструктуры углерода: давление прессования P, плотность тока спекания J, время воздействия электрическим током t.

171

$$I = 1,418 - 0,00048P - 0,0043I -$$

$$-0,59t + 0,0000065J^2 + 0,18t^2$$
,

$$f = 0,456 - 0,00019P - 0,0013J - 0,028t + 0,0000019J^{2},$$

$$\sigma = -410,077 + 1,307P + 1,126J + 209,106t - -0,0019P^{2} - 0,0016J^{2} - 75,996t^{2},$$

$$E = -99,649 + 0,386P + 0,322J + 45,182t - 0,00054P^{2} - -0,00052J^{2} - 22,14t^{2} + 0,073Jt.$$

Представленные уравнения позволяют определить интенсивность изнашивания, коэффициент трения, предел прочности при сжатии и модуль Юнга металлополимерных композиционных материалов на основе порошковой системы «медь-омедненный ПТФЭ-УНТ» при любых значениях давления прессования, плотности тока спекания и времени воздействия электрическим током. На рис. 1-4 представлены квадратичные поверхности интенсивности изнашивания, коэффициента трения, модуля Юнга и предела прочности образцов композиционных при сжатии порошковых металлополимерных композитов, модифицированных наноструктурами углерода. Использование вычисленных графиков позволяет установить значения интенсивности изнашивания I, коэффициента трения f, модуля Юнга E и предела прочности при сжатии σ при различных значениях давления прессования Р, плотности тока спекания Ј и времени воздействия электрическим током t.



Рис. 1. Графическое представление квадратичной поверхности величины интенсивности изнашивания от давления прессования и плотности тока спекания при t = 1,5 с (*a*), давления прессования и времени воздействия электрическим током при J = 400 А/мм² (δ)



Рис. 2. Графическое представление квадратичной поверхности величины коэффициента трения от давления прессования и плотности тока спекания при t = 1,5 с (*a*), давления прессования и времени воздействия электрическим током при J = 400 A/мм² (δ)



Рис. 3. Графическое представление квадратичной поверхности величины предела прочности при сжатии от давления прессования и плотности тока спекания при t = 1,5 с (*a*), давления прессования и времени воздействия электрическим током при J = 400 А/мм² (δ)



Рис. 4. Графическое представление квадратичной поверхности величины модуля Юнга от давления прессования и плотности тока спекания при t = 1,5 с (*a*), давления прессования и времени воздействия электрическим током при J = 400 А/мм² (δ)

Установлено, что максимальные прочностные характеристики и минимальные триботехнические характеристики порошковых металлополимерных композиционных материалов будут получены при давлении прессования ≈ 200 МПа, плотности тока спекания ≈ 400 А/мм², времени воздействия электрическим током $\approx 1,5$ с.

Литература

1. Fabrication and mechanical properties of nano-carbon reinforced laminated Cu matrix composites / W. Tan [et al.] // Powder technology. – 2022. – Vol. 395. – P. 377–390.

2. Пасовец В. Н. Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктрур углерода / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун, Ю. М. Плескачевский. – Гомель : БелГУТ, 2011. – 200 с.

3. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко. – М. : Металлургия. 1987. – 128 с.

4. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru [et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – Vol. 63, Iss. 4–6. – P. 127–287.

5. Lenel F.V. Resistance sintering under pressure. // The journal of the minerals, metals and materials society. -2017. - No 7. - P. 158-167.

6. Буланов В. Я. Прогнозирование свойств спеченных материалов / В. Я. Буланов, В. Н. Небольсинов. – М. : Наука, 1981. – 151 с.

7. Налимов В. В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. А. Чернова. – М. : Наука, 1965. – 340 с.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИПИРРОЛА

А. В. Петкевич¹, Ж. В. Игнатович¹, Л. Н. Филиппович¹, С. Н. Лемешонок¹, Д. А. Данилова², А. А. Рогачев¹

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск, ignatovichz@inbox.ru ²ГУ «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь», г. Минск, danilovad11@gmail.com

Разработаны способы получения окисленных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ-о) с использованием в качестве окислителя: смеси азотной и серной кислот, бихромата натрия в присутствии HNO₃ и перекиси водорода в присутствии NH₄OH с УЗ обработкой реакционной смеси в течение 3-4 ч. Оптимизирован метод синтеза полипиррола по реакции окислительной полимеризации с использованием в качестве мицеллярного шаблона катионбромид цетилтриметиламмония. ПАВ Ha ного основе МУНТ-о в матрице из полилактида (ПЛ) получен пленочный материал с высокой электропроводностью 15,5 См/см. Установлено, что добавка МУНТ-о в композиционную пленку, содержащую ПЛ и полипиррол (ППир) увеличивает ее электропроводность от 0,02 до 0,9 См/см, при этом удельная проводимость пленки после обработки парами аммиака уменьшилась в 4 раза.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают уникальным набором характеристик и находят широкое применение при разработке новых функциональных материалов, в том числе на основе проводящих полимеров с уникальными оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами, а также с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1–3]. Существенным недостатком МУНТ является невозможность их равномерно диспергировать по объему образца, суспензии не обладают стабильностью.

В настоящее время широкое применение находят способы нековалентной (физической) и ковалентной (химической) функционализации УНТ [4–6]. Химическая функционализация, представляющая собой реакции фторирования и окисления, основана на ковалентном связывании функциональных групп с поверхностью УНТ. В качестве окисляющих агентов часто используются такие составы как HNO₃, смесь HNO₃ и H₂SO₄, H₂SO₄ и перманганат калия, H₂SO₄ и перекись водорода.

Полипиррол является перспективным материалом для использования в химических и биологических сенсорах, в качестве электродных материалов в аккумуляторах и конденсаторах, электрохромных устройствах и т. д. [7].

Наша задача – изготовить окисленные многослойные углеродные нанотрубки и на их основе получить композиционные пленки в гибкой матрице полилактида с добавками проводящего полимера полипиррола, изучить их структуру и электрофизические свойства.

Материалы и методы. В работе использовали МУНТ марки «Таунит-М» (РФ) (диаметр – 10–15 нм, длина – 2 мкм, пиррол (Sigma-Aldrich)). Определение структурных параметров композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JCM-6000PLUS Neoscope с ЭДС детектором (JEOL, Япония) и на оптическом люминесцентном микроскопе Планар Микро МБ (Беларусь). ИК-спектры

177

записывали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Вгикег, Германия). Проводимость пленок определялась в ячейке в режиме циклической непрерывной развертки в диапазоне ±1 В на потенциогальваностате Р45-Х (г. Черноголовка). Кривые вольт-амперных характеристик (ВАХ) записывали в режиме циклической развертки с помощью потенциостата-гальваностата Р45-Х.

Методика эксперимента. Исходный углеродный нанопредставляет собой агломераты нанотрубок материал (рис. 1, а) – спутанные клубки различной величины от 1,2 до 5,6 мкм, в которых МУНТ связаны между собой силами ванн-дер-ваальсового взаимодействия. Окисленные равномерно распределяются полилактидной МУНТ в матрице поверхности кремниевой И на пластины (рис. 1, б, в).

Разработаны способы получения окисленных многослойных углеродных нанотрубок:

 – в смеси кислот HNO₃/H₂SO₄ (1:3) при УЗ воздействии при 50 °С в течение 3 ч;

– бихроматом натрия в присутствии HNO₃ при 80 °C,
 УЗ обработка в течение 5 ч;

– перекисью водорода в присутствии аммиака при 20 – 22 °C, УЗ обработка в течение 3 ч.

В результате протекания окислительных процессов на поверхности углеродных нанотрубок образуются различные кислородосодержащие группы: –СООН; –С = O; –ОН, по данным ЭДС детектора (JEOL, Япония) содержание кислорода в МУНТ-о составило 3,18–7,38%, что позволило добиться высокой степени стабилизации в органических растворителях и воде (рис. 1, δ , ϵ).

В ИК спектрах МУНТ-о появились полосы поглощения, характерные для: карбонильной группы при 1630,0 см⁻¹, карбоксильной при 1700,0 см⁻¹ и гидроксильной групп при 3440,0 см⁻¹.



Highware; SED FC-high 15 kV x1000 4/10/2024 000013

в

Рис. 1. Суспензия исходных (*a*) и окисленных (*б*) МУНТ в 10% растворе ПЛ в хлороформе (оптический люминесцентный микроскоп Планар Микро МБ, Беларусь). СЭМ изображение МУНТ-о (*в*)

Поливом из растворов получены пленки, содержащие окисленные многослойные углеродные нанотрубки, полилактид, полипиррол и хлороформ (табл. 1).

Таблица 1

Образец	ПЛ	МУНТ-о	ППир
1	4,0	0,3	-
2	5,6	-	0,3
3	4,0	0,8	0,8

Исследованные композитные пленки (1–3) с разным составом (мас.%)
Пленки сушили при комнатной температуре, толщина пленок составила 100 мкм.

Полипиррол получали по оптимизированному методу [7] с использованием в качестве мицеллярного шаблона катионного поверхностно-активного вещества бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ). К 50 мл дистиллированной воды добавили 0,455 г (0,00125 моль) ЦТАБ, при перемешивании магнитной мешалкой прибавили 1,73 мл (0,025 моль) пиррола. После образования устойчивой эмульсии охладили реакционную смесь до 5 °C и порциями добавили 27,05 г (0,1 моль) FeCl₃·6H₂O. Реакцию проводили при 3–5 °C и перемешивании 4 ч. Осадок полипиррола из водной фазы отделяли центрифугированием с последующей промывкой 0,1 М раствором HCl (4 раза) и раствором 0,1 М HCl: этанол (1:1) с последующей фильтрацией на фильтре Шотта. Сушили при 60 °C в течение 5 ч.

Использование в синтезе мицеллярного шаблона ЦТАБ и охлаждение реакционной смеси вызывает стабилизацию роста цепей и приводит к получению полипиррола в виде сферических агрегированных частиц одинакового размера 1,0-1,1 мкм (рис. 2, *a*). Полученный ППир обладает высокой электропроводностью, равной по данным импедансной спектроскопии, 6,5 См/см (рис. 2, *б*).



Рис. 2. СЭМ изображение ППир (a); зависимость удельной проводимости ППир от частоты (δ)

Результаты и выводы. По данным импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1–10⁶ Гц была рассчитана полная удельная проводимость образцов 1–3 (табл. 2).

Таблица 2

Образец	Состав	σ, См/см
1	ПЛ + МУНТ-о	15,5
2	ПЛ + ППир	0,02
3	ПЛ + ППир + МУНТ-о	0,9

Значения удельной проводимости образцов композитных пленок

Образец 3 был испытан в качестве сенсора на пары аммиака. Пленку поместили в герметичный бокс и фиксировали изменение силы тока (I), протекающего по ее поверхности, от времени при фиксированном напряжении (1 В). После введения в бокс капли раствора аммиака (10 мкл, содержание аммиака 100 мг/мл) наблюдается резкое уменьшение I (рис. 3, *а*). При нахождении исследуемого образца в среде аммиака около 10 мин отношение I/Io составило 0,74. После помещения в среду чистого воздуха восстановление электропроводности происходит очень медленно. Полная релаксация наблюдается спустя сутки.

Полная удельная проводимость пленки ПЛ + ППир + МУНТ-о после обработки парами аммиака уменьшилась практически в 4 раза и составила 0,24 См/см (рис. 3, б).

Таким образом, модификация полипиррола МУНТ-о позволяет повысить электропроводность материала в гибкой матрице из полилактида в 45 раз, что делает его перспективным для применения в качестве проводящей и антистатической добавки в полимерные материалы.



Рис. 3. Изменение силы тока протекающего по поверхности пленки образца 3 в присутствии паров аммиака (a); зависимость удельной проводимости от частоты до (1) и после (2) обработки парами аммиака (б)

Электропроводящий материал перспективен для применения в качестве высокочувствительного датчика (газового сенсора) на пары аммиака, удельная проводимость образца 3 на основе ПЛА, ППир и МУНТ-о после обработки парами аммиака уменьшилась в 4 раза.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ №Т22КИТГ-005 «Создание и исследование новых радиационно-стойких нанокомпозиционных покрытий» и ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» по заданию 8.4.2.2.

Литература

1. Recent advances in bioactive 1D and 2D carbon nanomaterials for biomedical applications / O. Erol, I. Uyan, M. Hatip [et al.] // Nanome-dicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2018. – Vol. 14. – No 7. – P. 2433–2454.

2. Sinha N. Carbon nanotube-based sensors / N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2006. – Vol. 6. – No 3. – P. 573–590.

3. Frankowiak J. C. Oxidation time effects of multiwalled carbon nanotubes on thermal, mechanical, and cure kinetics of epoxy-based nanocomposites / J. C. Frankowiak, R. H. Bello, L. A. F. Coelho // Polymer Composites. – 2020. – Vol. 41, No 1. – P. 25685.

4. Battigelli A. Endowing carbon nanotubes with biological and biomedical properties by chemical modifications / A. Battigelli, C. Ménard-Moyon, T. Da Ros, M. Prato, A. Bianco // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2013. – Vol. 65, No 15. – P. 1899–1920.

5. Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев // М. : Издательский дом «Спектр». – 2013. – С. 10–13.

6. Yuliantoro H. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with a HNO3/H2SO4 mixture through different treatments: A DFT supported study / H. Yuliantoro, Y. Kusumastuti, A. Mindaryani, M. Handayani, Rochmadi // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2349, No 1. – P. 020071.

7. Fabrication of polypyrrole gas sensor for detection of NH_3 using an oxidizing agent and pyrrole combinations: Studies and characterizations / A. Jain [et al.] // Heliyon. – 2023. – Vol. 9. – P. 17611.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФЕНОВОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ, ОКСИДА ГРАФЕНА И МОЛЕКУЛЫ ДОКСОРУБИЦИНА МЕТОДОМ HF-3c

Т. С. Пивоварчик¹, А. Л. Пушкарчук¹, С. А. Кутень², Д. В. Ермак², Д. Б. Мигас³

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск ²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, tatianakhlopina66@gmail.com ³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

В данной работе квантово-химическим методом HF-3c исследуется взаимодействие графеновой квантовой точки (GQD), GQD с группами OH по краям (GQD–OH), оксида GQD (GO) и лекарственного препарата доксорубицин (DOX). Рассчитывались структурные и энергетические характеристики конъюгатов GQD–DOX, GQD–OH–DOX, GO–DOX, чтобы проследить относительную эффективность данных графеноподобных структур в качестве носителей лекарственного препарата. Природа взаимодействия конъюгатов анализировалась на основе результатов расчета электронной структуры и топологического анализа нековалентных взаимодействий. Результаты моделирования показали, что все три конъюгата могут быть использованы в качестве потенциальных носителей для адресной доставки лекарственных препаратов.

Введение. В настоящее время нанотехнологии широко применяются для терапии и визуализации диагностики онкологических заболеваний. В частности, графеновые квантовые

точки (GQD) показали обнадеживающие результаты в лечении онкологических заболеваний [1–3]. В свою очередь, результаты исследований для GO прогнозируют, что повышенная плотность кислорода на поверхности влияет на силу связывания лекарства, а наличие функциональных групп обеспечивает контроль над загрузкой лекарства. Все это может привести к улучшению системы доставки лекарства [3].

Доксорубицин (DOX) – это препарат антрациклинового ряда, широко применяемый для лечения онкологических заболеваний [4]. Транспорт DOX через клеточную мембрану в раковые клетки позволяет ему ингибировать синтез ДНК и РНК для лечения рака [5]. Недостатком DOX является острая токсичность по отношению к соседним здоровым клеткам [6]. Для уменьшения побочных эффектов DOX и повышения его эффективности разработаны различные системы доставки, в том числе и на основе графеноподобных структур. В данной работе для исследования и сравнения взаимодействия графеновой квантовой точки (GQD), графеновой квантовой точки, функционализированной группами ОН по краям (GQD–OH), оксида графена (GO) и молекулы доксорубицина (DOX) проведен топологический анализ трех конъюгатов (GQD–DOX, GQD–OH–DOX, GO–DOX).

Ранее [7] для конъюгата GQD–OH–DOX были рассчитаны молекулярные квантовые дескрипторы химической активности [8], а также спектры комбинационного рассеяния [9].

Модели и методы. Для данного исследования была выбрана модель GQD, состоящая из 114 атомов углерода и имеющая размер 1.7×1.8 нм. Далее к этой GQD было добавлено 10 ОН-групп по краям (GQD–OH–DOX). Оксид графена моделировался на основе структуры GQD–OH–DOX путем добавления шести эпокси-групп (GO) (рис. 1, *a*–*в*).

Квантово-химическое моделирование конъюгатов проводились методом HF-3c с использованием программного



Рис. 1. Молекулярные графы конъюгатов и RDG исследуемых комплексов: $a, c - GQD-DOX; \delta, d - GQD-OH-DOX; e, e - GO-DOX.$ Исследуемые BC_P пронумерованы

пакета ORCA 5.03. Расчеты проводились в водной среде в приближении PCM, что имитирует условия, существующие в живых клетках. Топологические свойства комплекса были исследованы с помощью квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [10] на основе проведенных нами квантовохимических расчётов.

Результаты моделирования. Для проведения топологического анализа взаимодействия графеноподобных структур и DOX, структуры конъюгатов GQD–DOX, GQD–OH–DOX, GO–DOX были оптимизированы до достижения минимума полной энергии системы.

Подход QTAIM позволяет рассчитать следующие параметры системы: ρ_b – электронная плотность, $\nabla^2 \rho_b$ – лапласиан плотности, G_b – плотность кинетической энергии, V_b – плотность потенциальной энергии, а также значения локальных показателей на критических точках связи (BC_P), которые отвечают за характер взаимодействий между атомами. Наличие BC_P является необходимым и достаточным условием существования химической связи между двумя выделенными атомами в системе. Данные параметры представлены в табл. 1 и соответствующие молекулярные графы трех конъюгатов с критическими точками связи и путями связи показаны на рис. 1 *а*–*в*.

Таблица 1

Конъюгат	Номер ВС _Р	Атомы	λ_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$
GQD – DOX	199	C – H	< 0	0.0072	0.0294	0.4219
	254	C - O	< 0	0.0079	0.0419	0.4222
	280	C - C	< 0	0.0068	0.0280	0.4180
	310	O – C	< 0	0.0042	0.0290	0.3482
GQD-OH–DOX	282	H - C	< 0	0.0078	0.0327	0.4130
	350	O – C	< 0	0.0090	0.0475	0.4223
	418	O – C	< 0	0.0051	0.0312	0.3710
	493	C - C	< 0	0.0090	0.0318	0.4595
GO – DOX	229	O – C	>0	0.0017	0.0142	0.3000
	267	H - C	>0	0.0043	0.0199	0.3750
	343	O – C	< 0	0.0096	0.0466	0.4476
	385	C - O	>0	0.0137	0.0240	0.6066
	465	C - C	< 0	0.0066	0.0026	0.4211

Параметры QTAIM для некоторых критических точек связи конъюгатов (а. е.)

Энергетический дескриптор $\nabla^2 \rho_b$ в QTAIM применяется для выявления типа химической связи, используя отношение $|V_b|/G_b$, которое отражает величину ковалентности взаимодействия. Если $|V_b|/G_b < 1$, то взаимодействие является нековалентным. Когда $|V_b|/G_b > 1$, то такие взаимодействия считаются ковалентными. В случае конъюгатов GQD–DOX, GQD–OH–DOX, GO–DOX все взаимодействия являются нековалентными. В этих взаимодействиях значение электронной плотности достаточно мало ($\rho_b \approx 10^{-2}$ а. е. или в комплексах Ван-дер-Ваальса даже меньше $\approx 10^{-3}$ а. е.). Рассчитанные значения ρ_b для конъюгатов представлены в табл. 1 в диапазоне, ожидаемом для взаимодействий с замкнутой оболочкой.

Количество BC_P (рис. 1), расположенных в межмолекулярном пространстве между DOX и наноносителем GQD, оказалось равным 11, между GQD–OH и DOX – 13, а между GO и DOX – 20. Таким образом, GO взаимодействует с молекулой DOX посредством большего числа связей, чем GQD и GQD–OH.

Для выявления роли и природы слабых взаимодействий при адсорбции DOX на поверхности GQD, GQD–OH и GO использовали индекс нековалентного взаимодействия. Данный индекс позволяет идентифицировать нековалентные взаимодействия с помощью графика приведенного градиента электронной плотности (RDG) (рис. 1, *г–е*). На этом графике синяя область означает сильные притягивающие взаимодействия, зеленая область относится к более слабому притягивающему взаимодействию, а сильные стерические эффекты представлены красным. Все графики зависимости для этих систем имеют один или несколько пиков в области низкой плотности, что является признаком нековалентных взаимодействий.

Анализ результатов нековалентного взаимодействия трех коньюгатов (рис.1 и табл. 1) показал, что GQD и GQD–OH взаимодействуют с молекулой доксорубицина посредством водородных, дисперсионных связей и слабых вандер-ваальсовых сил, причем GQD–OH притягивает DOX сильнее. Оксид графена также взаимодействует с DOX, однако наряду с притягивающими силами действуют также и силы отталкивания.

Полученные результаты показали, что молекула и наноносители в исследуемых конъюгатах связаны между собой слабыми взаимодействиями, что является необходимым условием для такого рода комплексов, так как позволяет без значительных энергозатрат освобождать лекарственные препараты при доставке их к соответствующему участку ДНК.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025».

Литература

1. Advances in Graphene Quantum Dots: Synthesis, Properties, and Applications / E. Haque [et al.] // Small Methods. - 2018. - P. 1800050.

2. A Smart Nanovector for Cancer Targeted Drug Delivery Based on Graphene Quantum Dots / D. Iannazzo [et al.] // Nanomaterials. – 2019. – P. 282.

3. Carbon nanomaterials as carriers for the anticancer drug doxorubicin: a review on theoretical and experimental studies / K. Gayathri, R. Vidya // Nanoscale Adv.: review. – 2024.

4. Doxorubicin pathways: pharmacodynamics and adverse effects / C. F. Thorn [et al.] // Pharmacogenet Genomics. – 2011. – P.440 – 446.

5. Comparison of the adverse event profiles of conventional and liposomal formulations of doxorubicin using the FDA adverse event reporting system / A. Fukuda [et al.] // PLoS One. -2017. - P. 0185654.

6. Guazuma ulmifolia Lam. Decreases oxidative stress in blood cells and prevents doxorubicin-induced cardiotoxicity / J.M. dos Santos [et. al.] // Oxid. Med. Cell. Longev. – 2018.

7. DFT моделирование конъюгата графеновая квантовая точка-молекула доксорубицина как перспективной структуры для противоопухолевой терапии / Т. С. Пивоварчик [и др.] // VII Конгресс физиков Беларуси: сб. научн. тр. / редкол.: С. Я. Килин (гл. ред.). – Минск: Ковчег, 2023. – С. 319–320.

8. DFT study of the descriptors for chemical reactivity of graphene quantum dot-doxorubicin conjugate / A. L. Pushkarchuk [et al.] // Actual problems of solid state physics: Proceedings of the X International Scientific Conference. - 2023. - P. 488-490.

9. Колебательные спектры конъюгата графеновая квантовая точка–доксорубицин: эксперимент и DFT моделирование / Т. С. Пивоварчик [и др.] // XIII Междунар. научн. конф. Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. научн. статей. – 2023. – С. 288–295.

10. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R. F. W. Bader. – New York, Oxford University Press. – 1994.

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ С ПАРАМАГНИТНЫМ ОКСИДОМ ГАФНИЯ

Д. А. Подрябинкин

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

Описана модель переключения сопротивления наноструктуры резистивной памяти с парамагнитным оксидом металла в качестве резистивного элемента и результаты времени электронного переключения бистамоделирования бильных ловушечных состояний на примере парамагнитного оксида гафния, содержащего парамагнитные дефектные или примесные парамагнитные центры: энергия термической ионизации ловушек 0,5 эВ, частота колебаний 10–12 ГГц, концентрация ловушек 10^{19} см⁻³, интенсивность шума – 0,01–0,3.

В модели предполагается переключение сопротивления за счет захвата и освобождения ловушечных состояний бистабильных парамагнитных состояний оксида переходного металла, возникающих при его электрической формовке [1]. Такие бистабильные парамагнитные состояния характеризуются спин-зависимым процессом локализации электронов, в результате чего возникают синглетные электронные состояния с энергией связи, ниже энергии Ферми. Это приводит к долговременному хранению заряда и росту сопротивления оксида переходного металла. Освобождение подобных бистабильных ловушечных состояний происходит за счет воздействия шума и периодических осцилляций ловушечных центров. Эти центры характеризуются конфигурационным потенциалом, содержащим два локальных энергетических минимума, разделенных потенциальным барьером. Освобождение электронов с них возможно по механизмам многофононной ионизации, контролируемой многофононными переходами с эффектом Пула–Френкеля, а также многофононной туннельной ионизации. В случае нейтральных ловушек многофононная туннельная ионизация описывается механизмом Макрама Эбейда–Ланну.

Для моделирования переключения ловушек используется модель бистабильного переключения при наличии периодической силы, связанной с электрон-фононным взаимодействием при наличии шума. Общий вид зависящего от времени t обобщенной конфигурационной координаты ловушки x(t) [2, 3]:

$$dx/dt = dV(x)/dx + A\cos(\omega t + \varphi) + \sqrt{2DNoise(t)}, \quad (1)$$

где ϕ – сдвиг по фазе, A – амплитуда периодического воздействия, D – уровень шума, бистабильный потенциал ловушечного состояния:

$$dV(x)/dx = V_0(x^4 + \xi x^3 - \eta x^2), \qquad (2)$$

где $V_0 = \frac{1}{2}k_0a_0^2$, k_0 – характерная атомная квазиупругая константа, $a_0^2 \sim 1\dot{A}$ – характерная атомная длина, ξ и η – параметры структуры, *x* – конфигурационная координата.

Моделирование переключения бистабильных ловушечных состояний в оксиде металла проводим с использованием модели бистабильного осциллятора в предположении, что его переключение индуцируется шумом и описывается уравнением [3]:

$$dy/dt = ay + by^{2} + cy^{3} + A\cos(\Omega t + \varphi) + \sqrt{2D}\xi(t)$$
, (3)

где у – обобщенная координата ловушечного состояния, характеризующая вид его потенциальной энергии, *a*, *b*, *c* – параметры, *A*, Ω, φ – амплитуда, частота и фаза колебаний центра, ξ(*t*) – функция, генерирующая белый шум.



Рис. 1. Переключение проводимости в оксиде гафния: *a*) A = 0,25, D = 0,2, $\Omega = 1$, $\varphi = 0$, a = 1, b = 0, c = -1; *b*) A = 0,25, D = 0,3, $\Omega = 1$, $\varphi = 0$, a = 1, b = 0, c = -0,5; *c*) A = 0.25, D = 0,01, $\Omega = 1$, $\varphi = 0$, a = 1, b = 0, c = -0,5; *d*) A = 0.2, D = 0,3, $\Omega = 1$, $\varphi = 0$, a = 1, b = 0, c = -1

Результаты расчетов. Расчеты влияния на электронные свойства бистабильных центров параметров конфигурационного потенциала показали, что при наличии периодического воздействия и шума возможны переходы из одного метастабильного состояния в другое состояние за время порядка нескольких наносекунд. При этом такие переходы существенно зависят от соотношения глубин потенциальных ям и определяются уровнем шума (рис. 1).

С увеличением интенсивности шума растет разброс значений выходного сигнала y(t), происходит переключение и образуются метастабильные состояния. С увеличением амплитуды периодического воздействия A частота переключений из одного состояния в другое растет. С ростом частоты периодического воздействия увеличивается частота переключений, а с увеличением фазы увеличивается время нахождения ловушечного центра в метастабильном состоянии.

Время переключения между метастабильными состояниями ловушечных уровней уменьшается с ростом амплитуды колебаний и интенсивности шума (рис. 2).



Рис. 2. Переходы между метастабильными состояниями бистабильного центра под действием шума

Заключение. Разработана модель переключения сопротивления наноструктуры резистивной памяти с парамагнитным оксидом металла в качестве резистивного элемента. Установлено изменение энергии ионизации ловушечных состояний при переходе из одного бистабильного состояния в другое. Численные оценки времени переключения электрона ловушечного состояния показали, что оно составляет порядка нескольких наносекунд. Его значение может быть уменьшено до долей наносекунды за счет относительно высоких амплитуд и интенсивности шума. Величина времени переключения порядка 1–4 нс удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Литература

1. Zahoor F. Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications / F. Zahoor, T. Z. Azni Zulkifli, F. A. Khanday // Nanoscale Res Lett. – 2020. – Vol. 15, No 90. – P. 1–26.

2. Gammaitoni L. Stochastic resonance / L. Gammaitoni [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 1998. – 70, No 1. – P. 223–287.

3. Анищенко В. С. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка / В. С. Анищенко [и др.] // УФН. – 1999. – Т. 169, № 1. – С. 7–38.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДА НА РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

М. Р. Полывянова, О. И. Соболева, О. И. Ильин, М. В. Ильина

Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

В последнее время мемристоры стали весьма востребованными как для фундаментальных исследований, так и технологических приложений из-за их большого ДЛЯ потенциала в разработке технологий памяти высокой плотности и нейроморфных вычислений [1]. В качестве функционального материала перспективного мемристорных структур наибольшую популярность получили оксиды металла [2]. Однако основной проблемой для оксидов металла в энергонезависимых использования устройствах является неравномерность запоминающих Поэтому характеристик переключения сопротивлений. перспективного функционального матеведется поиск риала, который обладает высокой скоростью работы, низким рабочим напряжением, длительным сроком службы при циклировании, увеличенным временем хранения данных и низким энергопотреблением [3]. Одним из таких материалов являются легированные азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ), которые обладают многоуровневым резистивным переключением, высокой скоростью переключения и масштабируемости [4]. Целью данной работы является исследование влияния материалов электрода на

резистивное переключение легированных азотом углеродных нанотрубок.

В качестве исследуемых образцов были использованы массивы легированных азотом углеродных нанотрубок. Для создания экспериментальных образцов использовалась пластина кремния с ориентацией (100), на которой методом магнетронного распыления были сформированы материал электрода и каталитический слой. В качестве каталитического слоя выступал Ni, а в качестве электрода было использовано несколько материалов – TiN, Ti, Mo и Cr. Методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках технологических газов ацетилена и аммиака были сформированы каталитические центры и выращены вертикально ориентированные углеродные нанотрубки.

Исследование геометрических параметров массивов N-УНТ осуществлялось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Длина N-УНТ варьировался в диапазоне от 6,6 до 12,9 мкм, а диаметр от 35 до 72 нм. Было обнаружено, что при выращивании нанотрубок на электроде из молибдена вертикально ориентированные N- УНТ формировались отдельно друг от друга. В то время как на электроде из Ті и ТіN N-УНТ формировались рядом друг с другом с высокой плотностью в массиве. На электроде из Сг N-УНТ объединялись в пучки [5]. Изображения РЭМ образцов представлены на рис. 1.

Исследования структуры и элементного состава массивов N-УНТ осуществлялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Оказалось, что концентрация азота в N-УНТ зависит от материала электрода на котором они выращивались. Если материалом электрода выступал Ті, то концентрация азота составляла 2,37%. Если же материалом электрода был ТіN, то

197



Рис. 1. РЭМ-изображения экспериментальных образцов N-УНТ: Ті (*a*); ТіN (б); Мо (в); Сг (г)

концентрация азота возрастала до 3,76%. На электроде из Сг концентрация азота составляла 3,55%, а на Мо – 11,47%. В N-УНТ, выращенных на нижних электродах из разных материалов, также различалось распределение азота по типам образующихся дефектов. Так, в N-УНТ, выращенных на электроде из Ti, Mo, TiN и Cr, пиррольный азот составлял 30,2, 38,9, 16,8 и 10,2% соответственно.

Такие различия в распределении азота объясняются разным взаимодействием аммиака с материалом электрода во время роста нанотрубок.

Исследования резистивного переключения выполнялись методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). В

процессе измерения вольт-амперных характеристик (BAX) зонд был заземлен, а на электрод подавалось напряжение. При этом N-УНТ испытывали деформацию изгиба, вызванную прижимом зонда ACM к вершине нанотрубки. Схема измерения BAX представлена на рис. 2.





В ходе измерения на электрод подавалось напряжение в диапозоне от ± 1 до ± 8 В. Результаты измерений показали, что соотношение сопротивлений в состояниях HRS/LRS составляло 1850, 5434, 952 и 17 – при напряжении считывания 2 В на электродах из Ті, Мо, ТіN и Сг соответственно (рис. 3). Максимальное резистивное переключение наблюдалось для образца, выращенного на электроде из молибдена. Это связано с тем, что концентрация азота пиролльного типа для массива N-УНТ на Мо была намного больше, чем у массивов, выращенных на других материалах электрода. Ранее нами было выявлено, что именно от концентрации азота зависит количество бамбуковых «перемычек», которые являются источником пьезоэлектричества и причиной резистивного переключения в N-УНТ [7].



Рис. 3. ВАХ экспериментальных образцов

Таким образом, в данной работе представлены экспериментальные исследования влияния материала электрода на резистивное переключение в легированных азотом углеродных нанотрубках. Было показано, что величина резистивного переключения существенно зависит от материала электрода.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 22-79-10163, https://rscf.ru/project/22-79-10163/» в Южном федеральном университете.

Литература

1. Electronics based on two-dimensional materials / G. Fiori [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2014. – Vol. 9, No 10. – P. 768–779.

2. Wang H., Hu L., Han W. Resistive switching behavior, mechanism and synaptic characteristics in TiO2 nanosheets grown on Ti plate by hydrothermal method // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 854. – P. 157200.

3. Yu S. Resistive Random Access Memory (RRAM). Cham: Springer International Publishing. – 2016.

4. Memristive switching mechanism of vertically aligned carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // Carbon. -2017. - Vol. 123. -P.514-524.

5. Sublayer material as a critical factor of piezoelectric response in nitrogen-doped carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // Diam. Relat. Mater. : Elsevier B. V. – 2022. – Vol. 126. – P. 109069.

6. Мемристивный эффект в легированных азотом углеродных нанотрубках / М. В. Ильина [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2021. – Vol. 16, No 6. – Р. 857–864.

7. Memristors based on strained multi-walled carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 123. – P. 108858.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ НF-3С И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КОНЪЮГАТОВ КАРБОПЛАТИНА И ЦИСПЛАТИНА С ФУЛЛЕРЕНОЛОМ

А. Л. Пушкарчук¹, Т. В. Безъязычная¹, В. И. Поткин¹, Е. А. Дикусар¹, А. Г., Солдатов^{1,2}, С. Я. Килин³, А. П. Низовцев³, С. А. Кутень⁴, Д. В. Ермак⁴, Т. С. Пивоварчик⁵, Д. Б. Мигас⁵, В. А. Кульчицкий⁶

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, alexp51@bk.ru ²ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, ³Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, ⁴Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск ⁵Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск ⁶Институт физиологии НАН Беларуси, г. Минск

В работе методом HF-3с рассчитывались структурные и электронные характеристики конъюгатов карбоплатина $(C_6H_{12}N_2O_4Pt)$ и цисплатина $(Pt(NH_3)_2Cl_2)$ с фуллеренолом $(C_{60}(OH)_{24})$ $((C_{60}(OH)_{24} + Carb)$ и $(C_{60}(OH)_{24} + Cis))$. Механизм формирования конъюгатов анализировался на основе результатов расчета электронной структуры и анализа нековалентных взаимодействий. Показано, что исследуемые конъюгаты могут быть использованы для адресной доставки лекарственных препаратов.

Введение. Исследуются конъюгаты, которые могут быть использованы для адресной доставки лекарственных препаратов. В качестве носителей был выбран фуллеренол. Он обладает высокой растворимостью в воде, имеет нейтральный рН и достаточно просто синтезируется с несколькими гидроксильными группами, что открывает возможности для высокой загрузки лекарств.

Цисплатин и карбоплатин – известные химиотерапевтические препараты. Они используются для лечения онкологических заболеваний у человека. Несмотря на относительное сходство механизмов их действия, существуют значительные различия в эффективности и токсичности при различных злокачественных новообразованиях. В данной работе проведено сопоставление конъюгатов данных лекарственных препаратов с фуллеренолом (наноносителем).

Модели и методы. Квантово-химическое моделирование конъюгатов проводились методом *HF-3c/MINIS* [1] с использованием программного пакета ORCA 5.03 [2]. Расчеты проводились для конъюгатов в безводной и в водной среде, что имитирует условия, существующие в живых клетках. Водная среда моделировалась в приближении PCM [3].

Топологические свойства комплекса были исследованы с помощью квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [4] с использованием программы Multiwfn.

Результаты моделирования. Для конъюгатов проводилась полная оптимизация геометрии и рассчитывалась электронная структура. В результате были получены граничные орбитали (ГО): высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) и низшая вакантная молекулярная орбиталь (LUMO) соединения, разность энергий (ΔE) которых отвечает за реакционную способность конъюгата. Локализация ГО и ΔE для всех конъюгатов показана на рис.1.

НОМО для конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Carb и LUMO для конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Cis в водной среде (рис. 1, *a*, *б*)

203



Рис. 1. ВЗМО и НСМО, а также их локализация для конъюгатов: *a*) C₆₀(OH)₂₄ + Carb с водой; б) C₆₀(OH)₂₄ + Cis с водой; *b*) C₆₀(OH)₂₄ + Carb без воды; *c*) C₆₀(OH)₂₄ + Cis без воды

определяются состояниями атомов углерода фуллеренола, находящихся с противоположной стороны от лекарственного препарата. НОМО $C_{60}(OH)_{24}$ + Cis в водной среде локализовалась полностью на атомах цисплатина с небольшой долей от атомов фуллеренола. LUMO коньюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Carb находится на атомах азота и платины молекулы карбоплатина. ГО для коньюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Carb в вакууме определяется состояниями атомов как молекулы лекарства, так и атомов фуллеренола (рис. 1, *в*), т. е. в области взаимодействия фуллеренола и карбоплатина. Для коньюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Cis в безводной среде (рис. 1, *г*) LUMO локализована на атомах цисплатина, а НОМО – на атомах фуллеренола. Поскольку ΔE для коньюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Cis меньше, чем для $C_{60}(OH)_{24}$ + Carb, то можно сказать, что в водной среде (в живых клетках) конъюгат $C_{60}(OH)_{24}$ + Cis обладает большей реакционной способностью, чем $C_{60}(OH)_{24}$ + Carb.

Подход QTAIM позволяет рассчитать следующие параметры системы: ρ_b – электронная плотность, $\nabla^2 \rho_b$ – лапласиан плотности, G_b – плотность кинетической энергии, V_b – плотность потенциальной энергии, а также значения локальных показателей на критических точках связи (ВС_Р), которые отвечают за характер взаимодействий между атомами. Критическими точками электронной плотности являются точки, в которых первые производные плотности обращаются в нуль. Наличие ВС_Р является необходимым и достаточным условием присутствия химической связи между двумя выделенными атомами в системе. Лапласиан состоит из вкладов (λ_i – кривизна) по трем главным осям максимального изменения. Связующие взаимодействия можно определить по отрицательному знаку λ₂. И наоборот, если атомы находятся в несвязанном контакте, $\lambda_2 > 0$ в межатомной области

Данные параметры и соответствующие молекулярные графы всех конъюгатов с критическими точками связи и путями связи представлены в табл. 1.

В QTAIM отношение $|V_b|/2G_b$ отражает величину ковалентности взаимодействия. Если $|V_b|/2G_b < 1$, то взаимодействие является нековалентным. В нашем случае все взаимодействия являются нековалентными.

Для выявления роли и природы слабых взаимодействий при адсорбции цисплатина и карбоплатина на поверхности фуллеренола использовали индекс нековалентного взаимодействия, который позволяет идентифицировать нековалентные взаимодействия с помощью графика приведенного градиента электронной плотности (RDG) [5], показанного на рис. 2.

205

Параметры QTAIM для некоторых критических точек связи и молекулярные графы конъюгатов C₆₀(OH)₂₄ + Carb и C₆₀(OH)₂₄ + Cis в водном растворителе и вакууме (а. е.)

Конъюгат	Номер ВСР	Атомы	λ_2	ρ_b	$\pmb{\nabla}^2 \rho_b$	$ V_b /2G_b$
A Starte	151	O – H	< 0	0.0576	0.1491	0.6040
2017 151/ 231 229	201	$\mathrm{H}-\mathrm{O}$	>0	0.0589	0.1083	0.7084
C ₆₀ (OH) ₂₄ + Carb	240	$\mathrm{O}-\mathrm{H}$	< 0	0.0523	0.1341	0.6125
A A A	235	$\mathrm{O}-\mathrm{H}$	>0	0.0262	0.0811	0.5338
310 310 369 399	331	O - H	>0	0.0383	0.0973	0.5967
С ₆₀ (OH) ₂₄ + Carb в H ₂ O	360	O – H	< 0	0.0502	0.2034	0.6104
124 /135 166 - 223	124	O – H	< 0	0.0189	0.0791	0.4677
	135	0 – H	< 0	0.0170	0.0794	0.4335
$C_{60}(OH)_{24} + Cis$	223	$\mathrm{H}-\mathrm{O}$	< 0	0.0369	0.1341	0.5322
170° 221 124′ 134 165′ 221	124	0 – H	< 0	0.0190	0.0807	0.4692
	134	O – H	< 0	0.0141	0.0722	0.4200
С ₆₀ (OH) ₂₄ + Cis в H ₂ O	221	$\mathrm{H}-\mathrm{O}$	< 0	0.0394	0.1549	0.5271



Рис. 2. Диаграммы RDG исследуемых коньюгатов: *a*) $C_{60}(OH)_{24} + Cis; \delta$) $C_{60}(OH)_{24} + Cis$ в воде; *b*) $C_{60}(OH)_{24} + Carb; c$) $C_{60}(OH)_{24} + Carb$ в воде

На графике синяя область означает сильные притягивающие взаимодействия, зеленая относится к более слабому притягивающему взаимодействию, а сильные стерические эффекты представлены красным. Все графики для этих систем имеют один или несколько пиков в области низкой плотности, что является признаком нековалентных взаимодействий.

Таким образом, анализ результатов расчетов показал, что $C_{60}(OH)_{24}$ взаимодействует с молекулой цисплатина и карбоплатина в водной и безводной средах посредством водородных, дисперсионных связей и слабых ван-дер-ваальсовых сил, причем для конъюгата $C_{60}(OH)_{24}$ + Carb обнаружены несвязывающие взаимодействия, что коррелирует с формированием НОМО в области несвязывающих состояний.

Полученные результаты показали, что молекулы и наноноситель в исследуемых конъюгатах связаны между собой слабыми взаимодействиями, что является необходимым условием для такого рода комплексов, так как позволяет без значительных энергозатрат освобождать лекарственные препараты при доставке их к соответствующему участку ДНК. При этом необходимо учитывать различия в характеристиках стабильности данных конъюгатов, полученных в результате расчетов.

207

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025».

Литература

1. Sure R. Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems / R. Sure, S. Grimme // Journal Comp. Chem. – 2013. – No 34. – P. 1672–1685.

2. Nees F. Software update: The ORCA program system-Version 5.0. / Frank Nees // ComputMol Sci. – 2022.

3. Tomasi J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chem. Rev. – 2005. – No 105. – P. 2999–3094.

4. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R. F. W. Bader. – New York: Oxford University Press. – 1994.

5. Johnson Erin R., Revealing noncovalent interactions / Erin R. Johnson, Shahar Keinan, Paula Mori-Sánchez // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – P. 6498–6506.

НАНО-МРТ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ОДНОСПИНОВЫХ СЕНСОРОВ В АЛМАЗЕ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР МОЛЕКУЛЫ ЭТИЛФОРМИАТА, АДСОРБИРОВАННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗА С NV-ЦЕНТРОМ

А. Л. Пушкарчук^{1,2*}, А. П. Низовцев^{2,3}, Д. В. Ермак⁴, С. А. Кутень⁴, В. А. Пушкарчук⁵, С. Я. Килин^{2,3} D. L. Michels⁶, D. Lyakhov⁶

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, alexp51@bk.ru ²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия. ³Институт физики НАН Беларуси, г. Минск ⁴Институт ядерных проблем БГУ, г. Минск ⁵БГУИР, г. Минск ⁶Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia

Выполнено квантово-химическое моделирование кластера алмаза с NV центром, используемым в качестве сенсора неэквивалентных ядерных спинов ¹Н экспериментально изученной тестовой молекулы этилформиата, расположенной на поверхности (111) кластера.

Введение. Магнитно-резонансная томография (МРТ) является в настоящее время активно используемым методом клинической медицины, обеспечивающим получение неинвазивных изображений биомедицинских объектов с трехмерным разрешением и практически приемлемым контрастом

изображения. В последнее десятилетие развитие современной науки и техники создало предпосылки для беспрецедентного увеличения разрешающей способности МРТ до нескольких кубических нанометров на основе использования в качестве сенсоров магнитного поля одиночных NV центров в наноструктурированном алмазе [1, 2]. Физической основой такого нано-МРТ служит возможность измерения методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) расщепления состояний NV-центра с проекциями электронного спина $m_S = \pm 1$ под влиянием внешнего магнитного поля, величина которого напрямую связана с напряженностью действующего на центр поля, что предполагало возможность детектирования одиночных электронных и даже ядерных спинов на нанометровых расстояниях. Это предположение было реализовано при наблюдении ядерных спинов одиночных протонов ¹Н, расположенных на поверхности алмаза [3, 4]. Благодаря совершенствованию техники и методики эксперимента по реализации магнитометрии с помощью NVцентров было получено [4] чрезвычайно высокое (субгерцовое) разрешение в ЯМР спектрах ряда простых тестовых молекул, расположенных на поверхности алмаза с NV-центрами. В настоящей работе выполнен теоретический анализ этого пионерского эксперимента, в котором впервые с помощью сенсора на основе NV-центров в алмазе наблюдались различные зависящие от электронного окружения химические сдвиги частот ЯМР для индивидуальных ядерных спинов ¹Н атомов водорода в органических молекулах.

Объект и метод. Целью настоящего исследования является выяснение структурных, электронных и спиновых характеристик «поверхностного» кластера С₃₃[NV⁻]H₃₅(111)COOH-TM алмаза, содержащего NV-центр и моделирующего поверхность (111) алмаза, на которой расположена одна функциональная группа СООН и исследуемая молекула TM, ковалентно не связанная с данной поверхно-

стью. Данный «поверхностный» кластер строился на основе исходного «объемного» кластера $C_{33}[NV^-]H_{36}$ удалением одного атома углерода и пассивирующего атома водорода для простейшего моделирования поверхности (111), добавлением группы СООН и молекулы ТМ с последующим выполнением полной релаксации полученного конъюгата. В качестве тестовой молекулы ТМ здесь рассматривалась представленная на рис. 1, *а*, *б* молекула этилового эфира муравьиной кислоты (этилформиата (EF), <u>HCOOCH₂CH₃</u>), в которой имеются ри группы протонов ¹<u>H</u>, занимающих различные положения в молекуле и вследствие этого имеющие различные значения



Рис. 1. Молекула EF с тремя группами неэквивалентных протонов ¹Н (красный, розовый и коричневый) (*a*); нумерация протонов в молекуле EF (δ)



Рис. 2. Релаксированный конъюгат $C_{33}[NV^-]H_{35}(111)COOH-EF$ и нумерация протонов в молекуле EF в конъюгате

химических сдвигов. Именно эта молекула была одной из экспериментально изученных [4] и для нее был получен спектр ЯМР, демонстрирующий различные химические сдвиги для трех неэквивалентных групп ядер водорода ¹Н. В данной работе использованный в [4] сенсор (алмаз с NVцентрами) с тестовой молекулой ЕF моделируется представленным на рис. 2 конъюгатом. Для структуры ЕF и конъюгата с использованием уровня теории DFT/b3lyp/6-31+g(d,p) проводилась полная оптимизация геометрии, рассчитывались химические сдвиги в спектрах ЯМР для входящих в него спинов ¹Н. Кроме того, в рамках метода ядерных DFT/UKSB3LYP/G/EPR-ii рассчитывались матрицы сверхтонкого взаимодействия электронного спина NV центра с ядерными спинами ¹Н изучаемого кластера. Для расчетов использовались квантово-химические пакеты ORCA 5.0.3 и Gaussian 16 [5, 6]. В конъюгате (рис. 2) три группы неэквивалентных протонов ¹Н молекулы ЕF имели номера ¹Н84 ¹Н11; ¹Н79, ¹Н80 (¹Н6, ¹Н7,); ¹Н81, ¹Н82, ¹Н83 (¹Н8, ¹Н9, ¹Н10 (рис. 1, б).

Результаты. На рис. 3 представлены результаты расчета химических сдвигов для всех входящих в конъюгат ядерных спинов ¹Н в ppm относительно референтного (нулевого, Ref. рис. 3) химсдвига для молекулы тетраметилсилана (CH₃)₄Si (TMC). Красными стрелками указаны рассчитанные химсдвиги для протонов адсорбированной молекулы EF. Для сравнения на рис. 4 представлен выполненный отдельно изолированной молекулы расчет химсдвигов для EF (см. рис. 1, δ). Из этих рисунков видно, что для одиночного протона ¹Н84 и для пары ¹Н79, ¹Н80 протонов молекулы EF химсдвиги имеют существенно бо́льшие значения по сравнению с химсдвигами для атомов ¹H81, ¹H82, ¹H83, которые близки по величине к химсдвигам остальных протонов ¹Н, пассивирующих оборванные связи рассматриваемого поверхностного кластера.



Рис. 3. Рассчитанные химсдвиги для всех протонов ¹Н конъюгата (рис. 2). Стрелками показаны значения, соответствующие 6 неэквивалентным протонам ¹Н адсорбированной молекулы EF. Нумерация ¹Н в соответствии с рис. 2



Рис. 4. Рассчитаные химсдвиги для протонов ¹Н свободной молекулы EF. Нумерация ¹Н в соответствии с рис. 1, δ

В эксперименте [4] на молекулу ЕF действовало магнитное поле В = 880 Гаусс, при котором в частотном представлении рассчитанные химсдвиги в 8.61, 4.97 и 1.21 ppm для трех неэквивалентных групп протонов ¹Н молекулы EF

соответствуют резонансным частотам ЯМР переходов, расстояние между которыми составляет 16.2 и 8.8 Гц, что близко к полученным в эксперименте [4] значениям 16 и 10 Гц. Выполненное нами моделирование спектров ЯМР протонов молекулы ЕF в комплексе $C_{33}[NV^{-}]H_{35}(111)COOH-EF$ на основе метода спин-гамильтониана системы NV-¹H, в котором были использованы полученные методами квантовой химии расчетные данные о характеристиках сверхтонкого взаимодействия электронного спина NV-центра с ядерными спинами ¹H молекулы EF, дает аналогичные результаты, близкие к экспериментальным данным работы [4].

Таким образом, в работе показано, что выбранная модель и использованный для расчетов уровень теории адекватно воспроизводит значения химических сдвигов для трех групп неэквивалентных атомов водорода, входящих в состав молекулы EF, абсорбированной на поверхности (1116) выбранного кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (грант №075-15-2024-556) и, частично, задания 3.01 ГНТП Республики Беларусь «Конвергенция-2025». All computations with using ORCA and Gaussian packages were performed on KAUST's Ibex HPC. The authors thank the KAUST Super-computing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

Литература

1. Du J. Single-molecule scale magnetic resonance spectros-copy using quantum diamond sensors / J. Du, F. Shi, X. Kong [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 2024. – Vol. 96. – P. 025001.

2. Schwartz I. Blueprint for nanoscale NMR / I. Schwartz, J. Rosskopf [et al.] // Sci. Rep. – 2019. – Vol. 9. – P. 6938.

3. Sushkov A. O. Magnetic resonance detection of individual proton spins using quantum reporters / A. O. Sushkov, I. Lovchinsky, N. Chisholm [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 113. – P. 197601.

4. Glenn D. R. High-resolution magnetic resonance spectros-copy using a solid-state spin sensor / D. R. Glenn, D. B. Bucher, J. Lee [et al.] // Nature. – 2018. – Vol. 555. – P. 351.

5. Neese F. Software update: the ORCA program systemversion 5.0. // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 12. – P. 1606.

6. Gaussian 16, Revision C.01 / M. J. Frischet [et al.] // Gaussian, Inc., WallingfordCT, 2016.
СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХ NV-ЦЕНТРОВ В НАНОАЛМАЗЕ КАК МОДЕЛИ КВАНТОВОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ: ТDDFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. А. Пушкарчук¹, А. П. Низовцев², Д. С. Могилевцев², С. Я. Килин², А. Л. Пушкарчук³, С. А. Кутень⁴, D. L. Michels⁵, D. Lyakhov⁵

 ¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, pushkarchuk@bsuir.by
 ²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск
 ³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
 ⁴Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск
 ⁵Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering Division, University of Science and Technology, Saudi Arabia

Квантовый излучатель, состоящий из двух эмиттеров, может быть реализован с помощью пары центров окраски в алмазе, в частности – отрицательно заряженных центров азотвакансия NV. В связи с этим актуальным является прямое компьютерное моделирование методами квантовой химии системы двух NV-центров в кластере алмаза, которое и выполнено в настоящей работе.

Введение. Как известно [1], при взаимодействии оптического поля излучения с ансамблем идентичных излучателей, расположенных в объеме $V \ll \lambda^3$, имеют место коллективные эффекты, одним из которых является сверхизлучение, т. е. когерентное спонтанное испускание фотонов коллективным диполем ансамбля с увеличенной (по сравнению с индивидуальными излучателями) скоростью и интен-

сивностью, пропорциональной квадрату числа излучателей. Вплоть до недавнего времени одним из главных условий наблюдения сверхизлучения в твердых телах являлись низкие температуры, при которых время когерентности излучателей (например, редкоземельных ионов) является достаточно большим для реализации сверхизлучения. Недавно, однако, сверхизлучение было экспериментально наблюдено [2, 3] при комнатной температуре в нанокристаллах алмаза, со-держащих большое число (~10³) центров окраски азотвакансия (NV-центров). Соответственно, целью настоящей работы было моделирование методами квантовой химии опхарактеристик NV-центров тических системы ДВУХ в кластере алмаза.

Модель, объект и метод. Модельная квантовая антенна, состоящая из двух двухуровневых эмиттеров, была реализована с помощью пары центров окраски азот-вакансия (NV-центров) в нанокристалле алмаза, пассивированного водородом. NV-центр обладает уникальным набором взаимосвязанных фотофизических и спиновых свойств, которые и используются для их разнообразных применений.

Поскольку здесь мы интересуемся главным образом оптическими переходами в системе двух NV-центров, то для моделирования использовалась нестационарная теория функционала плотности (TDDFT), которая позволяет рассчитывать характеристики возбужденных состояний многоатомных систем, в частности – дефектов в алмазе [4]. Для расчетов использовался программный пакет ORCA 5.03.

В качестве объекта рассмотрения был выбран углеродный кластер $C_{143}[2NV]$ H_{102} , содержащий два отрицательно заряженных NV-центра, ориентированных различным образом. Оборванные связи на поверхности кластера были стандартным образом пассивированы атомами водорода. Поскольку основное электронное состояние каждого из

217

NV⁻-центров было триплетным, то мультиплетность для данного кластера была взята равной 5 (квинтетное состояние, S = 2), а заряд был дважды отрицательным. После введения двух замещающих атомов азота и создания около каждого из них по вакансии производилась релаксация пространственной структуры результирующего кластера с использованием уровня теории DFT/B3LYP/3-21G (рис. 1).



Рис. 1. Кластер наноалмаза $C_{143}[2NV]^{^{-}}\!H_{102}$. Атомы водорода показаны желтым цветом, атомы азота — фиолетовым, а ближайшие к вакансиям первого N_1V_1 - и второго N_2V_2 -центров атомы C показаны синим и зеленым цветами

Результаты и их обсуждение. В полностью релаксированном кластере расстояние между созданными атомами азота составляло 6.6 Å. Было установлено, что в запрещенной зоне нанокластера $C_{143}[2NV]$ ⁻ H_{102} формируются два заполненных состояния для β электронов (НОМО β и НОМО β -1), каждое из которых локализовано в области одного из NV-центров.

Здесь мы отметим, что часто при обсуждении оптических характеристик NV-центра его рассматривают как диполь, распределенный по ближайшим к вакансии атомам углерода в соответствии с локализацией оптически активных электронов в центре. Имея координаты всех атомов в релаксированном кластере $C_{143}[2NV]$ ⁻ H_{102} несложно показать, что в данном случае расстояние между такими локализованными в нем диполями составляет ~3–6 Å. Визуально это видно из рис. 1, где расстояние между синими и зелеными атомами углерода, являющимися ближайшими соседями вакансии, может быть примерно вдвое меньше расстояния между реальными атомами азота в кластере. Таким образом, для дальнейших оценок можно принять расстояние между излучающими диполями двух NV-центров в данном кластере равным 4 Å.

Используя уровень теории TDDFT/B3LYP/3-21G, для кластера $C_{143}[2NV]$ ⁻H₁₀₂ был рассчитан спектр поглощения, представленный на рис. 2. Данный спектр демонстрирует наличие трех характерных переходов с энергиями 2.192, 2.256 и 2.367 эВ, имеющих силы осцилляторов 0.066, 0.0176 и 0.0428 соответственно.



Рис. 2. Рассчитанный спектр поглощения кластером C₁₄₃[2NV]⁻H₁₀₂, состоящий из трех линий, имеющих разные частоты (энергии переходов) и силы осцилляторов (*f*)

Для сравнения на рис. 3 приведен полученный в работе [5] также методом TDDFT спектр поглощения для кластера примерно такого же размера (диаметр 1.7 нм), содержащего один NV-центр. Из рис. 3 видно, что в этом случае спектр поглощения имеет только один максимум, соответствующий (для использованного в [2] кластера) длине волны ~600 нм (~2.068 эВ), близкой к нашим результатам.



Рис. 3. Спектр поглощения полностью пассивированного водородом кластера алмаза (диаметр ~1.7 нм), содержащего один NV-центр

Полученный нами спектр, представленный на рис. 3, можно интерпретировать как спектр системы, состоящей из двух NV-центров, взаимодействующих друг с другом и имеющих различные частоты оптических переходов ${}^{3}A \rightarrow {}^{3}E$ вследствие их различного положения в кластере и различной их ориентации.

Полученные результаты были сопоставлены с результатами работы [6], в которой экспериментально были изучены спектры возбуждения двух одиночных молекул террилена в пара-терфениле, расположенных на расстоянии ~10 нм друг от друга и связанных друг с другом диполь-

дипольным взаимодействием. Предполагая силы осцилляторов переходов молекул террилена и NV-центра приблизительно одинаковыми и считая, что два NV-центра в класстере имеют почти одинаковые частоты переходов, будем исходить из экспериментально установленной в [6] энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул, равной ~1 ГГц, т. е. ~4·10⁻⁶эВ. Учитывая, что энергия диполь-дипольного взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями, отсюда нетрудно получить ее оценку ~0.1 эВ для двух аналогичных диполей, расположенных друг от друга на расстоянии ~3-4 Å, как это имеет место в нашем случае двух NV-центров в кластере C₁₄₃[2NV]⁻H₁₀₂. Нетрудно видеть, что по порядку величины она совпадает с разностью энергий 0.16 эВ двух крайних резонансов на рис. 1, соответравных переходов ствующей (при частотах двух NV-центров) именно энергии диполь-дипольного взаимодействия.

Таким образом, данное качественное рассмотрение демонстрирует адекватность полученных методами квантовой химии результатов моделирования двух излучателей, которыми в данном случае являются два NV-центра в кластере $C_{143}[2NV]$ ⁻ H_{102} .

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025». All ORCA package computations were performed on KAUST's Ibex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes

Литература

1. Андреев А. В., Емельянов В. И., Ильинский Ю. А.. Кооперативные явления в оптике: Сверхизлучение. Бистабильность. Фазовые переходы. – М.: Наука, 1988. – 288 с. 2. Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals / C. Bradac, M. T. Johnsson, M. van Breugel [et al.] // Nature Comm. – 2017. – Vol. 8. – P. 1205.

3. Barbiero M., Castelletto S., Gan X., Gu M. Spinmanipulated nanoscopy for single nitrogen-vacancy center localizations in nanodiamonds // Light: Science & Applications. – 2017. – Vol. 6. – e17085.

4. Gali A. Excitation spectrum of point defects in semiconductors studied by time-dependent density functional theory // J. Mater. Res. -2012. - Vol. 27. - P. 897.

5. Parameters affecting the luminescence of nanodiamond particles: Quantum chemical calculations / A. Kovalenko, V. Petrakova, P. Ashcheulov [et al.] // Phys. Status Solidi A. – 2012. – Vol. 209. – P. 1769–1773.

6. Nanometer Resolution and Coherent Optical Dipole Coupling of Two Individual Molecules / C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann [et al.] // Science. – 2002. – Vol. 298. – P. 385.

КОНВЕРСИЯ СПИНОВОГО ТОКА В ЗАРЯДОВЫЙ В ДВУМЕРНОМ ПОЛУМЕТАЛЛЕ ВЕЙЛЯ

А. С. Селивонец, Д. А. Подрябинкин, А. Л. Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Введение. Конверсия спинового тока в зарядовый – одна из основ в спинтронике. Одной из проблем является способ применения этого эффекта в экспериментах на практике. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что в немагнитных вейлевских полуметаллах, таких как TaAs и WTe₂, может осуществляться конверсия заряда в спин, которая может быть полезна в спинтронных схемах памяти и логики. Наиболее удобными для использования данного эффекта являются магнитные полуметаллы Вейля (MWSM). Была теоретически рассмотрена конверсия спина в заряд в MWSM [1]. Однако влияние размера образца и рассеяния на примесях на конверсию спина в заряд не было рассмотрено.

В данной работе с помощью модели на основе полуклассического уравнения Больцмана [2, 3] представлены результаты моделирования конверсии спинового тока в зарядовый в гетероструктуре, состоящей из ферромагнитного металла и MWSM для баллистического и диффузионного режимов переноса заряда. Благодаря спиновой накачке методом ферромагнитного резонанса (ФМР) на границе раздела происходит накопление спина, что приводит к несбалансированному спин-зависимому распределению электронов и дальнейшей генерации тока заряда в основной части MWSM за счет спиновой блокировки. Использовано аналитическое решение для проводимости в баллистическом и диффузионном режимах переноса носителей заряда [2, 3].

Целью работы является моделирование конверсии спинового тока в зарядовый в гетероструктуре ферромагнетик/двумерный магнитный полуметалл Вейля в диффузионном и баллистическом режимах.

Модель. На основании базовых уравнений, полученных в [2, 3], ток протекающий через 2D полуметалл Вейля равен

$$J = G^{2D} (V_L - V_R), (1)$$

где

$$G^{2D} = G_0^{2D} \left(\chi_{bal}^{2D} + \chi_{dif}^{2D} \right) -$$
(2)

проводимость двумерного образца MWSM. Здесь $G_0^{2D} = N_{ch}e^2/h$ – для баллистического режима, $G_0^{2D} = (L_y/L_x)(n_ee^2\tau_0/m_e)$ – для диффузионного режима, N_{ch} – число проводящих каналов MWSM, h – постоянная Планка, L_y – ширина MWSM, L_x – длина образца в направлении переноса заряда, n_e – концентрация электронов на уровне Ферми в MWSM, e – элементарный заряд, τ_0 – время релаксации импульса электрона при рассеянии на примесях в MWSM, m_e – эффективная масса электрона в MWSM:

$$\chi_{bal}^{2D} = \frac{\kappa l_f}{L_x + 2\kappa l_f} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{L_x}{2l_f \cos \phi}} \cos \phi \, d\phi \tag{3}$$

$$\chi_{dif}^{2D} = \frac{l_f}{L_x + 2\kappa l_f} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \left(1 - e^{-\frac{L_x}{2l_f \cos \phi}} \right) \cos^2 \phi \, d\phi. \tag{4}$$

Здесь – $l_f = v_F \tau_0$ – длина свободного пробега, κ – коэффициент, зависящий от параметра $\alpha = L_x/l_f$ [3], ϕ – полярная координата, v_F – скорость Ферми.

Результаты расчетов. Результаты расчетов с помощью выражений (1)–(4) приведены на рис. 1–3. Как можно видеть из рис. 1, где приведены зависимости функций (3), (4) от параметра α , вклад диффузионной составляющей превалирует при $\alpha > 1$. Также функция (4) является немонотонной с наличием максимума при $\alpha = 1,55$.



Рис. 1. Зависимости функций χ^{2D}_{bal} (кривая 1) и χ^{2D}_{dif} (кривая 2) от параметра α

Рис. 2. Зависимость проводимости G^{2D} от параметра α : баллистический режим $N_{ch} = 4$ (1), $N_{ch} = 2$ (2); диффузионный режим $L_y/L_x = 0,5$ (3), $L_y/L_x = 0,25$ (4)

На рис. 2 приведены зависимости проводимости (выражение (2)) от параметра $0 < \alpha < 1$ для баллистического режима в зависимости от числа каналов N_{ch} (кривые 1, 2) и диффузионного режима $1 < \alpha < 5$ (кривые 3, 4) при $n_e = 10^{12}$ см⁻², $\tau_0 = 10^{-12}$ с, $m_e = m_0 (m_0 - эффективная масса свободного электрона). В целом проводимость имеет монотонный спад с ростом параметра <math>\alpha$.



Рис. 3. Зависимость зарядового тока *J* от параметра α для баллистического режима (*a*) и для диффузионного режима (*б*) при различных значениях разности потенциалов на MWSM: $V_L - V_R = 1,0$ B (*1*), 0,5 B (*2*), 0,25 B (*3*), 0,1 B (*4*)

На рис. 3 показаны зависимости зарядового тока от параметра α с использованием проводимостей G^{2D} . Как можно видеть, величина зарядового тока снижается с ростом параметра α , т. е. с увеличением длины образца L_x и уменьшением длины свободного пробега.

Заключение. Полученные результаты по моделированию конверсии спинового тока в зарядовый в двумерном полуметалле Вейля позволили установить, что эффективность преобразования спина в зарядовый ток в целом снижается с ростом отношения длины образца MWSM к длине свободного пробега электронов. Однако при переходе в диффузионный режим, когда указанный параметр становится больше единицы, такое снижение замедляется. Это объясняется превалированием вклада проводимости в диффузионном режиме в общую проводимость из-за того, что в этом случае с ростом параметра α функция $\chi_{ba1}^{2D} \rightarrow 0$, а $\chi_{dif}^{2D} \rightarrow (\pi/2\alpha)$. Полученные результаты следует рассматривать также с учетом эффекта анизотропии MWSM. В работе [1] показано, что индуцированный зарядовый ток обладает своеобразной анизотропией: он исчезает вдоль ориентации намагниченности MWSM, независимо от направления инжектированного спина. Эта анизотропия возникает из-за уникальной зонной структуры MWSM и отличает эффект преобразования спина в заряд от эффектов, наблюдаемых в других системах, таких как гетероструктуры с участием тяжелых металлов или топологических изоляторов. В MWSM ток индуцированного заряда сильно зависит от ориентации инжектированного спина, а также от положения уровня Ферми относительно узлов Вейля и расстояния между ними. Эти зависимости предоставляют дополнительные средства для контроля и управления преобразованием спинового тока в зарядный в этих топологических материалах. Полученные результаты предназначены для разработки запоминающих устройств на основе 2D полуметаллах Вейля.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант Ф23РНФ-159).

Литература

1. Zhang S. S.-L. Spin-to-Charge Conversion in Magnetic Weyl Semimetals [Tekct] / S. S.-L. Zhang [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2019. – Vol. 123, Iss. 18. – P. 187201.

2. Ge Y. F. The effect of size on spin-to-charge conversion in the magnetic Weyl semimetal [Tekct] / Y. F. Ge [et al.] // Physics Letters A. -2022. - Vol. 429. - P. 127953.

3. Geng Hao. Unified semiclassical approach to electronic transport from diffusive to ballistic regimes [Teκcr] / Hao Geng [et al.] // Chin. Phys. B. – 2016. – Vol. 25, No 9. – P. 097201.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Co-Zr

П. А. Сивцова, В. Г. Шепелевич

Белорусский государственный университет, г. Минск

Сверхбыстрая закалка из расплава (СБЗР) является одним из способов получения алюминиевых сплавов с существенно улучшенными свойствами в связи с присущими этому методу высокой однородности распределения легирующих элементов, формированию микрокристаллической структуры и мелкодисперсным выделениям интерметаллических фаз.

Для изготовления бинарных сплавов использовались компоненты чистотой не ниже 99,99%. Компоненты сплавлялись в вакууме в индукционной печи. Бинарные сплавы имели номинальный состав Al–0,3 ат.% Zr и Al–2,4 ат.% Со. Тройной сплав Al–0,2 ат.% Zr–0,8 ат.% Со получался сплавлением бинарных в муфельной печи.

Фольги изготавливались методом центробежной закалки расплава: капля расплава массой ~0,2 г инжектировалась на полированную внутреннюю поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [1], составляла ~106 К/с. Толщина исследуемой фольги – 30...80 мкм.

Поверхность образцов исследовалась с помощью электронного микроскопа LEO 1455 VP. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась по методу Харриса. Прецизионная съемка профиля линии 420 служила для

определения параметра элементарной ячейки кристаллической решетки и физического уширения данной линии. Физическое уширение дифракционной линии 420 и относительная микродеформация рассчитывались методом аппроксимации. Микротвердость фольг измерялась с помощью ПМТ-3 с приложением нагрузки 20 г. Изохронный отжиг проводился от комнатной температуры до 620 °С через 30 °С с выдержкой по 20 мин при каждой температуре отжига. Изотермический отжиг проводился в течение нескольких часов при различных температурах.

Электронно-микроскопические исследования поверхности выявили ячеистую структуру полученных фольг (рис. 1). Ячейки наблюдаются на бугристой стороне фольги и в кавернах на зеркальной. Подобная морфология поверхности связана с развитием концентрационно-капиллярной конвекции в слое расплава [2]. Сравнение фольг бинарных и тройных сплавов показало, что ячеистая структура свободной поверхности быстрозатвердевшей фольги сплава Al-0,3 ат.% Zr наименее выражена с большим размером ячеек, достигающим 20 мкм. Морфология свободной поверхности быстрозатвердевшей фольги сплава Al-1,2 ат.% Со более рельефная, хотя не все границы ячеек сформированы. Ячейки объединены в крупные конгломераты. Свободная поверхность быстрозатвердевшей фольги сплава характеризуется еще более развитой, по сравнению с фольгой сплава Al-1,2 ат.% Со, ячеистой структурой с размером ячеек 1 ... 4 мкм.

Из литературных данных [3] известно, что, добавки



Рис. 1. Морфология поверхности фольг, полученных СБЗР: *a*) Al-0,3 ат.% Zr; *б*) Al-1,2 ат.% Co; *в*) Al-0,8 ат.% Co-0,2 ат. % Zr

циркония увеличивают параметр решетки твердого раствора на основе алюминия. Влияние циркония в сплаве Al–0,2 ат.% Zr–0,8 ат.% Со не компенсируется действием второго легирующего элемента, уменьшающего параметр кристаллической решетки, и его значение для этого сплава составляет 0,4051 нм, что превышает таковые для чистого алюминия – 0,40496 нм и бинарного сплава Al–1,2 ат.% Со – 0,4047 нм. Поведение параметра элементарной ячейки косвенно свидетельствует о формировании в процессе получения фольг пересыщенного твердого раствора.

Физическое уширение дифракционной линии 420 исследованных фольг не превышает инструментального уширения b = 3,4 мрад и выше с зеркальной стороны, чем с бугристой. Из этого следует, что микродеформации кристаллической решетки, вызванные наличием легирующих элементов, малоугловых границ зерен и совокупностей дислокаций [4] в исследованных фольгах, невелики и не превышают $5 \cdot 10^{-4}$.

Фольги имеют микрокристаллическую структуру и текстуру (111). Текстура (111) более выражена с зеркальной стороны, чем с бугристой.

Микротвердость фольг в исходном состоянии превышает микротвердость массивных литых гомогенизированных образцов тех же сплавов: для бинарного сплава Al–0,3 ат.% Zr – на 11%, для тройного сплава Al–0,2 ат.% Zr–8 ат.% Со – на 30%, что объясняется формированием пересыщенного твердого раствора, образованием микрокристаллической структуры, внесенными на этапе получения фольг микродеформациями.

Фольги сплавов с цирконием находятся в нестабильном состоянии. Выдержка фольг сплава Al–0,3 ат.% Zr при комнатной температуре в течение трех суток привела к понижению микротвердости до значений, характерных для технически чистого алюминия. Аналогичная выдержка тройного сплава показала более сложное поведение, которое также завершилось снижением микротвердости до значений ниже начального. Фольга сплава Al–1,2 ат.% Со изменений микротвердости при выдержке при комнатной температуре не показала.

Изохронный отжиг фольг Al–0,3 ат.% Zr (рис. 2) подтверждает результаты других авторов [5] о высокой термической стабильности пересыщенного твёрдого раствора циркония в алюминии. Отжиг до температуры 300 °C приводит к монотонному уменьшению микротвердости, когда микротвердость фольги практически сравнивается с микротвердостью чистого алюминия. При дальнейшем повышении температуры отжига микротвёрдость увеличивается, вплоть до ярко выраженного максимума при T = 530 °C. Дальнейший отжиг приводит к последовательному уменьшению микротвердости, связанному с протеканием процессов собирательной рекристаллизации и коалесценции включений Al₃Zr. Изохронный отжиг фольги бинарного сплава Al–1,2 ат.% Со показал практически монотонное уменьшение микротвердости с ростом температуры отжига.

Максимум микротвердости, выявленный при изохронном отжиге фольг Al–0,3 ат.% Zr, подтвержден результатами изотермического отжига (рис. 3). Отжиг при температуре 230 °C приводит к уменьшению микротвердости. Последующий аналогичный по временным параметрам отжиг при температуре 440 °C вызывает увеличение микротвердости до значений, несколько превышающих достигнутые при изохронном отжиге. На третьем этапе отжига при температуре 530 °C микротвердость уменьшается до значений, аналогичных





достигнутым при изохронном отжиге. Изохронный отжиг фольг сплава Al-0,2 ат.% Zr-0,8 ат.% Со выявил сложное поведение микротвердости (рис. 4), подобное наблюдав-Зшемуся в системах Al-Ni-Cr и Al-Fe-Cr [6, 7].

Фольга тройной системы имеет два максимума микротвердости в близких температурных интервалах: 110–230 °С и 350–530 °С. Это доказывает, что наблюдаемое при изохронном отжиге последовательное двойное упрочнение характерно для тройных быстрозатвердевших сплавов алюминия в целом.

Выводы. Полученные СБЗР фольги имеют микрокристаллическую структуру. Во всех фольгах формируется преимущественная текстура (111). Микротвердость полученных фольг превышает микротвердость аналогичных массивных образцов. Фольги, содержащие цирконий, находятся в нестабильном состоянии при комнатной температуре. Зависимость микротвердости от температуры отжига для фольг бинарного сплава Al–0,3 ат.% Zr имеет один максимум, а для фольг тройного сплава Al–0,8 ат.% Co–0,2 ат.% Zr наблюдается два максимума.

Литература

1. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.

2. Colinet P. Nonlinear Dynamics of Surface Tension-Driven Instabilities / P. Colinet, J. C. Legros, M. G. Velarde. – Wiley-VCH, 2001. – 522 p.

3. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Мондольфо. – М. : Металлургия, 1979. – 640 с.

4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

5. Калиниченко А. С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика / А. С. Калиниченко, Г. В. Бергман. – Мн. : Технопринт, 2001. – 367 с.

6. Сивцова П. А. Термическая стабильность быстрозатвердевших сплавов системы Al–Ni– Cr / П. А. Сивцова,
В. Г. Шепелевич // Неорганические материалы. – 2006. – № 3. – С. 307–311.

7. Гусакова С. В. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы Al-Fe-Cr / C. В. Гусакова, П. А. Сивцова, В. Г. Шепелевич // Машиностроение : республ. межведомств. сб. науч. тр. – Вып. 20, в 2 т. / Гл. ред. И. П. Филонов. – Мн. : УП «Технопринт», 2004. – Т. 2. – 2004. – С. 313–318.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ГРАФЕНОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В. В. Сидский¹, А. В. Семченко¹, Л. В. Судник², В. Е. Гайшун¹, Д. Л. Коваленко¹, А. А. Маевский¹, К. Д. Данильченко¹

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, г. Гомель, Беларусь, sidsky@gsu.by ²Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, г. Минск, Беларусь

Легированные пленки из оксида олова (SnO₂) широко применяются в теплоизоляционных зеркалах отражающих инфракрасное излучение, в качестве защитных слоев в солнечных элементах, в газовых сенсорах и др. Фторсодержащий оксид олова (FTO) обладает высокой электропроводностью за счет способности сохранять высокую подвижность носителей заряда [1].

Для установления физических свойств композиционных покрытий была изготовлена серия образцов FTO с различным количеством слоев и с добавлением 12% углерода.

Плёнки FTO были получены с использованием зольгель метода [2, 3]. Гидролиз растворов для получения образцов проводили в водно-спиртовой среде, в качестве растворителей использовали этиловый спирт. Для полного созревания растворы выдерживали при температуре окружающей среды 22 ± 2 °C в течение 2–3 суток.

Золь наносили методом центрифугирования на установке Apogee Cee 200X с частотой вращения 2500 об/мин. В качестве подложки использовали оптически прозрачное фотостекло. Затем подложки помещали в вакуумную печь и проводили отжиг при различных температурах. Подложки в печи разогревали до 450 °C, 500 °C, 550 °C в течение 5, 10 мин (скорость нагрева ≈ 3,3 °C/мин), после отжига подложки с покрытием охлаждали в течение 10–15 мин. После термообработки и остывания подложки извлекали из печи и помещали в специальные пластиковые контейнеры для дальнейшего перемещения и исследования их свойств.

Анализ топографии поверхности синтезированных покрытий был выполнен с использованием атомно-силовой микроскопии (ACM). Для исследования рельефа поверхности образцов, полученных золь-гель методом, был использован атомно-силовой микроскоп НАНОТОП-207М (рис. 1).



Рис. 1. Изображения АСМ нанокомпозиционных фторсодержащих покрытий без содержания углерода (*a*) и с содержанием углерода 12 мас.% (б)

Размер и равномерность распределения покрытия, а также его структура зависят от состава исходного золя. Внедрение углерода в структуру прозрачных проводящих плёнок на основе FTO приводит к изменениям в морфологии поверхности (рис. 1), что связано с появлением новых дефектов и изменению микроструктуры поверхности на микро- и нанометровом уровне.

Композиционные покрытия должны обладать высокой адгезионной устойчивостью к механическим повреждениям. Поэтому с помощью прибора для определения твёрдости «Константа ТК» производства РФ было проведено исследование механических свойств полученных покрытий (твёрдость покрытий).

Уровень твёрдости полученных FTO покрытий с углеродом показан в табл. 1.

Таблица 1

N⁰	Кол-во	Температура	Время	Степень
образца	слоев	отжига, °C	отжига,	твёрдости, Н
			МИН	
1	1	450	5	5
2	1	550	5	5
3	1	550	10	2
4	1	450	10	5
5	1	500	10	5
6	1	550	15	5
7	2	450	10	5
8	2	500	10	5
9	2	550	10	5
10	4	550	5	3
11	4 (C)	450	10	5
12	8	550	5	2

Результаты измерения твёрдости полученных образцов

Из приведенной таблицы видно, что с возрастанием количества циклов нанесения свыше 4–6 механическая твердость тонких композиционных антистатических пленок FTO снижается. Измерение удельного электрического сопротивления проводящих слоёв полупроводниковых материалов четырехзондовым методом выпонялось на промышленной установке ИУС-3 производства РФ. Данная установка позволяет добиваться высокой точности, согласно стандартам ASTM F 84, F 43 (табл. 2).

Таблица 2

Номер	Кол-во	Температура	Время	Поверхностное
образца	слоев	отжига, °С	отжига,	удельное со-
			МИН	противление,
				$Oм / cм^2$
1	1	450	5	75×10^{4}
2	1	550	5	19×10^{4}
3	1	550	10	14×10^{3}
4	1	450	10	3×10^{6}
5	1	500	10	97×10^{3}
6	1	550	15	98×10^{3}
7	2	450	10	41×10^{5}
8	2	500	10	53×10^{4}
9	2	550	10	22×10^4
10	4	550	5	63×10^{3}
11	4 (C)	450	10	55×10^{4}
12	8	550	5	7×10^3

Результаты измерения удельного сопротивления полученных образцов

Принцип работы прибора заключается в измерении удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом, при котором цифровой вольтметр регистрирует сигнал, равный среднему значению слоевого сопротивления Rs. Слоевое сопротивление в нём измеряется с точностью 2% при толщине более 5 мкм.

В табл. 2 показано поверхностное удельное сопротивление различных покрытий в зависимости от параметров их изготовления (температуры отжига и количества слоев). Видно, что для образцов FTO № 1–3 удельное сопротивление уменьшается с увеличением времени отжига при нанесении покрытия. Это может быть связано с уплотнением слоев при более длительном отжиге, что ведет к большей подвижности зарядов.

Образцы FTO № 4–6 характеризуются увеличением проводимости при увеличении температуры отжига, однако образцы № 5–6 не имеют статистически значимых отличных друг от друга характеристик. Данный результат можно объяснить выходом изменения сопротивления на температурное плато при увеличении температуры отжига до определенного уровня. Следует отметить, что данный результат относится к одному нанесенному слою покрытия, поскольку нет корреляции с теми же температурными режимами при нанесении двух и более слоев.

Образцы № 7–9 показывают снижение сопротивления при повышении температурного режима обработки до больших значений по сравнению с серией образцов № 4–6. Отслеживается тенденция к резкому увеличению проводимости при повышении температурного режима от 450 до 500 °C, однако падение сопротивления продолжается при повышении температуры от 500 до 550 °C. Вероятно, данное продолжение падения сопротивления связано с большим уплотнением слоев при повышении температуры и уменьшением их пористости, что подтверждается данными для образцов № 10–11 FTO, которые показывают дальнейшее снижение сопротивления при уплотнении большего количества слоев и введении графена при том же температурном режиме обработки.

Литература

1. FTO films deposited in transition and oxide modes by magnetron sputtering using tin metal target / B. H. Liao [et al.] // Applied Optics. – 2014. – Vol. 53. – No 4. – P. A148–A153.

2. Adedokun O. Review on transparent conductive oxides thin films deposited by sol-gel spin coating technique // International Journal of Engineering Science and Application. -2018. -Vol. 2. -No 3. -P. 88–97.

3. Исследование физических свойств композиционных антистатических покрытий, синтезированных золь-гель методом / К. Д. Данильченко [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4 – Т. 53. – С. 21–24.

НОВЫЕ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. МЕХАНИЗМ ИОННОГО ТРАНСПОРТА ПО ДАННЫМ ЯМР

Н. А. Слесаренко¹, А. В. Черняк^{1,2}, В. И. Волков¹, А. А. Слесаренко¹, Г. Р. Баймуратова¹, К. Г. Хатмуллина^{1,3}, О. В. Ярмоленко¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия ²Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка, Россия ³Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», г. Москва

Сегодня существует большой спрос на высокоэффективные мобильные накопители энергии. Они должны постоянно совершенствоваться с экономической и экологической точек зрения и должны быть безопасными.

Попытки решения этих проблем привели к появлению литий-ионных аккумуляторов на основе пятикомпонентной электролитной системы (полимерная матрица, соль лития, ионная жидкость, карбонатный растворитель, наночастицы), которые не содержат легко летучие компоненты и не вступают в реакцию с электродными материалами [1, 2].

Разработка новых полностью безопасных и в то же время высокопроводящих электролитных систем для металлионных аккумуляторов требует детального изучения ионного и молекулярного транспорта в различных пространственных масштабах [3].

Наряду с основными электрохимическими методами исследования таких сложных электролитных систем хорошо

зарекомендовал себя метод ЯМР [4, 5]. В отличие от электрохимической импедансной спектроскопии, которая измеряет интегральную ионную проводимость, метод ЯМР с магнитного импульсным градиентом поля позволяет получить информацию о транспорте каждого отдельного катиона или аниона. Сопоставление данных, полученных этими методами, позволит получить информацию об особенностях формирования сольватных комплексов ионов, измерения проводимости и трансляционной подвижности в различных пространственных масштабах. Это даст возможность глубже понять процессы катионного транспорта пятикомпонентной электролитной системы.

Целью данной работы было изучение методом ЯМР взаимодействия компонентов системы ДАк-ПЭГ-LiBF₄-ЕМІВF₄-ЭК-TiO₂, которые могут повлиять на электрохимические свойства электролита. Составы НПЭ приведены в табл. 1, где ДАк-ПЭГ – диакрилат полиэтиленгликоля, ЕМІВF₄ – 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат, ЕС – этиленкарбонат, ПБ – перекись бензоила.

Таблица 1

Vouriouautru	НПЭ0		НПЭ2		НПЭ6	
КОМПОНСНІЫ	моль	мас.%	моль	мас.%	моль	мас.%
ДАк-ПЭГ ₇₀₀	1	27	1	30	1	29
LiBF ₄	1	4	1	4	1	4
EMIBF ₄	6	55	6	51	6	49
EC	4	12	4	12	4	11
TiO ₂		0		2		6
ПБ		1		1		1

Долевой состав НПЭ

Для подтверждения чистоты исследуемых составов были зарегистрированы одномерные ЯМР спектры высокого разрешения на ядрах ¹H, ⁷Li, ¹³C, ¹⁹F и ¹¹B, а также двумерные ¹H-¹H COSY и ¹³C-¹H HSQC. Для расшифровки

спектров полимерных электролитов были получены спектры (¹H, ¹³C, ¹⁹F и ¹¹B) чистой ионной жидкости EMIBF₄. С помощью корреляция ¹³C-¹H HSQC установлено расположение сигнала от -O-CH₂-CH₂-O- полимерной матрицы с максимумом ~3 мд (рис. 1).



Рис. 1. ЯМР спектр ¹³С-¹Н HSQC НПЭ6

Введение наночастиц TiO₂ приводит к многофазности системы, что подтверждается уширением и расщеплением сигналов на спектрах ЯМР и неэкспоненциальной зависимостью диффузионных затуханий.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) были измерены коэффициенты самодиффузии (D_s) на ядрах ¹H, ⁷Li, ¹⁹F. Диффузионные затухания на всех ядрах для составов с наночастицами имели не экспоненциальный характер. Измерения на ядрах ¹H позволили определить парциальные коэффициенты самодиффузии D_s ЕМІВF₄ и ЕС. D_s на ядрах ⁷Li соответствует подвижности катионов лития Li+, на ядрах ¹⁹F – аниона BF₄-. С помощью соотношения Нернста–Эйнштейна рассчитаны значения ионной проводимости:

$$\sigma = \frac{D_s nq}{kT}.$$

Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

	1		
Коэффициенты и	НПЭ0	НПЭ2	НПЭ6
проводимость			
$D_{\rm s}$ m ² /c,	$1,7 \times 10^{-11}$	$2,4 \times 10^{-11}$	$2,6 \times 10^{-11}$
¹ H [EMI+]			
$D_{\rm s} {\rm m}^2/{\rm c},$	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-11}$
¹⁹ F [BF ₄ -]			
$D_{\rm s}$ m ² /c,	$2,1 \times 10^{-12}$	$4,2 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-12}$
⁷ Li [Li+]			
σ _{рас} мСм ² /см	4,6	6,3	7,4
σ _{имп} мСм ² /см	2,1	2,7	3,0
β	0,46	0,43	0,40

Коэффициенты самодиффузии ⁷Li и ¹⁹F и проводимость НПЭ

Из таблицы видно, что значения рассчитанной проводимости в 2,5 раза больше измеренной методом спектроскопией электрохимического импеданса. Степень сольватации β равна ~0,4.

Получены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_s на ядрах ¹H, ⁷Li, ¹⁹F в интервале от 20 до 60 °C. Зависимости имели аррениусовский характер. Рассчитаны энергии активации диффузии, данные сведены в табл. 3 и 4. Для сравнения представлены данные D_s для

чистой EMIBF₄. Коэффициент самодиффузии D_s на ядрах ¹⁹F (подвижность BF₄-) ниже, чем на ядрах ¹H (подвижность EMI+). При нахождении аниона и катиона ионной жидкости EMIBF₄ в сетке полимерной матрицы коэффициент самодиффузии заметно ниже (в 3–3,5 раза). Как было показано ранее, замедление частиц ионной жидкости вызывает заметное уширение сигналов в ¹H ЯМР спектре.

Таблица 3

Элек-	$D_{\rm s}$, m ² /c, ¹ H		E_{a} , кДж/моль, $^{1}\mathrm{H}$		
тролиты	EC	$EMIBF_4$	EC	$EMIBF_4$	
НПЭ0	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$	27,9	31,0	
НПЭ2	$1,8 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$	27,6	27,4	
НПЭ6	2,0×10 ⁻¹¹	1.3×10^{-11}	24,9	27,3	
EMIBF ₄	$5,15 \times 10^{-11}$		20,9		

Коэффициенты и энергии активации диффузии анионов к ядрам ¹Н

Таблица 4

Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах $^{19}{\rm F}$ и $^7{\rm Li}$

Электро- литы	$D_{ m s}, { m M}^2/{ m c}$ ${}^{19}{ m F}$ LiBF ₄ + EMIBF ₄	$E_{ m a},$ кДж/моль $^{19}{ m F}$ LiBF4+ EMIBF4	D _s , M ² /c ⁷ Li LiBF ₄	E _a , кДж∕моль ⁷ Li LiBF₄
НПЭ0	6,3×10 ⁻¹²	26,9	$1,7 \times 10^{-12}$	31,7
НПЭ2	8,1×10 ⁻¹²	28,2	$2,1 \times 10^{-12}$	30,4
НПЭ6	$1,1 \times 10^{-11}$	25,1	$2,5 \times 10^{-12}$	32,7
EMIBF ₄	$3,9 \times 10^{-11}$	27,0	-	-

Значения энергии активации диффузии чистой ионной жидкости составляет ~20 кДж/моль, а в составе полимерного электролита заметно больше (25–31 кДж/моль). При увеличении содержания TiO₂ энергия активации диффузии молекул растворителя уменьшается от 28 до 25 кДж/моль.

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН (г. Черноголовка). Работа выполнена по теме государственного задания. Номер государственной регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

Литература

1. Nanocomposite Polymer Gel Electrolyte Based on TiO2 Nanoparticles for Lithium Batteries / N. A. Slesarenko [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13 – P. 776.

2. New Network Polymer Electrolytes Based on Ionic Liquid and SiO2 Nanoparticles for Energy Storage Systems. / K. G. Khatmullina [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13 – P. 548.

3. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Khatmullina K. G. Nanocomposite Polymer Electro-lytes for the Lithium Power Sources // Russ. J. Electrochem. – 2018. – Vol. 54. – P. 325–343.

4. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Studied by NMR Techniques / V. I. Volkov [et al.] // Membranes. – 2022. – Vol.12. – P. 416.

5. The effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery / A. V. Chernyak [et al.] // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – P. 1111–1126.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ АЗОТА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ НА ВЕЛИЧИНУ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА

О. И. Соболева, М. В., Ильина Д. Д. Гафурова, О. И. Ильин

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

Большой интерес возникает к разработке датчиков, детектировать малейшие позволяющих движения И деформации и передавать их управляющей электронике в виде электрического сигнала [1]. Такие датчики могут медицине для отслеживания применяться В состояния человека, его пульса, частоты дыхания и т. д. [2, 3], для управления в робототехнике, создания искусственной кожи и многого другого [4]. Наиболее перспективными для данного применения можно назвать датчики на основе пьезоэлектрического эффекта. Актуальной задачей сейчас для ученых стоит поиск функционального материала для датчиков деформации, обладающих высокой чувствительностью к деформациям, гибкостью, прочностью. В недавних исследованиях было установлено, что при легировании азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ) начинают проявлять аномальные пьезоэлектрические свойства, что связано с формированием бамбукообразных перемычек в полости нанотрубок в результате встраивания азота в структуру с обрадефектов типа пятиугольника [5, 6]. Обнарузованием жение этих свойств делает N-УНТ перспективным материаэнергоэффективных ИХ основе лом ДЛЯ создания на устройств пьезотроники, в том числе пьезоэлектрических

датчиков деформации. Однако все еще необходимо проведение исследований для установления закономерностей влияния параметров N-УНТ на выходные параметры устройств.

В работе описывается исследование влияния концентрации легирующего азота в углеродных нанотрубках на величину их пьезоэлектрического отклика, который представляет собой ток, генерируемый в процессе деформации N-УНТ в результате формирования разности потенциалов между пьезоэлектрическим потенциалом N-УНТ и заземленным верхним электродом.

В качестве экспериментальных образцов выступали массивы легированных азотов углеродных нанотрубок, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Для достижения необходимых значений концентрации легирующего азота температура роста изменялась от 500 до 600 °C, а соотношение технологических газов ацетилена и аммиака изменялось от 1:3 до 1:8 в соответствии с экспериментальными данными, полученными в предыдущих исследованиях [7, 8]. В качестве проводящего подслоя применялся слой Мо.

Определение концентрации легирующего азота в углеродных нанотрубках проводилось при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Анализ полученных результатов показал, что концентрация азота в массивах N-УНТ изменялась от 8,5 до 14 ат.%. На рис. 1 приведены изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) экспериментальных образцов и характерный РФЭС спектр экспериментальных образцов.

Исследование процесса генерации тока при деформации N-УНТ проводилось с применением методик атомносиловой микроскопии (ACM). Предварительно массивы N-УНТ сканировались в полуконтактном режиме ACM для точного позиционирования ACM-зонда над вершиной







Рис. 1. РЭМ-изображения N-УНТ экспериментальных образцов (*a*); РФЭС спектр образца с концентрацией азота 8,5 ат.% (б)

N-УНТ. Затем АСМ-зонд подводился в контакт к вершине N-УНТ и в систему «АСМ-зонд/N-УНТ/проводящий подслой» подавалось напряжение 0,1 В. Затем АСМ-зонд давил на нанотрубку с заданной силой, в результате чего та деформировалась и в системе начинал протекать ток. Значение генерируемого тока детектировалось встроенным осциллографом. На рис. 2, *а* представлена схема измерительной системы.



Рис. 2. Схема проведения измерения значений тока, генерируемого при деформации N-УНТ (*a*); временная зависимость значений генерируемого тока от приложенной силы для N-УНТ с концентрацией азота 13 ат.% при U = 0,1 (δ)

В процессе проведения исследования значение прикладываемой силы изменялось от 0,5 до 10,5 мкН. Характерная зависимость значений генерируемого тока от времени представлена на рис. 2, *б*.

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении концентрации легирующего азота в N-УНТ величина генерируемого тока изменяется нелинейно. На рис. 3 представлена зависимость значений генерируемого тока от концентрации легирующего азота.

Анализ полученных результатов показал, что при силе прижима от 0,5 до 2,5 мкН N-УНТ обладают слабой чувствительностью к деформации и значение генерируемого тока составляло от десятков пА до десятков нА. При увеличении силы прижима до 10,5 мкН значение генерируемого при деформации тока достигала 3,5 мкА при силе прижима 10,5 мкН и концентрации легирующего азота 12 ат.%. При увеличении концентрации азота до 14 ат.% наблюдалось уменьшение значения генерируемого тока до 2 и 2,8 мкА, что связано с увеличением дефектности структуры N-УНТ в результате высокой степени легирования, что привело к уменьшению проводимости. При уменьшении концентрации азота до 8,5 ат.% также наблюдается уменьшение величины генерируемого тока до 2,7 мкА при силе прижима 10,5 мкН. Это связано с уменьшением пьезоэлектрических свойств N-УНТ в результате уменьшения концентрации азота [6].



Рис. 3. Зависимость величины генерируемого N-УНТ тока под действием внешней силы от концентрации легирующего азота

Таким образом, в данной работе описана зависимость влияния концентрации легирующего азота на величину генерируемого при деформации N-УНТ тока и показано, что наибольшей чувствительностью к деформациям и, следовательно, наибольшим значением генерируемого при деформации тока обладает массив N-УНТ с концентрацией легирующего азота 12 ат.%.

Исследования методом РФЭС выполнены за счёт гранта Российского научного фонда № 22-79-10163 (https://rscf.ru/project/22-79-10163) в Южном федеральном университете; исследования величины генерируемого тока выполнены за счёт гранта Фонда содействия инновациям, договор № 20ГУЭС18/91357.

Литература

1. Recent progress in high-resolution tactile sensor array: From sensor fabrication to advanced applications / R. Wang [et al.] // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. Chinese Materials Research Society. -2023. - Vol. 33, No 1. - P. 55–66.

2. Recent Advances in Polymer Composites for Flexible Pressure Sensors / W. T. Guo [et al.] // Polymers (Basel). – 2023. – Vol. 15, No 9.

3. Recent progress in self-powered skin sensors / J. Rao [et al.] // Sensors (Switzerland). -2019. - Vol. 19, No 12. - P. 1 - 19.

4. Kim Y., Oh J. H. Recent progress in pressure sensors for wearable electronics: From design to applications // Appl. Sci. – 2020. – Vol. 10, No 18.

5. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // J. Mater. Chem. C. -2021. - Vol. 9, No 18. - P. 6014-6021.

6. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // Carbon : N. Y. Elsevier Ltd – 2022. – Vol. 190. – P. 348–358.

7. Study of the Piezoelectric Properties of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for the Development of Energy-Efficient Nanogenerators / M. V Il'ina [et al.] // Nanobiotechnology Reports. – 2023. – Vol. 18, No 6. – P. 858–864.

8. Study of the Effect of Growth Temperature on the Properties of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Designing Nanopiezotronic Devices / M. V. Il`ina [et al.] // Tech. Phys. – 2023. – Vol. 68, No 7. – P. 871–877.
СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

М. В. Солонинкина, Д. В. Логинов, В. Б. Пикулев, С. В. Логинова

ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, mas31393@yandex.ru

Исследованы продукты карбонизации аморфной целлюлозы и продукты пиролиза природных растительных материалов. Получены углеродные наночастицы, существование которых подтверждено наличием фотолюминесцентных сигналов в видимой области спектра.

В настоящее время получение углеродных наночастиц из природных материалов с помощью энергетически малозатратных и экологичных методов является актуальной задачей. В литературе имеются сведения о приготовлении таких частиц из целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов. Целлюлоза перспективна для использования, так как является возобновляемым и широко распространенным материалом. Однако получение целлюлозы из древесного сырья требует реализации сложных технологических операций. Поэтому интересным представляется возможность получения углеродных наночастиц напрямую из природных целлюлозосодержащих материалов. Травянистые растения являются богатым источником недревесной целлюлозы [1]. Скорлупа кедрового ореха, которая является отходом переработки кедрового ореха и составляет 51–59% от веса исходного сырья, в последнее время стала применяться после высокотемпературной обработки как углеродный сорбент для очистки воздуха и воды, как смазочный материал в триботехнике и т. д. [2–4].

Аморфная целлюлоза была получена путем измельчения химически чистой микрокристаллической целлюлозы (размер частиц менее 40 мкм, содержание воды порядка 5 мас.%, pH составлял 5.5 при 25 °C) в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette 7 premium line в течение 5 ч. Дифракционная картина такой целлюлозы рентгено-аморфная. Степень кристалличности оценивалась методом ИК-спектроскопии и составила порядка 55 \pm 5%. Далее следовал отжиг при температурах от 300 до 350 °C продолжительностью от 30 до 180 с.

Также были исследованы порошковые образцы, полученные пиролизом соломы травянистых растений и кедровой скорлупы. Пиролиз проводился при температурах от 500 до 900 °C.

Из полученных продуктов карбонизации изготавливались суспензии в дистиллированной воде путем диспергирования в течение 30 мин с использованием ультразвукового диспергатора МЭФ91.1. Далее суспензии осаждали на монокристаллические кремниевые подложки.

Регистрация спектров фотолюминесценции была выполнена с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗСдетектором. Источник фотовозбуждения – непрерывный He-Cd лазер с длиной волны возбуждения 325 нм и мощностью 15 мВт.

Рентгенограммы образцов отожженной аморфной целлюлозы и скорлупы кедрового ореха представляют собой диффузное гало. На кривых распределения интенсивности рассеяния продуктов пиролиза травянистых растений на фоне диффузного максимума присутствуют четкие узкие максимумы, принадлежащие гексагональному графиту. Наличие графита в составе этих образцов подтверждено данными электронной микроскопии. Методом Финбака–Уоррена были рассчитаны количественные характеристики ближнего порядка исследуемых образцов.

Согласно данным ИК-спектроскопии, после 30 с отжига измельченной целлюлозы снижается интенсивность поглощения в области спектра 3800–3000 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп. Также снижается поглощение в области 3000–2700 см⁻¹ – пиков, связанных с валентными колебаниями С–Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы. Изменения, наблюдаемые в области 1500–700 см⁻¹, говорят об уменьшении интенсивности пиков деформационных колебаний С–Н-связи и асимметричных валентных колебаний моста С–О–С. Увеличение продолжительности отжига до 180 с приводит к уменьшению полос поглощения групп СН-, СН₂-, ОН-. Однако полной карбонизации целлюлозы не происходит.

Характеризацию частиц углерода проводили по фотолюминесцентному отклику. На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции суспензий отожженной аморфной целлюлозы, биоуглеродов, полученных из травянистых растений, скорлупы кедрового ореха, высаженных на кремниевые пластины.

Заметный люминесцентный отклик наблюдается только на спектре отожженной измельченной микрокристаллической целлюлозы (пик при 490 нм) (рис. 1). Фотолюминесцентный сигнал отсутствует на спектрах биоуглеродов, полученных из соломы травянистых растений. На ФЛ-спектре скорлупы кедрового ореха наблюдается слабый люминесцентный сигнал при 430 нм, наличие которого возможно связано с остаточным количеством целлюлозной составляющей, так как на спектрах целлюлозы наблюдается пик при 450 нм [5].

Увеличение времени отжига измельченной целлюлозы



Рис. 1. Спектры фотолюминесценции высаженных на кремниевую пластину углеродных частиц из отожженной аморфной целлюлозы (1), скорлупы кедрового ореха (2), травянистых растений (3)

(более 180 с), а также увеличение температур отжига до 350 °С приводит к полному тушению люминесцентного сигнала.

Таким образом, для получения углеродных наночастиц перспективным представляется метод отжига аморфной целлюлозы. Использование в качестве источника люминесцирующих углеродных частиц растительной биомассы требует иных условий получения биоуглерода, в частности, измельчения исходного сырья до его пиролиза.

Литература

1. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства / Н. П. Григорьева [и др.] // Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2011. – № 3. – С. 165–168.

2. Исследование триботехнических характеристик перспективных смазочных материалов с углеродными наночастицами / А. А. Гвоздев [и др.] // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2018. – Т. 18. – С. 66–72.

3. Углеродные сорбенты на основе древесных и растительных отходов / Д. Ю. Дворянкин [и др.] // Леса России и хозяйство в них. – 2024. – № 1 (88). – С. 171–180.

4. Технология комплексной переработки кедровых орехов / А. В. Рудковский [и др.] // Химия растительного сырья. – 2000 – № 1. – С. 61–68.

5. Pikulev V. B., Loginova S. V., Gurtov V. A. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite // Nanoscale Research Letters. – Springer. – 2012. – Vol. 7. – P. 1–6.

ЖИДКОФАЗНАЯ ЭКСФОЛИАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ ГАК-2, ГК-1

О. П. Стебелева, Л. В. Кашкина, М. А. Лозин, М. И. Пряжников

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Изучены физико-химические свойства водных графеновых суспензий, полученных методом жидкофазной эксфолиации природных графитов. Выявлены состав и технологические режимы получения суспензий, обладающих стабильностью и удовлетворяющим высоким экологическим требованиям.

Поиск природных графитов и оборудования для получения стабильных суспензий с высокими показателями экологической безопасности и экономической целесообразности является актуальной задачей.

В работе представлены результаты изучения физикохимических свойств водных графеновых суспензий, полученных методом жидкофазной эксфолиации природных грамиксерах IKA-T25 и JRJ300D-1. В Графиты фитов марок ГК-1 и ГАК-2 (ГрафитСервис, Челябинск, РФ) – это кристаллические графиты, полученные с помощью обогащения графитовых руд и совместном обогащении природных графитовых руд и графитосодержащих отходов металлургических производств соответственно. Были приготовлены суспензии на дистиллированной воде с 1 мас.% графита, к некоторым образцам было добавлено поверхностно-активное вещество (ПАВ) полимедилперромедон при варьировании времени обработки в миксере (3-5 мин для JRJ300D-1 и 30-120 мин для ІКА-Т25) и скорости вращения ротора (4000–11000 об/мин). Параметры приготовления некоторых рассматриваемых суспензий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер образца	Обороты ротора, об/мин	Время обра- ботки, мин	Марка графита	Тип миксера	
1	9500	120	ГК-1	IKA T25	
2	9500	60	ГАК-2	IKA T25	
3 + ΠAB	9500	30	ГАК-2	IKA T25	
4	11000	5	ГАК-2	JRJ300D-1	
5	11000	5	ГК-1	JRJ300D-1	
6 + ΠAB	11000	5	ГК-1	JRJ300D-1	
7 + ΠAB	11000	5	ГАК-2	JRJ300D-1	

Режимы приготовления образцов суспензий

Конструкции ротора и статора миксера определяют интенсивность и характер турбулентных потоков, создаваемых в рабочей зоне обрабатываемой среды (рис. 1, *a*). В обоих миксерах статор имеет сложную конфигурацию с круглыми отверстиями по боковой поверхности. В условиях высокоскоростного режима вращения ротора возникает интенсивное физическое воздействие, способное эффективно преодолевать ван-дер-ваальсовы силы между слоями графита, следовательно, расслаивать кристаллические частицы графита на слои графена. В работе [1] предполагается, что процесс эксфолиации в миксере подобного типа сопровождается эффектами кавитации. Кавитационные пузырьки образуются в различных точках диспергируемой среды, при их коллапсе возникают микровзрывы и ударные волны, что способствует более равномерному и тонкому расслоению графита. Седиментационный анализ был проведен для более, чем 16 образцов с различными параметрами приготовления. Образцы для дальнейших исследований выбирались из числа стабильных суспензий в течение недели (рис.1, б-3).



Рис. 1. Миксеры JRJ300D-1(слева), I KA-25 (справа) и проекция ротора\статора (*a*); вид образцов суспензий после приготовления (слева) и через 6 суток: 2 (δ), 3 (ϵ), 4 (ϵ), 5 (δ), 6 (e), 7 (∞) и 1 (3) сразу после приготовления и на следующий день (см. табл. 1)

Размер частиц исходных графитов и обработанных суспензий определялся с помощью электроакустического спектрометра DT-1202, для каждого образца было проведено от трех до пяти измерений, усредненные значения приведены на спектрах (рис. 2).

Водные суспензии исходных графитов были приготовлены с помощью магнитной мешалки с концентрацией твердой фракции 1 мас.%. Для описания функции распределения частиц были использованы бимодальная функция и нормальная. Параметры исследуемых образцов, полученные в результате акустической спектроскопии сведены в табл. 2.



Рис. 2. Распределение частиц по размерам исходных графитов и суспензий (номера линий соответствуют номерам образцов, табл. 2)

Таблица 2

Номера	Пиковые значения	Соотношение доли		
образцов	размеров частиц, мкм	частиц левого пика		
		к правому, %		
ГАК-2	30,6; 204	35\65		
4	0,01; 2	89\21		
7	360	-		
ГК-1	10,2; 324	70\30		
5	0,1;7	60\40		
6	8,5	-		

Характеристики исследуемых графитовых суспензий

Для рентгенофазового анализа (РФА) суспензии были высушены в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение 2 ч. На спектре РФА (рис. 3, *a*) наблюдаются узкие пики графита при значениях $2\theta = 11^{\circ}$, 26,5° и 55° с расстоянием 6,8, 3,38 и 1,683 Å соответственно. На рис. 3, *б* приведен спектр РФА образца 2, на котором пики, отвечающие за графит, сохранились, но с меньшей интенсивностью. Формирование широкого гало на спектре РФА образца 3 (рис. 3, *в*) может указывать на образование мелкодисперсной рентгеноаморфной фазы. Также отмечается отсутствие пика при значении $2\theta = 11^{\circ}$. Аналогичный спектр был получен в работе [2]. В ней был осуществлен синтез графена методом восстановления аммиака, а листы графена были охарактеризованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции (рис. 3, *г*) с появлением дифракционных линий C(002) при $2\theta = 26,5^{\circ}$, расстояние между плоскостями – 3,35 Å. Авторы говорят о типичной структуре графита и присутствии многослойного графена.



Рис. 3. Спектры РФА исходного графита ГАК-2 (*a*), порошка образца 2 (б) и 3 (*в*) и рентгенограммы графена, оксида графена (*г*) [2]

В результате анализа образцов полученных суспензий на стабильность и наличие графена наиболее удовлетворяющим условиям «высокие экологические и экономические показатели» соответствует образец 5 с условиями получения: графит ГК-1, миксер JRJ300D-1, без добавления ПАВ, угловая скорость вращения ротора 11000 об/мин, время обработки в миксере 5 мин, стабильность суспензии в течение белее 4 недель. Наличие многофазного (однослойного и многослойного) графена в образцах, полученных в нашей работе, подтверждено сопоставлением результатов РФА в [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00593, https://rscf.ru/project/24-29-00593/.

Литература

1. A green, rapid and size-controlled production of highquality graphene sheets by hydrodynamic forces / L. Liu [et al.] // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, No 69. – P. 36464–36470.

2. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets / R. Siburian [et al.] // Oriental Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 34, No 1. – P. 182–187.

ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Л. В. Судник¹, А. Р. Лученок¹, Н. В. Гапоненко², А. В. Семченко³

 ¹Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством НАН Беларуси, г. Минск, impuls@pminstitute.by
²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, nik@nano.bsuir.edu.by
³Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, г. Гомель, Беларусь, alina@gsu.by

Введение. Динамичное развитие большинства отраслей промышленности связано с созданием новых и улучшением свойств существующих материалов, а также с расширением сферы их использования, поскольку они в существенной мере определяют уровень технических, эстетических и экономических характеристик изготавливаемой продукции.

Важную роль в получении и обработке таких материалов играют методы порошковой металлургии, в частности импульсное прессование или ударно-волновое использованием бризантных нагружение с взрывчатых веществ (БВВ). Большой интерес представляет разработка технологических принципов активации и компактирования наноструктурированных материалов на основе оксидов полупроводников и металлов с использованием методов ударно-волнового нагружения бризантными взрывчатыми веществами (БВВ).

Оксидные полупроводники – это бинарные химические соединения, одним из компонентов которых является металл, а другой – кислород. К этому классу полупроводниковых материалов относятся оксиды, такие как Cu₂O, ZnO, CdO, NiO, Fe₂O₃, MnO, Mn₃O₄ и др. В частности, оксид цинка ZnO применяется в радиоэлектронике для изготовления самоактивированного люминофора, имеющего сине-зеленый цвет свечения. На основе порошкообразного оксида цинка получают комплексные соединения, используемые для изготовления варисторов и т. д.

Представляют интерес исследования влияния ударноволновой (взрывной) обработки БВВ на фазовую структуру и морфологию наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, меди, железа, других металлов и полупроводников, а также их комбинаций для применения в современных электронных приборах и солнечных элементах.

Ударно-волновая обработка БВВ в ряде случаев позволяет изменить свойства исходных материалов, усилить либо ослабить структурную чувствительность материала, получить материал высокой плотности и прочности.

Экспериментальная часть. Технология ударно-волнового нагружения БВВ позволяет получать плотные, качественные прессовки из разнообразных порошков и порошковых композиций [1, 2].

Размер частиц прессуемой порошковой шихты оказывает значительное влияние на процесс импульсного прессования изделий, обеспечение качества и однородности конечного продукта в процессе эксплуатации.

Повышение дисперсности компонентов порошковой шихты благоприятно сказывается на однородности состава получаемых смесей порошков. Вместе с тем, как правило, при размере частиц порошка меньше 5–50 мкм снижается текучесть и плотность после утряски порошковой шихты за счет большого содержания воздуха в поровом пространстве и низкой массы порошковой шихты. Увеличение размеров частиц исходных порошков больше 1600 мкм приводит к снижению однородности и сегрегации компонентов порошковой шихты, что можно визуально наблюдать при засыпке порошка в оснастку.

Наноструктурированные порошки оксидных полупроводников имеют низкие технологические характеристики (насыпная плотность, плотность после утряски, текучесть). Как правило, насыпная плотность и плотность после утряски данных порошков не превышает 10–15%, что затрудняет применение методов импульсного прессования для данных материалов. Все это значительно затрудняет работу с данными материалами и определяет актуальность исследований, связанных с улучшением технологических параметров исходной порошковой шихты.

В процессе выполнения исследований показано, что улучшить технологические параметры исходных порошков для прессования возможно за счет введения в исходный наноструктурированный порошок от 40 до 50 мас.% смеси средних и крупных промышленных порошков. При этом значительно улучшаются технологические свойства шихты за счет гранулирования исходных порошков.

Проведены исследования процесса получения пористых гранул методом импульсного гранулирования порошковой шихты из смеси наноструктурированных, средних и крупных промышленных порошков. Технология гранулирования включает в себя подготовку исходной порошковой импульсное прессование, смеси. спекание, размол И гомогенизирующую обработку полученного порошкового материала. Проведены исследования и разработаны режимы спекания и размола прессовок после импульсного прессования порошковой шихты с добавками порошков оксидов. В качестве исходных материалов для проведения исследований выбраны промышленные и наноструктурированные порошки сложных окислов цинка ZnO и полученный золь-гель методом порошок оксида алюминия Al₂O₃.

Смесь наноструктурированных и промышленных порошков оксида цинка подвергались импульсному прессованию до относительной плотности 78-80% при высоте заряда БВВ 35 мм и разных толщинах пластины пуансона. Для прессования использовано основания И аммиачно-селитренное взрывчатое вещество (ВВ) аммонит № 6ЖВ со скоростью детонации порядка 4000 м/с.

Прессовки, полученные при высоте заряда BB более 35 мм, имели сетку расслойных и поперечных трещин ввиду высокой твердости компонента и низкой плотности исходных порошков после утряски.

После импульсного прессования проводили спекание прессовок в вакуумной электропечи при температуре 950 °С (при данной температуре полностью завершаются процессы дегазации порошков). При температуре спекания более 950 °С формируются плотные твердые спеки, что затрудняет процесс размола прессовок. При температуре спекания менее 900 °С прочность спеков недостаточна.

После спекания прессовок производился их размол (диспергирование), просеивание на ситах. После этого определяли плотность порошковых гранул по стандартной методике.

Диспергирование производилось в устройстве ударного действия собственного изготовления.

Гранулы, полученные дроблением прессовок из порошка на основе оксида цинка, имеют осколочную форму частиц с многочисленными острыми гранями и выступами, что препятствует достижению модельной укладки частиц. Поэтому после дробления прессовок проводили гомогенизирующую обработку, в процессе которой возможно дополнительное измельчение крупных частиц, удаление острых граней, округление частиц порошка. На рис. 1, 2 приведены установленные зависимости плотности после утряски порошков и структуры материала после ударно-волнового нагружения.



Рис. 1. Зависимость плотности после утряски порошков на основе оксида цинка от времени гомогенизирующей обработки



Рис. 2. Поверхность излома прессовки из порошка на основе оксида цинка, легированного оксидом алюминия, после импульсной обработки

В процессе гомогенизации происходит удаление микровыступов с поверхности частиц порошка, что повышает насыпную плотность и текучесть порошка. Увеличение длительности гомогенизации приводит к излишнему измельчению частиц порошка, что сопровождается снижением плотности после утряски.

На рис. 2 приведена фотография поверхности излома прессовки из порошка на основе оксида цинка, легированного оксидом алюминия, после импульсной обработки.

При импульсной обработке (импульсном прессовании порошка при невысоких импульсных давлениях) и последующем размоле порошка происходит формирование пористых гранул, наблюдается сглаживание острых выступов, ломаются сформированные межчастичные связи, образуются новые. Причем при увеличении импульсных давлений качество прессовок улучшается за счет увеличения прочности и качества межчастичных связей.

Выводы. В ходе исследований реализована идея использования ударно-волнового нагружения для изготовления и стабилизации свойств материалов на основе наноструктурированных оксидных полупроводниковых порошков.

Литература

1. Ударно-волновое компактирование порошков / Л. В. Судник, А. Р. Лученок, Ю. И. Козырева [и др.] // Весці НАН Беларусі, серыя фізіка-тэхнічныя навукі. – Минск : Беларуская навука. – 2018. – Т. 63, № 1. – С. 20–26.

2. Импульсное компактирование порошковых композиций металл-ультрадисперсный алмаз / Л. В. Судник, А. Р. Лученок, Г. В. Смирнов [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология // 11-я Междунар. конф. CFPMST 2018 (29.05–01.06.2018). – Троицк. – С. 289–291.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ КОМПЛЕСООБРАЗОВАНИИ С ПОЛИПЕПТИДАМИ

Д. С. Тарасов^{1, 2}, М. П. Самцов¹, Ю. И. Ощепкова³, А. П. Луговский ¹

 ¹ Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных и физических проблем им. А. Н. Севченко» БГУ, г. Минск
²Белорусский государственный университет, г. Минск
³Институт биоорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Использование метода фотодинамической терапии (ФДТ) в последние годы выявило высокую эффективность заживления гнойных ран. При ФДТ оказывается воздействие на все фазы раневого процесса. Такая терапия обладает антимикробным и противовоспалительным действием, корректирует метаболические и иммунологические изменения в тканях, ускоряет эпителизацию. Перспективными в качестве фотосенсибилизаторов для антимикробной ФДТ эрозивноязвенных поражений представляются индотрикарбоцианиновые красители, которые активируются световым излучением в окне прозрачности биологических тканей.

В процессе заживления и регенерации тканей наиболее активно участвуют биологически активные вещества пептидной природы, относящиеся к классу липид-переносящих белков. Это происходит за счет взаимодействия с бислойными липидными мембранами при наличии в составе таких фосфолипидов, как диацилглицерол, фосфатидилхолин, фосфатидилсерин, осфатидилэтаноламин, фосфатидилинозитол. В данной работе проведена разработка условий образования комплекса фотосенсибилизатора на основе индотрикарбоцианинового красителя [1] и липид-переносящим белком Ns-LTP1 [2], изучены его спектральнолюминесцентные свойства.

Осуществлен синтез комплекса индотрикарбоцианинового красителя с липид-переносящим белком Ns-LTP1. В основе методики получения комплекса – использование красителя в форме активированного эфира (рис. 1), что позволяет осуществить его связывание с аминогруппой белка. Синтез осуществлялся в двухфазной системе белка путем размещения белка в натрий-калиевом фосфатном буфере с рН 7.4 и активированного эфира красителя в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ). Получение комплекса подтверждено на основе анализа фотофизических свойств красителя в фосфатно-солевом буфере, 1,2-дихлорэтане и в комплексе с белком в растворе в натрий-калиевом фосфатном буфере, а также на основании данных экстракции 1,2-дихлорэтаном.



Рис. 1. Структура исходного красителя (ПК1) и его активированного эфира (ПК2)

Определены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики исходного красителя ПК1 и его активированного эфира ПК2 в ФСБ, а также красителя в комплексе с белком Ns-LTP1 в ФСБ (табл. 1).

Таблица 1

Образец		λ_{abs}^{\max} , HM	$\Delta\lambda_{abs},$ нм	$\lambda_f^{ ext{max}}$ нм	$\Delta \lambda_f,$ hm	т, нс	P, %	
ФСБ	ПК1	745	56	772	49	0,3±0,1	27±2	
	ПК2	745	56	772	49	0,3±0,1	27±2	
	ПК2–Ns-LTP1	745	61	772	49	0,5±0,1	31±2	
СХД	ПК1	763	66	789	55	0,8±0,1	8±1	
	ПК2	763	66	789	55	0,8±0,1	8±1	

Фотофизические свойства красителей и комплекса красителя с белком Ns-LTP1 в ФСБ и ДХЭ ($C_{\text{кр}} \sim 10^{-6}$ M)

Примечание. Длительность затухания и степень поляризации флуоресценции определялись при 18 °С

В разбавленных растворах в ФСБ (~10⁻⁶ M) красители ПК1 и ПК2 характеризуются практически идентичными спектрально-люминесцентными и фотофизическими характеристиками (рис. 2, табл. 1). Наблюдается совпадение формы спектров поглощения и флуоресценции, длительности затухания и поляризации флуоресценции. При концентрациях ~10⁻⁶ М длинноволновая полоса поглощения имеет типичную форму для трикарбоцианиновых красителей. Спектр флуоресценции красителей не зависит 0T длины волны регистрации. Максимум спектра флуоресценции располагается на длине волны 772 нм. Кинетика затухания наилучшим флуоресценции образом аппроксимируется одной экспонентой с длительностью затухания 0.3 ± 0.1 нс. Степень поляризации флуоресценции 27 ± 2%. Такое достаточно большое значение коррелирует с коротким временем затухания флуоресценции. Спектр возбуждения флуоресценции красителей при концентрациях $\sim 10^{-6}$ М не зависит от длины волны регистрации и совпадает по форме со спектром поглощения. Это позволяет утверждать, что при таких концентрациях в ФСБ молекулы красителей ПК1 и ПК2 находятся преимущественно в форме мономеров. С ростом концентрации красителя наблюдается уширение длинноволновой полосы поглощения, рост поглощения на ее коротковолновом краю. Такое поведение характерно для трикарбоцианиновых красителей в водных средах и обусловлено агрегацией.



Рис. 2. Нормированные спектры поглощения – 1, флуоресценции при возбуждении на $\lambda = 690$ нм – 2, возбуждения флуоресценции при регистрации на $\lambda = 790$ нм – 3 комплекса ПК1/ПК2 (1·10⁻⁶ М) в ФСБ (*a*). Нормированные спектры поглощения – 1, флуоресценции при возбуждении на $\lambda = 700$ нм – 2, возбуждения флуоресценции при регистрации на $\lambda = 850$ нм – 3 комплекса ПК2 с белком Ns-LTP1 в ФСБ (~10⁻⁶ М) (δ)

Совпадение спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик красителей ПК1 и ПК2 установлено также и в ДХЭ (табл. 1). При концентрации красителя ~10⁻⁶ М максимум спектра поглощения располагается на длине волны 763 нм, спектра флуоресценции – 789 нм. Спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения. Кинетика затухания флуоресценции хорошо аппроксимируется одной экспонентой, длительность затухания составила 0,8 нс. Степень поляризации постоянна в пределах полосы испускания и составляет 8%. Существенное отличие спектрально-люминесцентных характеристик красителей в ФСБ и ДХЭ позволяет контролировать локализацию его молекул в процессе синтеза. ДХЭ является малополярным растворителем, таким образом при переходе в малополярное окружение молекулы исследованных красителей происходит батохромный сдвиг поглощения и флуоресценции.

Фотофизические характеристики красителя в комплексе с липид-переносящим белком Ns-LTP1 достаточно близки к таковым для несвязанного красителя в ФСБ, вместе с тем имеется ряд существенных отличий (рис. 2, табл. 1). Максимум поглощения совпадает с максимумом поглощения свободного красителя. При этом основная полоса поглощения красителя уширена по сравнению со свободным красителем. Полуширина составляет 61 нм (56 нм для свободного красителя). При этом ее форма практически постоянна при разбавлении в диапазоне концентраций ~10⁻⁷-10⁻⁵ М. Спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения, максифлуоресценции располагается на длине MVM волны 772 нм. Кинетика затухания флуоресценции хорошо аппроксимируется одной экспонентой, длительность затухания составила 0,5 нс (0,3 нс для свободного красителя). Несмотря на рост длительности затухания наблюдается увеличение степени поляризации до 31% (27% для свободного красителя), что может быть снижением влияния вращательной деполяризации вследствие увеличения объема молекулы в результате комплексобразования с белком Ns-LTP1 (9602 Да). Данное обстоятельство подтверждает синтез комплексов по представленной выше схеме.

Спектр возбуждения флуоресценции не зависит от длины волны регистрации. Его форма не повторяет спектр поглощения красителя в комплексе с белком, но в значительной степени совпадает по форме со спектром поглощения несвязанного красителя в ФСБ. Максимум спектра возбуждения флуоресценции располагается вблизи 745 нм, полуширина составляет 53 нм. По всей видимости уширение спектра поглощения красителя обусловлено агрегацией его молекул, иными словами краситель связывается с белком Ns-LTP1 не только в мономерном, но и агрегированном состоянии.

Важно отметить, что близость максимумов полос поглощения и флуоресценции несвязанного красителя в ФСБ и в комплексе с белком Ns-LTP1 указывает на то, что его молекулы при связывании остаются в значительной степени локализованными в водном окружении.

Литература

1. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics / A. A. Lugovski [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. -2016. - Vol. 316. - P. 31-36.

2. Влияние биологически активных веществ пептидной природы на течение экспериментального язвенного колита / Д. А. Аманликова, Ю. И. Ощепкова // Химико-фармацевтический журнал. – 2021. – Т. 55, № 7. – С. 25–29.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТА ГРАФЕНОВЫЙ АЭРОГЕЛЬ/НИКЕЛЬ

И. И. Тувалев, Р. Т. Мурзаев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, imsp@imsp.ru

Композитные материалы, благодаря своей универсальности и высокому потенциалу применения, находят широкое применение в авиационной, автомобильной, электронной промышленности и других отраслях [1]. Особый интерес вызывают композиты с использованием углеродных наноструктур, таких как графен, в качестве наполнителя. Графен обладает исключительными механическими характеристиками, высокой теплопроводностью и электропроводностью, что делает его хорошим кандидатом для улучшения свойств композитов. В ряде исследований графен используется для усиления металлических матриц, приводя к значительному свойств материала [2-5], но в большинстве улучшению других исследованиях графен используется В качестве наполнителя, а матрица остается металлической. В 2016 г. был экспериментально получен графеновый аэрогель, или углеродная сотовая структура (УСС) представляющая собой трёхмерную пористую конструкцию из графеновых нанолент, соединенных в гексагональную периодическую форму [6]. Авторы предположили, что такая структура обладает высоким потенциалом для применения в качестве матрицы в композитных материалах.

Экспериментальное исследование композитов с УСС в

качестве матрицы и металлическими наполнителями на сегодняшний день затруднено из-за сложности синтеза и контроля морфологии таких структур. Однако методы молекулярно-динамического моделирования позволяют эффективно изучать предполагаемые композиты на атомарном уровне, прогнозируя их механические свойства и поведение под нагрузкой.

В данной работе для исследования механических свойств композита на основе УСС с включениями никеля был использован метод молекулярно-динамического моделирования с использованием программного пакета LAMMPS. Выбор никеля в качестве наполнителя обусловлен его широким применением в промышленности, высокой прочностью и отличной проводимостью.

Были созданы атомарные модели композитных материалов с УСС в качестве матрицы и никелем в качестве наполнителя. Композиты имеют различный размер плеча *l* (рис. 1.). УСС – от 12 Å до 59 Å.



Рис. 1. Исходная структура композита

Это соответствовало изменению концентрации углерода в системе с 36 до 8%. Такое варьирование размеров позволило исследовать влияние морфологии УСС на механические свойства композита и установить зависимость между размером пористой структуры и прочностью. В рамках данной работы были выделены два направления суперсимметрии, «кресло» и «зиг-заг» (рис. 1).

Для описания межатомных взаимодействий в системе использовались эмпирические потенциалы: AIREBO [7] – для моделирования взаимодействий между атомами углерода в УСС; потенциал Морзе [8] – для описания взаимодействий между атомами углерода и никеля; потенциал ЕАМ [9] – для взаимодействий между атомами углерода и никеля. Моделирование проводилось при температуре 0,05 К. Применен ансамбль NVE. В системе были заданы периодические граничные условия по всем направлениям.

Перед деформацией проводилась глубокая структурная релаксация, в процессе которой композит показал себя весьма стабильным. При этом следует отметить, что никель вблизи графена менял кристаллическую решетку, подстраиваясь под атомы углерода.

Для оценки механических свойств композитов проводились расчеты деформационного поведения при растяжении вдоль направления «кресло» и «зиг-заг» сотовой структуры. Деформация проводилась с постоянной скоростью.

В ходе проведенных молекулярно-динамических расчетов была исследована зависимость предела прочности при растяжении (σ_{UTS}) композитного материала от размера стенки гексагона *l* в матрице УСС. Рассматривались два направления растяжения, вдоль направления "кресло" и вдоль направления "зиг-заг" (рис. 2, *a*).

Полученные результаты показывают, что максимальные значения предела прочности композит демонстрирует при минимальном размере плеча *l*. Увеличение размера



0.60 - 0.55 - 0.50 - 0.45 - 10

20

Рис. 2. Зависимость предела прочности σ_{UTS} от размера плеча l(a) и зависимость деформации разрыва ε_F от размера плеча $l(\delta)$

б

l, Å

30

40

50

60

плеча *l* композитного материала приводит к значительному снижению предела прочности при растяжении.

Максимальное различие в пределе прочности между двумя направлениями деформации при одинаковых значениях *l* достигает около 10%. Это указывает на то, что направление растяжения оказывает некоторое влияние на механические свойства композита, однако не является доминирующим фактором.

На рис. 2, δ представлена зависимость деформации разрыва ε_F от размера стенки гексагональной структуры l для двух направлений растяжения, «кресло» и «зиг-заг».

При растяжении вдоль направления «кресло» наблюдается увеличение пластичности композита при увеличении размера плеча при малых значениях l. Однако после достижения критического размера плеча l = 28 Å кривая разворачивается и наблюдается снижение деформации разрыва. Это связано с тем, что по мере увеличения размера гексагональных ячеек никель начинает отслаиваться от углеродных стенок вдоль аморфной зоны на межфазной границе. В результате образуются поры, объем которых увеличивается с ростом l.

Деформационное поведение структуры при растяжении вдоль направления «зиг-заг» показывает более низкие значения деформации разрыва по сравнению с направлением «кресло». Это обусловлено гексагональной морфологией композита и особенностями атомного расположения в данном направлении. При растяжении вдоль направления «зигкомпозит облалает меньшим заг» потенциалом для перестройки структуры, что ограничивает его пластичность. Тем не менее, процесс порообразования в этом случае начинается значительно позже, когда размер плеча достигает *l* = 47 Å, что объясняет резкое падение пластичности на больших значениях *l*.

Работа авторов поддержана грантом Российского научного фонда № 20-72-10112-П.

Литература

1. Mangalgiri P. D. Composite materials for aerospace applications // Bulletin of Materials Science. – 1999. – Vol. 22. – P. 657–664.

2. Study on nanoporous graphene-based hybrid architecture for surface bonding / X. Song [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12. – No 14. – P. 2483.

3. Stress-strain behaviour of graphene reinforced aluminum nanocomposite under compressive loading using molecular dynamics / A. K. Srivastava [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 44. – P. 4521–4525.

4. From Ni (OH) 2/Graphene composite to Ni@ Graphene core-shell: A self-catalyzed epitaxial growth and enhanced activity for nitrophenol reduction / J. Wu [et al.] // Carbon. – 2017. – Vol. 117. – P. 192–200.

5. Multi-layer graphene reinforced aluminum-manufacturing of high strength composite by friction stir alloying / S. Dixit [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2018. – Vol. 136. – P. 63–71.

6. Krainyukova N. V., Zubarev E. N. Carbon honeycomb high capacity storage for gaseous and liquid species // Physical review letters. -2016. - Vol. 116. - No 5. - P. 055501.

7. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // The Journal of chemical physics. – 2000. – Vol. 112. – No 14. – P. 472–6486.

8. Katin K. P., Prudkovskiy V. S., Maslov M. M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // Micro & Nano Letters. – 2018. – Vol. 13. – No 2. – P. 160–164.

9. Development of interatomic potentials appropriate for simulation of liquid and glass properties of NiZr2 alloy / M. I. Mendelev [et al.] // Philosophical Magazine. – 2012. – Vol. 2. – No 35. – P. 4454–4469.

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА ОСНОВЕ БИОГЕННОГО МАТЕРИАЛА

Т. М. Ульянова¹, В. Л. Евтухов², Л. В. Овсеенко¹

¹ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, ulya@igic.bas-net.by ²Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск

Фосфаты кальция широко распространены в земной коре в виде минералов: фосфоритов, нефелина, гидроапатита, фтор- или хлорапатита. Вместе с тем фосфаты кальция являются неорганическими составляющими животного и растительного мира. В связи с чем, они используются наравне с металлическими, полимерными и керамическими материалами в качестве костезамещающих имплантатов [1]. Структура и состав костей человека и животных отличается большой сложностью и непостоянством. Основным неорганическим веществом кости является гидроксиапатит с общей формулой Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, который по своей природе способен на реакции замещения основных групп OH^{-1} и PO_4^{-3-} на карбонатные, хлор-, фтор-ионы, а также на частичное замещение кальция на магний, стронций, натрий, калий [2]. Архитектоника костей имеет сложное строение и состоит из кортикальной (плотной и трабекулярной) высокопористой костной ткани с множеством пор, каналов и перемычек. Вся эта система тесно связана с коллагеновыми волокнами, сухожилиями и мышечной тканью [3]. Поэтому создание искусственного аналога природной кости представляет сложную задачу.

Наша задача – на основе исходного биологического сырья получить кальцийфосфатный материал, близкий по составу и структуре костному матриксу, отвечающий современным требованиям восстановительной ортопедии и стоматологии, а также изучение его фазового и химического состава, микроструктуры и физико-механических свойств.

Материалы и методы. Исходным материалом служили берцовые кости и головки коленного сустава крупного рогатого скота, которые сочетали в себе кортикальную кость (трубчатую) и высокопористую часть кости коленного сустава, что позволяло в дальнейшем изготавливать фрагменты необходимой формы и размера. Исходный материал проходил механическую очистку от всех органических остатков. Жировые и коллагеновые части костного материала удаляли кипячением с поверхностно-активными веществами, заготовки тщательно отмывали в дистиллированной воде. После сушки полуфабрикат подвергался термообработке по специальному режиму и шлифовке. В дальнейшем керамические заготовки распиливали на фрагменты заданной формы и размера или измельчали в шаровой мельнице, а гранулы рассевали по фракциям на стандартизированном оборудовании.

Исследование твердофазных превращений очищенного биологического материала при нагревании проводили с помощью термографа (синхронный термический анализатор STA-409 PC/PG фирмы NETZSCH) в диапазоне температур 20–1000 °С. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре Advance-8, запись рентгенограмм проводилась в интервале углов 20 от 5 до 110 град, использовалось излучение CuK_{α} ($\lambda = 1,54$ Å). Микроструктуру поверхности кальцийфосфатной керамики до и после медико-биологических экспериментов изучали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа JSM-35 (JEOL) с увеличением 500–20000 крат. ИК спектры диффузного отражения образцов регистрировали с использованием ИК-Фурье-спектрометра. Физико-механические свойства кальцийфосфатной керамики определяли по стандартным методикам, а удельную поверхность гранул – по методу ВЕТ на адсорбционной вакуумной установке ASAP-2000.

Аналитическое определение содержания основных компонентов и примесей в образцах кальцийфосфатного материала выполняли методом атомно-эмиссионной спектрометрии на спектрометре «Плазма-100» с компьютерной обработкой полученных результатов. Точность определения составляла 0,5–0,7 %, а чувствительность –1·10⁻⁷ г/кг.

Результаты и обсуждение. Первоначальная химическая и последующая механическая обработка исходного сырья выполнялась в мягком режиме. Концентрация водных растворов очищающих реагентов не превышала 10–15%, а температура – 90–100 °С. В результате фазовый и химический состав очищенного от коллагена и других органических веществ материала, а также его структурные характеристики были подобны нативной кости человека (рис. 1).



Рис. 1. Микроструктура нативной кости (*a*) и кости животного после первичной химико-механической обработки (*б*)

Изотермические отжиги очищенного кальцийфосфатного материала при заданных температурах выполняли в диапазоне температур 350–1400 °C с интервалом 100 °C в электропечи СНОЛ с программным управлением. В области температур 130–140 °С происходило обезвоживание материала, а при 390 °С окислялись до углерода и летучих продуктов остатки коллагена и органики.

Рентгенофазовый анализ термообработанных образцов отмытого исходного материала показал, что начало формирования гидроксиапатита происходит уже при 400–500 °C, но его кристаллизация требует повышения температуры до 600 °C. Следует отметить, что образовавшийся гидроксиапатит (ГАП) сохраняет свою структуру до 1300–1350 °C. При повышении температуры нагревания до 1400 °C происходит его частичная дегидратация, удаляется химически связанная вода и формируется обезвоженная фаза трикальцийфосфата (рис. 2).

Трансформации ГАП также хорошо просматриваются на ИК спектрах термообработанных образцов (рис. 3). В ИК спектре отмытого биологического материала и термообработанных образцов присутствуют полосы, характерные для ГАП: это моды валентных колебаний группы PO_4 (1090, 1053 и 962 см⁻¹) и деформационных колебаний этой же группы в области частот (603, 570 и 472 см⁻¹).

На спектре образцов, отожженных при 400–1100 °С, наблюдаются также полосы валентных колебаний карбонатных групп CO₃ (1450, 1419 см⁻¹) и деформационных колебаний (873 см⁻¹), что свидетельствует о наличии карбоната кальция в исходном и термообработанном материале. Ряд ученых предполагает, что карбонатный анион изоморфно замещает PO₄ группу [4]. Его содержание невелико, обычно \approx 1,5%, что характерно для гдроксиапатита биогенного про-исхождения.

Группы ОН из химически связанной и адсорбированной воды характеризуются в спектрах полосами валентных колебаний в области 3500–2900 см⁻¹: широкая полоса с частотой 3443 см⁻¹ связана с валентными колебаниями адсорбированной воды, v(OH) с частотой 3657 см⁻¹ характерна для симметричных валентных колебаний воды, тогда как полоса поглощения при 3756 см⁻¹ связана с ее антисимметричными валентными колебаниями. Деформационные колебания



Рис. 2. Дифрактограммы отмытого кальцийфосфатного материала, отожженного при температуре: 500 °C – 1; 600 - 2; 900 - 3; 1400 - 4



Рис. 3. ИК спектры кальцийфосфатного материала, отожженного при температуре: 300 °C – 1; 600 – 2; 700 – 3; 1100 – 4; 1200 – 5 и 1300 – 6

группы Н–О–Н регистрируются при частоте 1630 см⁻¹. Полоса поглощения с частотой 632 см⁻¹ характеризует либрационные колебания группы О–Н и присутствует в спектрах образцов с температурой отжига 700–1200 °С. Таким образом, сформированный после термообработки кльцийфосфатный материал представляет собой частично замещенный карбонатогидроксиапатит. Его структура и свойства зависят в значительной степени от температуры термообработки и наличия гидратных и карбонатных групп. Хлор- и фторзамещающих групп не было обнаружено.

Спектральный анализ полученных образцов установил наличие микропримесей щелочных и щелочно-земельных элементов, но тяжелые металлы (Fe, Pb, Sn, Sb, V, Mo) и опасные для здоровья элементы (Ba, As, Hg, Cd) отсутствовали.

Свойства полученного керамического материала зависят от архитектоники исходной матрицы и технологии его получения. Следует отметить, что частицы гранул и перемычки в пористых образцах состоят из наночастиц 50–70 нм округлой формы. Это многоуровневое строение позволяет взаимодействовать неорганическим компонентам костной ткани с белками и органическими аминокислотами мягких тканей.

Из трабекулярной высокопористой кости были получены, как блочный высокопористый материал, так и гранулы различных размеров от 0,1–0,2 до 0,5–0,8 мм. Их насыпная плотность изменялась от 0,8 до 1,2 г/см³, средний размер пор составлял 100–550 мкм, а общая пористость гранул была в пределах 50–65%, что важно для проницаемости физиологического раствора и потока крови при образовании для обменных реакций. Из кортикальной кости были приготовлены пластинки и блоки заданной конфигурации согласно требованиям медицинского эксперимента. Пористость материала в зависимости от требований и условий получения изменялась от 40 до 55%, плотность – от 0,8 до 1,6 г/см³, а прочность при сжатии составляла не менее 3500 кПа.

Медико-биологический эксперимент проводился на крысах. Было важно установить не только контактность и совместимость материала, но и его взаимодействие с живой тканью, способность к медленному растворению в организме животного и влияние на реконструкцию собственной костной ткани. Работы выполнялись совместно с сотрудниками кафедры челюстно-лицевой хирургии БГМУ. В левой и правой бедренной кости крысы создавался искусственный дефект. С одной стороны в рану вводился имплантат из полученного материала, а в другой – контрольной – ранее создавали кровяной сгусток. Восстановление кости подопытного животного отслеживали с помощью специальной медицинской аппаратуры. Результат проведенного в течение 2-х месяцев эксперимента представлен на двух фотографиях (рис. 4).

Под кровяным сгустком образование костной мозоли после травмы проходило в течение 6 месяцев, тогда как полная регенерация костной ткани в месте дефекта с введенным материалом активно протекала в течение 3-х месяцев.



1 2 Рис. 4. Регенерация костной ткани крысы в месте дефекта под кровяным сгустком (*1*) и после имплантации кальцийфосфатного материала после 2-х месяцев (2)
Проведенные эксперименты на токсичность и совместимость керамического материала с живыми тканями показали, что материал нетоксичен, толерантен и способствует процессу регенерации костных тканей живого организма.

Литература

1. Concept, design and fabrication of smart orthopedic implants / F. Burny, M. Donkerwolcke, F. Moulart [et al.] // Med. Eng Phys. – 2000. – Vol. 22(7). – P. 469–479.

2. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. : Наука, 2005. – 204 с.

3. Ledet E. H., Liddle B., Kradinova K., Harper S. // Innovation and Entrepreneurship in Health. – 2018. – No 5. – P. 41–51.

4. Чайкина М. В., Никольская Ю. П., Таранцова М. И. Влияние физико-химических условий образования на состав и структуру фосфатов кальция // Исследование фосфатов кальция физическими методами : докл. семинара. – Новосибирск : Наука. – 1979. – С. 5–14.

СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ТІАІ–ТІВ₂, СПЕЧЕННЫХ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В. С. Урбанович¹, С. В. Леончик¹, В. Matović², V. Maksimović², I. Cvijović-Alagić², Т. Д. Маликина¹, E. H. Шлома¹, Е. О. Лавыш¹, В. С. Нисс³, C. В. Григорьев³

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск ²Center of Excellence «CEXTREME LAB», Vinča Institute of Nuclear Sciences – National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Belgrade, Serbia ³НТП БНТУ «Политехник», г. Минск, Беларусь

На основе TiAl и TiB₂ разработан высокотвердый композит, обладающий твердостью 22,4 ГПа и модулем Юнга 308 ГПа.

Современное промышленное производство требует инновационных материалов с улучшенными характеристиками и высокой устойчивостью к долговременным повреждениям и отказам в суровых условиях эксплуатации. Интерметаллические композиты системы Ti-Al-B могут обеспечить решение проблем, поскольку эти материалы характеризуются улучшенными свойствами в суровых средах, обусловленными высокотемпературными свойствами алюминидов титана и улучшенными механическими и трибологическими характеристиками керамики.

Интерметаллический сплав TiAl, как новый легкий высокотемпературный конструкционный материал, нашел применение в аэрокосмической и авиационной промышленности из-за его низкой плотности, высокой механической прочности и модуля упругости при повышенных температурах [1-3]. Фаза TiB₂, благодаря своей превосходной высокотемпературной твердости, хорошей термодинамической совместимости и химической стабильности со сплавом TiAl, является перспективным армирующим материалом для сплава TiAl [2]. Спекание под высоким давлением является одним из эффективных методов получения плотной наноструктурированной керамики на основе тугоплавких и интерметаллических соединений, поскольку позволяет без использования активирующих добавок получать материалы с новыми улучшенными свойствами [4, 5].

Целью работы являлось исследование возможности получения наноструктурированной керамики на основе интерметаллида титана, изучение ее микроструктуры и свойств.

В качестве исходных служили порошок TiAl с частицами в виде чешуек толщиной 40-130 нм и порошковая смесь TiAl+TiB₂, с монокристаллическими частицами диборида титана размером до 30 мкм, имеющими нанослоистую структуру с толщиной слоев около 30 нм.

В работе представлены результаты исследования спекаемости порошка TiAl и композита TiAl+TiB₂ при давлении 4 ГПа и температурах 1000–1400 °С. Фазовый состав и микроструктура композита исследованы с использованием рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и метода дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Для оценки механических свойств композитов использовали наноиндентирование.

Установлен монотонный характер зависимости плотности TiAl и композита TiAl+TiB₂ от температуры спекания с максимальными значениями соответственно 3,88 и 4,17 г/см³ при температуре 1400 °С. Установлено, что процесс спекания

композита сопровождается взаимодействием компонентов исходной шихты с образованием α-Ti, β-Ti фаз, TiAl₃.

Микроструктура композита после травления поверхности шлифов серной кислотой показана на рис. 1 и 2.



Рис. 1. Микроструктура образца композита TiAl+TiB₂, спеченного при давлении 4 ГПа и температуре 1400 °C (*a*), состоящая из монокристаллических включений TiB₂ – **A** (δ , ϵ) и наноструктурированной матричной фазы **B** на основе TiAl₃ (*z*)

Как следует из рис. 1 композит имеет гетерогенную структуру, состоящую из хаотически расположенных крупных монокристаллических темных включений **A** диборида титана размерами до 50 мкм в светлой матричной фазе **B** на основе алюминида титана. Данные по дифракции обратноотраженных электронов (рис. 2) свидетельствуют о монокристалличности включений TiB_2 и их различной кристаллографической ориентации относительно плоскости шлифа. Они имеют бугристый рельеф с размерами около 250 нм

(рис. 1, δ , ϵ). Матричная фаза имеет нанодисперсную гетерогенную ячеистую структуру с размером ячеек около 50 нм (рис. 1, ϵ), в составе которой, по данным рентгенофазового анализа, кроме TiAl, присутствуют α -Ti, β -Ti фазы, TiAl₃.



Рис. 2. EBSD-анализ образца 22CPБ-1 (TiAl+TiB₂), спеченного при давлении 4 ГПа и температуре 1400 °C

Результаты измерения твердости H и модуля Юнга E спеченных образцов, полученные с использованием наноиндентирования в автоматическом режиме, представлены в табл. 1. Они свидетельствуют о значительно более высоких механических свойствах у композита TiAl+TiB₂, чем у однофазного образца TiAl. Однако статистическая погрешность измерений оказалась очень высокой, что обусловлено неоднородностью структуры композита. Крупные монокристаллы диборида титана дают высокие значения твердости композитов, а более низкие значения твердости – у матричного материала.

Таблица 1

Образец	<i>Н</i> , ГПа*	<i>Е</i> , ГПа*	ρ , г/см ³
TiAl	10,1±1.7	184±36,4	3,88
TiAl+TiB ₂	22,4±15.6	308±22,4	4,17
TiAl **	10,1±0,3	210±4,0	-
TiB ₂ **	34,8±0,6	414±4,1	-

Характеристики образцов, спеченных при давлении 4 ГПа и температуре 1400 °С

*Измерения проведены в Государственном университете г. Нови-Сад, Сербия. **Результаты пересчитаны с учетом отдельных фаз TiAl и TiB₂

Поэтому для более точной оценки полученных значений для композита $TiAl+TiB_2$ и образца TiAl без добавки диборида титана нами был сделан пересчет базы данных из 100 измерений, полученных в автоматическом режиме суммарной твердости обоих фаз на отдельные составляющие. При этом было сделано допущение, что композит $TiAl+TiB_2$ условно является двухфазным, как это видно на рис. 1, *а*. В табл. 1 эти фазы выделены жирным шрифтом.

Как следует из полученных данных твердость фазы на основе TiAl в композите TiAl+TiB₂ (10,1±0,3 ГПа) с высокой точностью совпадает с твердостью образца TiAl (табл.1). Это свидетельствует о корректности сделанного пересчета указанных значений в композите для этой фазы и достоверности полученных данных. Полученное значение нанотвердости матричной фазы композита коррелирует с величиной ее микротвердости по Виккерсу – $8,4\pm0,16$ ГПа при нагрузке 300 гр, измеренной на приборе MHT-240 LECO (США).

Более высокое пересчитанное значение модуля Юнга этой фазы (210 \pm 4,0 ГПа) в композите TiAl+TiB₂, чем в образце TiAl (184 ГПа), можно объяснить дополнительной

деформацией за счет наличия более твердой фазы TiB_2 и появлением новых фаз в результате спекания. Характерным является небольшая величина погрешности пересчитанных значений твердости H и модуля Юнга E для обоих фаз в композите $TiAl+TiB_2$. Анализ полученных результатов свидетельствует о более высоких значениях механических свойств композита $TiAl+TiB_2$ по сравнению с TiAl.

Таким образом, спеканием под высоким давлением получен новый высокоплотный матричный нанокомпозит TiAl+TiB₂ плотностью 4,2 г/см³, обладающий гетерогенной ячеистой микроструктурой матрицы на основе γ -TiAl, TiAl₃, α -Ti, β -Ti и размером зерна около 50 нм, нанотвердостью 10,1±0,3 ГПа, модулем Юнга 210 ГПа и включениями высокотвердой структурированной монокристалической фазы TiB₂ твердостью до 34,8 ±0,6 ГПа и модулем Юнга до 414±4,1 ГПа. Спеченные образцы композита обладают более низкой пористостью 0,7% и более высокими физикомеханическими свойствами, чем образцы TiAl, спеченные без добавки TiB₂. При этом твердость увеличивается в два раза (до 22,4 ГПа), а модуль Юнга – в 1,7 раз (до 308 ГПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкомитета по науке и технологиям Республики Беларусь (проект T22CPБГ-004) и Министерства науки, технологического развития и инноваций Республики Сербия в рамках двухсторонней программы научно-технического сотрудничества Сербии и Беларуси.

Литература

1. Ночовная Н. А. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / Н. А. Ночовная, О. А. Базылева, Д. Е. Каблов, П. В. Панин; под ред. Н. Е. Каблова. – М.: ВИАМ, 2018. – 308 с.

2. Wang, L. High Temperature Wear Behaviors of TiAl– TiB₂ Composites / L. Wang, J. Cheng, S. Zhu [et al.] // Tribology Letters. – 2017. – Vol. 65. – Article 144.

3. Han J. Effect of TiB_2 addition on Microstructure and Fluidity of Cast TiAl Alloy / J. Han, Z. Liu, Y. Jia, [et al.] // Vacuum. -2020 - Vol. 174 - Article 109210.

4. Maksimović V. Characterization of the high-pressure sintered TiAl-TiB₂ composites / V. Maksimović, V. Urbanovich, J. Maletaškić, V. Pavkov, I. Cvijović-Alagić // Program and Book of Abstracts of the 2^{nd} IMEC2024: 2^{nd} International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, 20–22 March 2024, Belgrade, Serbia. – P. 51.

5. Matovic B. Densification of boron carbide under high pressure / B. Matovic, V. Urbanovich, V. Girman, M. Lisnichuk, D. Nikolic, J. Erčić, I. Cvijović-Alagić // Materials Letters. – 2022. – Vol. 314. – No 4. – Article 131877.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ **3D**-БИОПРИНТИНГА

С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова, Н. А. Гавриленко, Е. В. Батырев

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

Рассматриваются особенности создания биосовместимых имплантатов и тканеинженерных каркасов на основе полилактида (PLA) с наноразмерными аддитивами.

Трехмерная печать (3D-биопринтинг) имплантатов с использованием биосовместимых материалов на основе PLA может быть применена при создании пористых трехмерных скаффолдов (матриксов, клеточных каркасов) для замещения дефектов тканей человека в регенеративной хирургии [1]. Биодеградируемые трехмерные конструкции обеспечивают заместительные механические и транспортные функции, включая доставку лекарственных препаратов с последующим замещением скаффолда собственными тканями организма.

Для проведения экспериментов использовался PLA CAS No:33135-50-1 компании eSunMed (КНР) с добавками из гидроксиапатита (НАр), фосфата кальция (CaP) и наноразмерного (<25 nm) диоксида титана (Merck, CAS 1317-70-0), (рис. 1). По данным электронной микроскопии (SEM, Supra55, Carl Zeiss) наночастицы были однородно диспергированы в матрице PLA.

Для 3D-печати (биопринтинга) образцов использовался специализированный 3D FDM (Fused Deposition Modeling)



а



Рис. 1. СЭМ изображение наночастиц НАр (*a*) и НАр в PLA матрице (б)

биопринтер с температурой экструдера 165–180 °С и толщиной слоя 0,2–0,4 мм.

Испытания для оценки хрупкости скаффолдов, представляющих трехмерную композицию из нитей PLA термопласта (с однонаправленными или разнонаправленными упрочняющими компонентами и ячеистыми компонентами), проводили по ГОСТу 4647–2015 для измерения ударной вязкости методом Шарпи, что позволило определить механические характеристики образцов при высоких скоростях деформации. Типичные значения ударной вязкости по Шарпи для образцов со сплошным заполнением составляют 4,6–4,8 кДж/м², для образцов с градиентным заполнением – 3,5–4,0 кДж/м², в зависимости от типа заполнения.

Для снижения объема полимерного (PLA) каркаса предложено использование для заполнения внутренго объема топологии гироидов с периодической поверхностью минимальной энергии, тригонометрически аппроксмируемую формулой $\cos(x)*\sin(y)+\cos(y)*\sin(z)+\cos(z)*\sin(x)=0$, что позволяет сформировать трехмерные биосовместимые структуры с низкой плотностью и высокой прочностью (рис. 2, *a*).

Поверхность гироида с постоянной средней кривизной позволяет разделить объем тканеинженерного каркаса на два конгруэнтных лабиринта, в которых сформированы каналы в направлениях (100) и (111) и проходы под углом в 70,5 град. к любому каналу. Формирование заполнения каркаса имплантата гироидной структурой выполнено слайсерами Slik3 и Ultimaker Cura (рис. 2, *б*).

Лабораторные (ускоренные) испытания биодеградации тканеинженерных матриксов на основе PLA проводились в термостатированной (37°С ...40°С) имитационной жидкости организма (SBF) с составом и концентрацией ионов, близкой к концентрации ионов в плазме крови человека [1, 2]. В этом случае основным механизмом разрушения PLA матриксов из PLA, сформированных FDM методом, является гидролиз сложноэфирных связей. При этом гидролитическая деградация дополнительно катализируется вновь образованными карбоксильными группами PLA, вследствие чего разрушение массивных фрагментов трехмерных конструкций тканеинженерных имплантатов может происходить быстрее, из-за накопления молочной кислоты и локализованного низкого значения pH (3,2–3,4). Изменение концентрации наноразмерных аддитивов в диапазоне 0,5–1,5% не оказало существенного влияния на скорость биодеградации.



а



б

Рис. 2. Модель PLA каркаса (*a*) и тестовый образец с 3D-структурой гироида (б)

Полученные результаты позволили определить особенности деградации трехмерных конструкций PLA скаффолдов с градиентной плотностью и изменяемым типом заполнения внутренних объемов каркаса (скаффолда) и создать компьютерную модель биодеградации 3D-композитных PLA структур с наноразмерными аддитивами.

Литература

1. Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Пас Эстевес Э. А., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В. Композиционные материалы и покрытия на основе полилактида и наноразмерных наполнителей для биопринтинга // Теплои массоперенос–2023: сб. научн. тр. – Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2023. – С. 283–287.

2. Филатов С. А., Долгих М. Н., Пас Эстевес Э. А., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В. Формирование тканеинженерных материалов на основе пористых скаффолдов из биорезорбируемых материалов на основе полилактида // Актуальные проблемы прочности: матер. LXVIII Междунар. научн. конференции (г. Витебск, 27–31 мая 2024 г.). – Минск : УП «ИВЦ Минфина», 2024. – С. 313–315.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДАТЧИКА ТЕПЛОВОГО ПОТОКА С ПОГЛОЩАЮЩЕЙ МЕТАПОВЕРХНОСТЬЮ

С. А. Филатов¹, Ю. М. Кернасовский², И. А. Таратын², М. Н. Долгих¹, О. С. Филатова¹, Н. А. Гавриленко¹, Е. В. Батырев¹

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, fil@hmti.ac.by ²ОАО Минский институт радиоматериалов НАН Беларуси, г. Минск

Оптические метаматериалы и метаповерхности, образованные массивами периодических субволновых структур, представляют собой искусственные среды и поверхности, сформированные из повторяющихся структурных элементов - метаатомов. Интерференция излучения, взаимодействующего с метаатомами, позволяет управлять электромагнитными волнами локально, изменяя фазу падающего излучения в пределах 180 град, хотя при некоторых условиях изменение фазы может быть более чем 180 град. В зависимости от структуры метаатомов в метаматериалах и метаповерхностях наблюдаются дипольные резонансы либо квадрупольные резонансы при взаимодействии излучения с массивом плазмонных наночастиц, как правило, размещенных на диэлектрическом слое над проводящей металлической пленкой. Характерный размер резонансных структур имеет толщину менее длины волны [1-6].

При взаимодействии излучения в субволновом объеме с метаатомами и атомами вещества, помещенного на метаповерхность, можно локализовать сильное электромагнитное

взаимодействие с формированием оптического резонанса, что позволяет создавать эффективные оптические фильтры и детекторы молекул. Кроме того, при использовании двухслойных метаповерхностей возникновение резонансов между ними может быть использовано для селективного поглощения оптического излучения в заданном диапазоне. Использование плазмонных метаповерхностей, сформированных из диэлектрических и металлических наночастиц и решеток, позволяют достигать максимального усиления и локализации электромагнитных полей. Использование чередующихся диэлектрических слоев, например, таких как оксид индия и олова (ITO), также позволяет осуществить эффективное управление селективным поглощением электромагнитного излучения. В качестве подложки могут быть использованы традиционные оптически прозрачные материалы, включая нитрид кремния и аморфный кремнезем.

При создании датчиков теплового потока по МЭМС технологии чувствительные термоэлектрические элементы толщиной 20–80 нм формируют на поверхности мембраны толщиной до 200 нм (рис. 1). Это обеспечивает высокую чувствительность датчика, образованного термоэлектрической батареей с «холодными» парами контактов на периферии датчика, но требует формирования дополнительного поглощающего слоя в центральной части датчика, где расположе-



Рис. 1. Топология термоэлектрического датчика теплового потока и вид чувствительного элемента с поглощающим слоем

ны «горячие» пары термопар (поликремний *n*- и *p*-типа, при этом каждая термопара состоит из контактирующих полосок поликремния *p*-типа и поликремния *n*-типа).

В качестве эффективного селективного поглотителя оптического излучения можно использовать метаповерхность, сформированную из повторяющихся проводящих структур на диэлектрической подложке с метализированной поверхностью (рис. 2).

Механизм поглощения в этом случае, в основном, определяется возбуждением локализованных электромагнитных резонансов и сильно зависит от геометрии метаатомов (структур, образующих верхний металлический слой) и толщины диэлектрического слоя.

В случае поверхностной структуры, образованной равноплечными проводящими крестами, обеспечивается поляризационно-нечувствительное поглощение оптического излучения с порогом, определяемым размерами и периодом повторения металлических элементов структуры (рис. 3).



Рис. 2. Метаповерхность из повторяющихся металличеких структур на слое диэлектрика на металле



Рис. 3. Структура элементарной ячейки (метаатома) метаповерхности

При этом в качестве металла подложки может использоваться как золото, так и титан, и медь, и алюминий. Элементарная ячейка такого широкополосного абсорбера в форме металлического креста толщиной 50 нм на поверхности слоя диэлектрика 200 нм, лежащего на проводящем основании (Au) толщиной 50 нм, повторяется с периодом 300 нм в квадратной решетке. Материалами термопар, образующих термобатарею (в одном из вариантов), являются поликремний *n*- и *p*-типа, при этом каждая термопара состоит из контактирующих полос поликремния *p*-типа и поликремния *n*-типа толщиной менее 100 нм (рис. 4).



Рис. 4. Типичная топология спая микротермопар 200х200 нм, образующих термобатарею МЭМС датчика теплового потока Альтернативная форма метаатома поверхности с дисковым металлическим элементом приведена на рис. 5. Такие метаматериалы, состоящие из дисков на диэлектрическом слое над металлической пластиной, обладают уникальными спектральными оптическими свойствами, которые зависят от геометрии, материала и конфигурации метатомов.



Рис. 5. Альтернативная структура элементарной ячейки (метаатома) метаповерхности

Спектр отражения и пропускания таких метаповерхностей может проявлять аномальные изменения, включая резкие пики и глубокие минимумы. Эти эффекты часто находятся в диапазоне видимого и инфракрасного излучения. Важно отметить, что в зависимости от длины волны оптического излучения такие метаповерхности могут демонстрировать различную дисперсию, что влияет на преобразование спектральных характеристик отраженного излучения.

При моделировании в Lumerical выполнялись расчеты спектральных характеристик одной элементарной ячейки поверхности (метаатома), используя последовательно оптическое моделирование для расчета поглощения падающего оптического излучения (рис. 6).



Рис. 6. Спектральные характеристики поглощающей метаповерхности датчика теплового потока

Результаты численного моделирования методами трехмерной конечно-разностной временной области (FDTD) показывают, что при нормальном падении излучения такая поверхность поглощает более 90% в диапазоне длин волн от 300 нм до 800 нм и менее 10% в диапазоне более 1 мкм. При расчетах полагалось, что плоская гармоническая волна падает нормально к исследуемому абсорберу. При этом наибольшие потери энергии происходят на концах проводящих плеч вдоль падающего магнитного поля. Расчеты показывают, что оптимизированный поглотитель может обеспечить поглощающую способность более 90% в ближней ИК области и быть нечувствительным к поляризации в широком диапазоне углов падения, если его элементарные ячейки (метаатомы) имеют четырехкратную симметрию или сформированы из дисковых элементов (рис. 5).

Верификация теплового расчета всей конструкции в целом выполнялась с помощью пакета QuickField 6.6 (рис. 7–9) и ANSYS Lumerical.

Для селективного поглощения оптического излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра можно использовать метаматериалы типа fishnet («рыбачья сеть») и double fishnet («двойная рыбачья сеть»), формируемые из двумерного массива диэлектрических отверстий, проходящих через многослойную структуру металлических и диэлектрических пленок. Такая конфигурация достаточно легко реализуется технологически и позволяет контролировать диэлектрическую проницаемость и проницаемость на определенной длине волны.



Рис. 7. Распределение температуры на поверхности МЭМС датчика теплового потока с поглощающей метаповерхностью

Для моделирования спектральных характеристик метаповерхностей в гигагерцовом диапазоне может быть использовано специализированное программное обеспечение



Рис. 8. Моделирование теплового режима всей конструкции датчика в пакете QuickField при разной величине оптической плотности падающего излучения



Рис. 9. Характерное распределение плотности объемных потерь, напряженности электрического и магнитного полей в метаатоме при нормальном падении оптического излучения [6]

Ansys HFSS (High Frequency Structure Simulator), использующее метод конечных элементов для решения 3D-задач пространственного электромагнитного поля или программный пакет САПР ГАММА (СевГУ), реализующий метод конечных элементов в частотной области (FEM) и конечных разностей во временной области (FDTD) для расчета и анализа распределенных параметров электромагнитного поля.

Предложенные решения позволяют селективно оптимизировать спектральный диапазон чувствительности термоэлектрических многоэлементных МЭМС датчиков оптического излучения.

Литература

1. Perfect Metamaterial / N. I. Landy, S. Sajuyigbe, J. J. Mock [et. al.] // Absorber Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100, Iss. 20. – 6 p.

2. High Performance Optical Absorber Based on a Plasmonic Metamaterial / J. Hao, J. Wang, X. Liu [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96, Iss. 25. – 3 p.

3. Wu C., Shvets G. Design of metamaterial surfaces with broadband absorbance // Optics Letters. -2012. - Vol. 37, Iss. 3. - P. 308–310.

4. Numerical analysis of an ultra-wideband metamaterial absorber with high absorptivity from visible light to near-infrared / J. Liu, W. Z. Ma, W. Chen [et. al.] // Optics Express. – 2020. – Vol. 28, Iss. 16. – P. 23748–23760.

5. Applications of Hybrid Metal-Dielectric Nanostructures: State of the Art / Á. Barreda, F. Vitale, A. E. Minovich, C. Ronning, I. Staude // Adv. Opt. Res. – 2022. – Vol. 3, Iss. 4. – P. 1–48.

6. Jia X., Yin S., Tang Z. A Simple Metamaterial for High-Performance Spectrum-Selective Absorption in the Visible Region // Symmetry. -2022. - Vol. 14. -14 p.

ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ИМПЛАНТАТОВ И ТЕСТОВЫХ БИОИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова, Н. А. Гавриленко, Е. В. Батырев

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

Рассматриваются особенности формирования покрытий из биосовместимых нановолокон полилактида (PLA) на поверхности тканеинженерных каркасов и полимерных имплантатов при 3D-биопринтинге.

Биосовместимые покрытия из нановолокон с большой удельной поверхностью открывают новые возможности в терапии и регенеративной медицине, при восстановлении и замене биотканей с использованием синтетических биоматериалов. Наибольший интерес представляет использование нановолокон в качестве трехмерного каркаса для закрепления и пролиферации клеток в тканеинженерных каркасах, формируемых традиционными методами 3D-печати (3Dбиопринтинга). В отличие от гладких поверхностей с высокой плотностью, формируемых при экструзии полимеров, поверхности с наноразмерными волокнами обладают лучшими способностями для закрепления клеток.

Технология производства нетканых волокнистых материалов, основанная на электростатическом вытягивании волокон из растворов полимеров, была разработана в сороковых годах прошлого века в СССР в НИФХИ им. Л. Я. Карпова под руководством И. В. Петрянова-Соколова. Использование электроспиннинга для формирования нановолокон позволило получать наноразмерные структуры из различных материалов – полимеров, композитов и полупроводников, применяя полярные растворители [1–3]. Полярные растворители, например, диметилсульфоксид (DMSO), ацетон, диметилформамид (DMF) и хлороформ помогают создавать однородные растворы полимеров (PLA), что является ключевым для производства качественных нановолокон.

Ключевыми аспектами применимости электрогидродинамического формирования (ЭГДФ) является улучшение биосовместимости и возможность функционализации поверхности. Наноразмерные покрытия, созданные с помощью ЭГДФ, могут способствовать снижению отторжения имплантатов организмом, повышая биосовместимость благодаря улучшению адгезии клеток и снижению взаимодействия с белками. С помощью ЭГДФ покрытий можно внедрять в поверхность специфические молекулы, такие как антибиотики или факторы роста, которые могут помочь в более эффективной интеграции имплантатов с тканями и предотвращении инфекций. ЭГДФ может быть использовано для создания микро- и наноструктур на поверхности имплантатов, что позволяет регулировать в широких пределах такие характеристики, как гидрофобность-гидрофильность, шероховатость и прочие физико-химические свойства. В классической установке для электроспининга фильера соединена с источником высокого напряжения (5-50 кВ), коллектор заземлен, а раствор полимера выдавливается с постоянной скоростью через отверстие фильеры (иглу). Под действием высокого напряжения молекулы жидкости электризуются, вследствие чего силы электростатического отталкивания между молекулами начинают противодействовать силам поверхностного натяжения, и при достижении критического значения на поверхности жидкости формируется конус Тэйлора, с поверхности которого происходит истечение микроструи жидкости. При испарении из струи растворителя формируется полимерное нановолокно, толщину которого можно регулировать, используя различные концентрации полимеров. Если межмолекулярное взаимодействие в жидкости достаточно велико, то струя не разрывается, формируя непрерывное волокно (в противном случае происходит электрогидродинамическое формирование капель жидкости). Как правило, наноразмерные волокна формируют однородное покрытие на плоской изопотенциальной поверхности.

В проводимых экспериментах в качестве полимера для создания нановолокон использовался полилактид (PLA) – биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Этот полимер признан многообещающим биоматериалом для множества медицинских применений, таких как тканевая инженерия или регенеративная медицина, сердечнососудистые и стоматологические имплантаты, носители лекарств, заживление кожи и сухожилий. Продукты разложения PLA нетоксичны для человека и окружающей среды. При этом PLA хорошо растворяется в хлороформе, что позволяет готовить растворы для электроспининга.

В качестве наноразмерных включений в PLA могут быть использованы нанокристаллы гидроксиаппатита (HA), которые при применении в имплантатах могут независимо стимулировать остеогенез посредством активации остеобластов и преостеобластических клеток, в то время как PLA обладает превосходными свойствами биорезорбции, что позволяет полимеру интегрироваться с клетками и тканями человека. Каркасы тканевой инженерии PLA также можно использовать для регенерации эпителиальных клеток (например, при использовании в стентах) [4–6].

Для формирования трехмерных покрытий из нановолокон PLA, наполненных гидроксиапатитом, использовался полиактид (H(C3H4O2)nOCH3, CAS No:33135-50-1) компании eSunMed, KHP (содержание металлов ≤ 10 ppm, остаток мономера $\leq 1\%$, остаток катализатора ≤ 200 ppm, остаток растворителя $\leq 0,5\%$). Порошок PLA растворяли в хлороформе (ЧДА ГОСТ 20015-88) и добавляли порошок наногидроксиапатита (*n*-HA, NERCB, KHP) в концентрации, обеспечивающей вязкость 0,5–20 Ps при проводимости от 10^{-4} до 10^{-6} См. Свойства полученного раствора определяются концентрацией, вязкостью и молекулярной массой полимеров, поверхностным натяжением и температурой кипения растворителя, электропроводностью раствора.

В экспериментальной установке с помощью стабилизированного источника высокого напряжения формировали электрическое поле между электродами, одним из которых является полый металлический капилляр, через который подавался подготовленный раствор PLA в хлороформе. Вторым электродом являлась заземленная металлизированная полимерная пленка или заземленный электрод, расположенный под диэлектрической пленкой. При подаче высокого напряжения полимерный раствор образует так называемый конус Тейлора, из которого волокна осаждаются на подложке в виде наноразмерного непрерывного слоя нановолокон (рис. 1).

Для экспериментального исследования процессов формирования нановолокон используется однополярная схема включения источников высокого напряжения для формирования нановолокон. При использовании однополярной схемы подачи напряжения используется источник с формирующим напряжением от 1,0 до 30,0 кВ.

Расчет растворимости полимеров может быть выполнен по методу Аскадского, по параметрам растворимости – Ван Кревелена или по методу Хансена. В случае стационарного процесса формирования нановолокон распределение потенциала в рабочем объеме определялось проводимостью атмосферы в камере (~ 10⁻¹⁴ См/м) и проводимостью потока нано-

волокон. При этом плотность носителей заряда составляла до ~ 10^{25} м⁻³ (энергия ионизации $W \sim 10-20$ эВ, подвижность электронов ~ 10^{-3} м²/(B·c), подвижность ионов ~ 10^{-4} м²/(B·c).

Контроль покрытий на тестовых биоинженерных конструкциях осуществлялся методами оптической и электронной микроскопии с использованием оптического микроскопа BX-51 (Olympus) и CЭM Supra55 (Carl Zeiss) (рис. 2).



Рис. 1. Характерные СЭМ изображения покрытия из нановолокон PLA



Рис. 2. Характерные СЭМ изображения нановолокон PLA на поверхности полимерного PLA имплантата

Необходимым условием для осуществления процесса электроформования волокон (ЭФВ) является получение формовочных растворов полимеров с термодинамически совместимыми исходными компонентами заданного состава.

ЭГДФ предоставляет возможность создания покрытий из нановолокон PLA с высокой однородностью, что делает процессы более масштабируемыми. Для обеспечения одинакового диаметра нановолокон при электроспининге необходимо обеспечить воспроизводимый контроль условий электроспининга и точную регулировку приложенного электрического напряжения, которое может влиять на процесс вытяжки раствора и, соответственно, на диаметр волокон. Увеличение или уменьшение расстояния между соплом и поверхностью может влиять на стабильность и формирование нановолокон так же как и оптимальная концентрации полимерного раствора. При этом использование ультразвуковой обработки раствора обеспечивает большую гомогенность структуры «прядильного» раствора PLA для процесса ЭГДФ.

Наноструктурные покрытия из PLA, полученные с помощью электроспининга, обладают высокой пористостью, что может улучшить проницаемость для биологических жидкостей, а также ускорить процесс обмена веществ между покрытиями и окружающими тканями, что может привести к более быстрой и эффективной деградации по сравнению с обычными формами материала. При этом модификация PLA с помощью различных добавок (таких как пластификаторы или наноразмерные наполнители) может повлиять на скорость и характер биодеградации. Некоторые добавки могут увеличить скорость деградации, в то время как другие могут замедлить этот процесс. Исследования в области ЭГДФ могут привести к созданию новых типов полимеров и композитов, обладающих уникальными механическими и физическими свойствами, что значительно расширяет возможности для применения в медицине.

Следует также учитывать, что химические свойства поверхности PLA, такие как гидрофобность или наличие функциональных групп, могут влиять на адгезию клеток. Модификация поверхности может улучшать пролиферацию клеток, создавая более благоприятные условия для их роста. Механические свойства нановолокон PLA такие как жесткость и эластичность, могут также влиять на пролиферацию клеток, так как могут воздействовать на клеточные механорецепторы, что может модулировать рост клеток и дифференцировку.

Полученные экспериментальные результаты подтвердили возможность формирования биосовместимых наноразмерных структур на поверхности со сложной геометрией для лечения различных травматических повреждений, при производстве имплантатов, в послеоперационном лечении заболеваний.

Литература

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов ; под ред. В. Н. Кириченко. – М. : ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1997.

2. Burger C., Hsiao B. S., Chu B. Nanofibrous materials and their applications // Annu. Rev. Mater. Res. -2006. -Vol. 36, Iss. 1. - P. 333-368.

3. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers / S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo [et al.] // Materials Sciences and Applications. – 2005.

4. Islam M. S. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications / M. S. Islam, B. C. Ang, A. Andriyana [et al.] // SN Appl. Sci. – 2019. – Vol. 1. – 16 p.

5. Seema Agarwal, Joachim H. Wendorff, Andreas Greiner. Use of electrospinning technique for biomedical applications // Polymer. – 2008. – Vol. 49, Iss. 26. – P. 5603–5621.

6. Rethinam S., Basaran B., Vijayan S., Mert A., O. Bayraktar, A. Wilson Aruni. Electrospun nano-bio membrane for bone tissue engineering application- a new approach // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 249. – P. 123010.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПАКТЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА

В. П. Филоненко¹, А. Н. Шипков¹, И. П. Зибров¹, Р. Х. Баграмов¹, А. С. Анохин^{1,2}, И. В. Бондарь¹, В. В. Ткаченко³

 ¹Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк
²Институт металлургии и материаловедения РАН им. А. А. Байкова, г. Москва
³ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск

Сверхтвердые материалы на основе алмазоподобных модификаций нитрида бора широко используются в качестве режущего инструмента при обработке закаленных сталей, чугунов и сплавов специального назначения. Они выгодно отличаются от алмазных аналогов более высокой химической, термической и ударной стойкостью.

Одним из способов получения сверхтвердых компактов из нитрида бора является объемная трансформация при термобарическом воздействии гексагональной решетки пиролитического нитрида бора (pBN) в алмазоподобную кубическую (cBN). В этом случае при фазовом переходе образуются изометричные зерна с хорошо сформированными границами раздела. Для реализации этого процесса необходимы: давление около 8 ГПа и температура 1600-1800 °С. При давлении выше 12 ГПа размеры кристаллитов не превышают нескольких нанометров [1]. Сверхтвердые компакты из нитрида бора без дополнительных добавок быть получены порошков ΜΟΓΥΤ спеканием также

318

вюртцитной модификации нитрида бора (wBN) динамического синтеза [2].

В данной работе представлены результаты анализа наноструктурированных компактов, полученных в условиях высоких давлений и температур. В качестве исходных материалов использовали пластины из пиролитического нитрида бора, порошки вюртцитного нитрида бора и наноразмерного гексагонального нитрида бора [3]. Термобарическую обработку и спекание проводили в камерах высокого давления с профилированными твердосплавными наковальнями типа «тороид» [4] при давлениях 7–8 ГПа. Модули упругости рассчитывали по скорости ультразвука, проходящего через плоскопараллельные полированные торцы компактов. Микротвердость полированных образцов измеряли пирамидой Виккерса на твердомере DuraScan20 при усилии 500 г.

В процессе термобарической обработки цилиндрических заготовок pBN их графитоподобная структура полностью трансформировалась в алмазоподобную. Размер зерен cBN в компактах не превышал 150 нм. Модуль упругости образцов достигал 900 ГПа, а микротвердость по Виккерсу составила 7100±270 кгс/мм², что характерно для лучших коммерческих алмазных композитов.

При использовании нанополикристаллических частиц wBN их спекание под давлением активируется за счет фазового перехода метастабильной вюртцитной модификации в кубическую. Частичное сохранение структуры wBN в компактах увеличивает стойкость к ударным нагрузкам. Поэтому спекание проводили по режимам, гарантирующим сохранение 15–20% wBN. Среднее значение модуля упругости спеченных компактов составило около 730 ГПа.

Еще один вариант получения наноструктурированных компактов алмазоподобного нитрида бора реализован при



Рис. 1. Дифрактограммы (*a*): исходного hBN порошка нитрида бора (*1*), компакта cBN после термобарической обработки (*2*); вид скола cBN компакта с размерами частиц \approx 70 нм (δ)

термобарической обработке гексагонального нитрида бора размерами частиц около 30 нм.

В результате термобарической обработки реализуется полный фазовый переход в алмазоподобную фазу (рис. 1, *a*). Компакты сформированы из частиц размерами около 70 нм (рис. 1, *б*). Они не являются сверхтвердыми, но предполагают перспективные люминесцентные характеристики.

Литература

1. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / N. Dubrovinskaia, V. Solozhenko, N. Miyajima [et al.] // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – P. 101912.

2. Britun V. F. Mechanisms of martensitic trans-formations in boron nitride and conditions of their development / V. F. Britun, A.V. Kurdyumov // High Pressure Research. – 2000. – Vol. 17(2). – P. 101–111. 3. Matveev A. T. New insights into synthesis of nanocrystalline hexagonal BN / A. T. Matveev, E. S. Permyakova, A. M. Kovalskii [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – No 12. – P. 19866–19872.

4. Khvostantsev L. G. Toroid type high-pressure device: history and prospects / L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, V. V. Brazhkin // High Pressure Research. – 2004. – V. 24, Iss. 3. – P. 371–383.

SYNTHESIS OF SURFACE MODIFIED CARBON NANOTUBES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

R. R. Khaydarov¹, O. U. Gapurova¹, I. T. Garipov¹, Praveen Thaggikuppe Krishnamurthy²

¹Institute of Nuclear Physics, Tashkent, Uzbekistan ²Department of Pharmacology, JSS College of Pharmacy (JSS Academy of Higher Education & Research), Tamil Nadu, India

Cancer chemotherapeutics (such as Paclitaxel) fail to treat Non-small cell lung cancer (NSCLC), due to limitations such as multidrug resistance, dose limiting toxicities, tumor relapse, offtarget side effects and their inability to silence the overexpressed oncogenes. In NSCLC, overexpressed antiapoptotic survivin gene is responsible for promoting NSCLC survival. CD133, a transmembrane glycoprotein, is reported to be overexpressed in NSCLC, it is therefore, can be exploited for site specific drug cargo delivery by using CD133 monoclonal antibody (mAbs) Further, CD133 blockade with mAbs can also help in decreasing NSCLC chemoresistance, carcinogenesis, survival, metastasis and tumor growth.

In 2021–2023, the Uzbek-Indian joint project No. UZB-Ind-2021-77 "CD133 mAbs surface modified carbon nanotubes loaded with Survivin siRNA and Paclitaxel for the treatment of non-small cell lung cancer" [1–3] was executed in the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

In the present paper, an effort has been made, therefore, to develop CD133 mAb surface modified carbon nanotubes loaded with survivin siRNA and Paclitaxel (PTX) (CD133-SWCNT- Survivin-PTX) to achieve site specifically deliver of multiple drug cargoes to effectively treat NSCLC (see Fig. 1).



Fig. 1. Synthesis of CD133-SWCNT-Survivin-PTX

The developed formulation is expected to provide the following advantages over the existing treatment:

1. Able to carry multiple drug cargoes consisting of antiapoptotic Bcl-2 gene siRNA, and chemotherapeutic agent.

2. Can achieve site specific delivery of multiple drug cargoes to NSCLC through CD133 mAb directed against CD133 receptors present on NSCLCs.

3. Can reduce dose limiting and off-target side effects of Paclitaxel.

References

1. Kiran A. V. R. Tumor microenvironment and nanotherapeutics: intruding the tumor fort / A. V. R. Kiran, G. K. Kumari, P. T. Krishnamurthy, R. R. Khaydarov // Biomaterials Science. – $2021. - N_{2} 9 (23). - P. 7667-7704.$
2. Ammu R. K. Methods for enhancing dispersibility of carbon nanotubes, in "Emerging Applications of Carbon Nanotubes in Drug and Gene Delivery"/ R. K. Ammu, G. K Kumari., T. K. Praveen, R. R. Khaydarov // Editor: Prashant Kesharwani, Woodhead Publishing : Elsevier. – 2023. – P. 95–118.

3. Kiran A. V. R. Gene cargo delivery aspects of carbon nanotubes / A. V. R. Kiran, G. K. Kumari, P. T. Krishnamurthy, R. R. Khaydarov // Emerging Applications of Carbon Nanotubes in Drug and Gene Delivery : Elsevier. – 2023. – P. 157–174.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

М. Л. Хейфец¹, А. А. Колмакова², С. А. Лермонтов³, А. Н. Малкова³, А. Д. Филиппова², С. Ю. Котцов², А. Е. Баранчиков², О. С. Иванова², М. А. Каплан⁴, В. К. Иванов², А. Г. Колмаков⁴

¹Институт прикладной физики НАН Беларуси, г. Минск ²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва ³Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка ⁴Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

Углеродные аэрогели – это очень перспективный класс углеродных наноматериалов с трехмерной сетчатой структурой из соединённых шейками кластеров, образованных наночастицами углерода размером до 10 нм [1–3].

Изучены такие важные эксплуатационные свойства углеродных аэрогелей (УАГ) как удельной площади поверхности, плотности и прочностных характеристик при сжатии. УАГ получали из резорцин-формальдегидного аэрогеля (РФАГ) пиролизом с использованием двух разных растворителей ацетонитрил (СН₃СN) и диметилсульфоксид (ДМСО). Применяли четыре варианта синтеза исходных образцов РФАГ с использованием гелей разных составов. Резорцин (C₆H₆O₂) растворяли в ацетонитриле (СН₃CN) или диметилсульфоксиде (ДМСО) до полного растворения и гомогенизации, а потом вводили формальдегид с HCl. Гелеобразование проводили в печи при 60 °С. Полученные гели промывали в изопропиловом спирте, а потом в специальной камере с помощью шприцевого насоса высокого давления спирт заменяли на жидкий CO₂. После этого давление и температура внутри камеры увеличивались до критической точки CO₂, когда жидкость превращается в газ и конечный продукт сохраняет гелевую структуру практически без усадки. УАГ получали пиролизом исходных образцов РФАГ в инертной атмосфере при 1000 °C (рис. 1).



Рис. 1. Типичная наноструктура полученных УАГ

Наиболее сбалансированный комплекс эксплуатационных свойств показал УАГ, полученный из РФАГ, синтезированный при следующем составе компонентов: 1,1 мл резорцина, 1,5 мл формальдегида и 8,8 мл ДМСО. Такой УАГ имеет удельную площадь поверхности 710 м²/г, плотность 1,26 г/см³, пористость 37% и предел прочности при сжатии \approx 160 МПа. Эти свойства полностью подходят для большинства возможных областей применения УАГ, в т. ч. для электродов суперконденсаторов, носителей катализаторов и в качестве адсорбента.

В случае получения УАГ с большими значениями

удельной площади поверхности (до 940 м²/г) и высокой пористости (64%) больше подходит вариант синтеза исходного РФАГ (1,1 мл резорцина, 1,5 мл формальдегида и 16 мл ДМСО). Такой УАГ имеет предел прочности при сжатии \approx 30 МПа.

По совокупности основных эксплуатационных свойств (прочность, пористость, плотность, удельная площадь поверхности) полученные УАГ превосходят большинство УАГ, полученных из РФАГ, из таннин-целлюлозного геля и органических аэрогелей, а также превосходят и достаточно близкие по структуре и свойствам углеродные материалы типа углеродных пен, графеновых гелей и активированных углей.

Литература

1. Сравнительный анализ характеристик супергидрофобных эластичных полиметилсилсесквиоксановых аэрогелей, полученных при атмосферном давлении и в сверхкритических условиях / С. А. Лермонтов, А. Н. Малкова, А. А. Колмакова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2022. – № 8. – С.15–22. – DOI: 10.31044/1814-4632-2022-8-15-22.

2. Comparative Analysis of Superhydrophobic Elastic Polymethylsilsesquioxane Aerogels Prepared at Atmospheric Pressure and under Supercritical Conditions / S. A. Lermontov, A. N. Malkova, A. A. Kolmakova [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – No 10. – P. 1253–1259. – DOI: 10.1134/S0036029522100378.

3. The dramatic influence of gelation solvent choice on the structure and mechanical properties of resorcinolformaldehyde aerogels / S. A. Lermontov, A. N. Malkova, A. A. Kolmakova [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2023. – Vol. 30. – P. 589–598. – DOI: 10.1007/s10934-022-01365-4. УДК 544.774.2

СВОЙСТВА PMSQ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

М. Л. Хейфец¹, А. А. Колмакова², С. А. Лермонтов³, А. Н. Малкова³, А. Д. Филиппова², С. Ю. Котцов², А. Е. Баранчиков², О. С. Иванова², В. К. Иванов², А. Г. Колмаков⁴, М. А. Каплан⁴

¹Институт прикладной физики НАН Беларуси, г. Минск ²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва ³Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка ⁴Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

Аэрогели – это гели, в которых межпоровая жидкость заменена газом в результате сушки в сверхкритическом флюиде.

PMSQ аэрогели называют полиметилсилсесквиоксановыми. Они имеют химическую формулу SiO_{1.5}(CH₃) и отличаются гидрофобностью и эластичностью, обусловленными присутствием в их составе гидролитически стабильных фрагментов Si-CH₃. В зависимости от метода получения контактный угол смачивания водой PMSQ аэрогелей может быть в диапазоне 135-175 град. Важными достоинствами PMSQ аэрогелей является высокая химическая устойчивость к кислотам и органическим растворителям, а также возможность проведения синтеза при атмосферном давлении, при изгибе. Высокие одноосном сжатии И механические характеристики PMSQ аэрогелей по отношению к другим аэрогелям обусловлены низкой степенью сшивки полимерной сетки, что позволяет одним структурным элементам свободно смещаться относительно других в ходе механической деформации. В частности, по литературным данным предел прочности при сжатии PMSQ аэрогелей обычно составляет $\sigma_{\rm B}^{\,\rm cm} = 0.05-0.2$ МПа [1–3]. PMSQ аэрогели являются перспективными в качестве теплоизоляционных влагостойких материалов, высокоэффективных звукопоглощающих наполнителей и компонентов виброизоляционных систем, сорбционных материалов для устранения разливов смазочных композитов.

В связи с этим было изучено влияние условий сушки PMSQ аэрогелей на структуру, механические свойства при сжатии и других функциональных характеристик.

Для получения аэрогелей [1-3] сначала проводили синтез золей путем растворения PMSQ в метаноле с последующим добавлением HF, дистиллированной воды и карбоната аммония. Гелирование проводили ~40 мин с последующей выдержкой при комнатной температуре 24 ч и промывкой изопропанолом один раз в сутки в течение 5 суток. Сушку полученных гелей проводили тремя способами: 1) при атмосферном давлении при 23 °C в течение 3 сут; 2) сверхкритической сушкой в CO₂ в течение 3 ч при 55 °C и давлении 15 МПа; 3) сверхкритической сушкой в метаноле при 255–265 °C и давлении 9–10 МПа.

По данным РЭМ микроструктура всех полученных PMSQ аэрогелей была практически идентична и не зависела от режима сушки. Типичные микрофотографии образцов приведены на рис. 1. Видно, что PMSQ аэрогели состоят из цепочек сшитых частиц размером до нескольких микрон, что характерно для материалов, полученных гидролизом метилтриметоксисилана. Структура пор является открытой. Поры, располагающиеся между цепочками частиц, имеют размеры 0,02–3 мкм, а поры, располагающиеся между скоплениями цепочек от 2 до 10 мкм. Значения плотности, пористости, удельной поверхности, предела прочности при сжатии $\sigma_{\rm B}^{\rm cm}$ и относительной деформации при сжатии $\epsilon_{\rm cm}$ полученных аэрогелей приведены в табл. 1.



Рис. 1. Типичная наноструктура полученных PMSQ аэрогелей

Все полученные образцы PMSQ аэрогелей имели одинаковые значения контактного угла смачивания водой 152–155 град и, таким образом, показали супергидрофобные свойства, что обусловлено наличием метильных групп на их поверхности и схожей микроструктурой.

Прочностные и пластические характеристики аэрогелей, полученных сушкой как при атмосферном давлении, так и в сверхкритических условиях, достаточно близки. Прочностные характеристики полученных аэрогелей сопоставимы с ранее опубликованными результатами для аналогичных материалов. Наиболее высокими механическими характеристиками ($\sigma_{\rm B}^{\ cm}$, $\epsilon_{\ cm}$) характеризовались аэрогели, полученные с использованием сверхкритической сушки в метаноле.

Таблица 1

>	аэрогелеи
(2
c	n
Ļ	3
5	
ſ	1
	g
	<u>۾</u>
	5
2	ž
	6
	æ
	С О
	Ð
	Ξ.
	×.
	ŏ
	Ē.
	Z
	H
	g
	<u>x</u>
	¥
	4
	Z
	O
	Б
	Ξ
	Р
	5
	Ĥ
	ō
	Ž
	H
	Y
	H
	N.
ł	7

Относитель- ная деформа- ция при	сжатии, ε _{сж} , %	47±2	53±2	60±2
Предел прочности при сжатии,	σ _в ^{сж} , МПа	0,20±0,02	0,30±0,02	0,35±0,02
Порис- тость, %		87,2±0,5	88,1±0,6	86,5±0,3
Удельная поверх- ность, м ² /г		468±15	479±20	460±20
Скелет- ная плот- ность,	r/cm ³	1,50 ±,01	1,50±0,02	1,50±0,01
Геометри- ческая плотность,	r/cm ³	0,191 ± ,001	0,193 ±0,003	0,202±0,002
Способ сушки		При атмос- ферном давлении	Сверхкри- тический СО ₂	Сверхкри- ти-ческий метанол

Это связано с несколько иной микроструктурой данных материалов, а именно меньшими значениями пористости и удельной поверхности и более высокой плотностью. Такое различие, очевидно, обусловлено высокой растворимостью кремнийоксидных гелей в органических растворителях при повышенных температурах, что приводит к упрочнению структуры за счет протекания процессов старения и химической модификации структуры.

Выявлено, что физико-химические характеристики полученных PMSQ аэрогелей практически не зависят от способа их сушки, что показывает преимущества метода сушки при атмосферном давлении по сравнению с более дорогостоящими и опасными методами сушки в сверхкритическом CO₂ или алифатических спиртах.

Литература

1. Сравнительный анализ характеристик супергидрофобных эластичных полиметилсилсесквиоксановых аэрогелей, полученных при атмосферном давлении и в сверхкритических условиях / С. А. Лермонтов, А. Н. Малкова, А. А. Колмакова // Деформация и разрушение материалов. – 2022. – № 8. – С.15–22. – DOI: 10.31044/1814-4632-2022-8-15-22.

2. Comparative Analysis of Superhydrophobic Elastic Polymethylsilsesquioxane Aerogels Prepared at Atmospheric Pressure and under Supercritical Conditions / S. A. Lermontov, A. N. Malkova, A. A. Kolmakova // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – No 10. – P. 1253–1259. – DOI: 10.1134/S0036029522100378.

3. The dramatic influence of gelation solvent choice on the structure and mechanical properties of resorcinol-formal-dehyde aerogels / S. A. Lermontov, A. N. Malkova, A. A. Kolmakova // Journal of Porous Materials. – 2023. – Vol. 30. – P. 589–598. – DOI: 10.1007/s10934-022-01365-4.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С МНОГОСЛОЙНЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

В. Н. Целуйкин, А. С. Джумиева, А. И. Трибис, Д. А. Тихонов, А. В. Яковлев

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», г. Саратов, Россия

Электрохимическое осаждение никелевых покрытий является одним из методов защиты от коррозии и износа стальных изделий. Никель и сплавы на его основе превосходят многие металлические материалы по таким свойствам, как коррозионная устойчивость, износостойкость и твердость. При совместном осаждении металлов с дисперсными частицами различной природы формируются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), обладающие лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с классическими гальванопокрытиями. Среди многодисперсных материалов, которые могут быть образия использованы в качестве дисперсной фазы для осаждения никелевых КЭП, большой интерес представляют углеродные частности, графен. Благодаря соединения, В высокой удельной площади поверхности, графен придает металлической матрице отличные физико-механические свойства по сравнению со многими другими дисперсными материапокрытия, модифицированные графеном, лами. Однако чувствительны к поверхностным дефектам, особенно в коррозионных средах. Устранение этого и других недостатков стало возможным благодаря появлению оксида графена (ОГ),

в структуре которого углеродные атомы связаны с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами (карбонильными, эпоксидными, гидроксидными и др.). Известно, что данное соединение инертно в агрессивной среде, что обусловливает возможность его использования для антикоррозионной защиты.

Цель работы – получить КЭП никель–ОГ, исследовать их структуру и свойства.

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило установить, что оксид графена обладает развитой поверхностью (удельная площадь поверхности ОГ, определенная методом Брунауэра–Эммета–Теллера, составляет 46.78 м²/г).

При электроосаждении никеля в присутствии ОГ происходит смещение потенциалов в область положительных значений по сравнению с чистым никелем, следовательно, скорость катодного процесса для КЭП никель–ОГ возрастает. На поверхности оксида графена может происходить адсорбция катионов из раствора, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду осуществляется не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил.

Анализ полученных покрытий методом рентгенофазового анализа (РФА) показал изменение в кристаллической структуре никеля под воздействием углеродного материала. По результатам РФА образца покрытия никель– ОГ выявлены пики, соответствующие фазам никеля и углерода в никеле. Исследование морфологии поверхности полученных покрытий методом СЭМ показало, что дисперсная фаза оказывает влияние на строение осадков. Чистое никелевое покрытие характеризуется разупорядоченной, крупнозернистой структурой. В то же время, в присутствии ОГ никелевый осадок становится равномерным и мелкозернистым. Вероятно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности.

Изменение микротопологии покрытий должно сказываться на физико-механических свойствах. Микротвердость КЭП никель–ОГ возрастает приблизительно в 1.20 раза по сравнению с чистым никелем (табл. 1).

Таблица 1

Плотность тока	Покрытие	
<i>i_k</i> , А/дм ²	Никель	КЭП никель–ОГ
7	1938	2200
8	2150	2520
9	2350	2938
10	2459	3076

Микротвердость никелевых покрытий, МПа

Данный эффект обусловлен несколькими факторами. В присутствии оксида графена имеет место измельчение зерна покрытия и дисперсионное упрочнение никелевой матрицы. Малый размер зерен увеличивает протяженность межзеренных границ и препятствует перемещению дефектов (в первую очередь дислокаций) по кристаллической решетке. Механические свойства частиц ОГ также способствуют повышению твердости композиционных покрытий.

Важным эксплуатационным свойством КЭП является коррозионная стойкость. Коррозионные испытания в 3% растворе NaCl показали, что область потенциалов пассивного состояния никелевых осадков без дисперсной фазы в 1.4–1.50 раза превышает значения данной величины для композиционных покрытий никель–ОГ (табл. 2).

Плотность тока	Покрытие		
i_k , А/дм ²	Никель	КЭП никель–ОГ	
7	0,35	0,52	
8	0,38	0,55	
9	0,41	0,60	
10	0,43	0,64	

Ширина области потенциалов пассивного состояния *E*_П никелевых покрытий, В

При включения в никелевую матрицу частиц оксиграфена происходит перекрытие пор формирующела гося электролитического осадка. КЭП являются тем более стойкими к коррозионному воздействию, чем выше площадь перекрытия (укрывистости) поверхности частицами дисперсной фазы, т. к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятстего распространению. Кроме того, вующими влияние дисперсной фазы в структуре КЭП на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. Иначе развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае КЭП никель-ОГ имеет место образование подобных соединений.

Таким образом, при введении дисперсии ОГ в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются КЭП. Включение ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению их микроструктуры. ОГ оказывает определяющее влияние на физико-механические и коррозионные свойства композиционных покрытий.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАТЕРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ИЗ ДИСУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТЫ И ПРИМЕСИ

В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Двумерные (2D) структуры атомарной толщины привлекают повышенное внимание благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам и рассматриваются в качестве основы полупроводниковых материалов для наноустройств нового поколения [1]. В последние годы существенно возросло количество теоретических и экспериментальных исследований таких материалов как графена, h-BN, фосфорена, дихалькогенидов переходных металлов. По сравнению с прочной ковалентной связью между слоями в традиционных полупроводниках, в 2D-материалах отдельные слои атомарной или молекулярной толщины связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса, которые способствуют существованию стабильной многослойности в них.

Создание гетероструктур из нескольких 2D-материалов может приводить к изменению в них значений ширины запрещенной зоны, подвижности носителей заряда и коэффициента оптического поглощения света [2–4]. В зависимости от взаимного расположения отдельных слоев гетероструктуры могут быть классифицированы на вертикальные (ВГС) и латеральные (ЛГС). В ВГС слои определенного состава эпитаксиально располагают друг над другом. Они связаны силами Ван-дер-Ваальса. ЛГС образуются 2D кристаллическими блоками из материалов разного состава, расположенными в одной плоскости и связанными, как правило, более сильными ковалентными связями. Поскольку свойства ЛГС потенциально привлекательны для наноэлектронных и оптоэлектронных применений, но остаются малоизученными, нами выполнено компьютерное моделирование структурных, электронных и оптических свойств ЛГС из 2D кристаллов сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама методом псевдопотенциала с базисом на плоских волнах (программный пакет VASP [5]). Энергетические зонные диаграммы и оптические спектры рассчитывали с помощью метода линеаризованных присоединённых плоских волн (программный пакет WIEN2K [6]) на основе оптимизированных позиций атомов.

Установлено, что все рассмотренные бездефектные ЛГС являются прямозонными полупроводниковыми соединениями с шириной запрещенной зоны, лежащей в диапазоне от 1,4 до 1,7 эВ. Их зонные структуры представлены на рис. 1.



Рис. 1. Структура электронных энергетических зон в бездефектных ЛГС вдоль направлений высокой симметрии

Анализ орбитального состава волновых функций вблизи уровня Ферми показал, что у бездефектных ЛГС независимо от элементного состава валентная зона и зона проводимости образуются, в основном, *d*-электронами атомов металла и *p*-электронами атомов халькогена.

Исследовали влияние на устойчивость атомарных конфигураций и электронные свойства различных точечных дефектов – вакансии в позициях атомов металла или халькогена, замещение атомов халькогена атомами кислорода, замещение атомов халькогена атомами другого халькогена.

Концентрации этих дефектов составляли от 3 до 12 ат.% в зависимости от размера ЛГС. Установлено, что все рассмотренные гетероструктуры сохраняют свою термодинамическую стабильность. Замещение атомов халькогена атомами кислорода или другого халькогена слабо влияет на зонный спектр или ширину запрещенной зоны, в то время зонный спектр или ширину запрещенной зоны, в то время как появление вакансий в позициях атомов халькогена существенно снижает величину энергетического зазора в 1,5–2 раза в зависимости от типа ЛГС и позиции атома. При этом может происходить смещение экстремумов энергетических зон.

Моделирование оптических свойств ЛГС показало, что исследованные материалы обладают ярко выраженной анизотропией оптических функций для направлений поляризации света вдоль и поперек плоскости мономолекулярного слоя. Она проявляется в смещении положений основных пиков на спектре диэлектрической функции на 2–3 эВ в область бо́льших энергий в зависимости от типа замещающей примеси, а также в изменении амплитуды этих пиков. Анализ спектральной зависимости мнимой части диэлектрической функции (ε_2), изучаемых ЛГС позволил установить, что наличие вакансионного дефекта на месте атома серы, а также замещение атома серы атомом кислорода приводят к резкому



Рис. 2. Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической функции ЛГС MoS_2/WSe_2 (вверху) и $WS_2/MoSe_2$ (внизу) вдоль основных направлений поляризации света: 1 – идеальная структура; 2 – структура с замещением атома S атомом O; 3 – структура с замещением атома Se атомом S; 4 – структура с вакансией по атому S; 5 – структура с вакансией по атому Se

возрастанию ε_2 при энергии, соответствующей первому прямому переходу, что свидетельствует о высоком значении силы осциллятора этого перехода (рис. 2).

В дальнейшем эта особенность может быть использована в оптоэлектронике для создания светоизлучающих элементов на базе латеральных гетероструктур из дисульфидов переходных металлов.

На рис. 3 представлены спектры усредненного коэффициента оптического поглощения двух ЛГС с различными видами дефектов. Очевидно, что в исследуемом диапазоне длин



Рис. 3. Усредненный коэффициент оптического поглощения ЛГС MoS_2/WSe_2 (*a*) и $WS_2/MoSe_2$ (*б*): 1 – идеальная структура; 2 – структура с замещением атома S атомом O; 3 – структура с замещением атома Se атомом S; 4 – структура с вакансией по атому S; 5 – структура с вакансией по атому Se

волн кривые не претерпевают существенных изменений независимо от типа ЛГС или типа точечного дефекта. Значения коэффициента поглощения вблизи края собственного поглощения (рис. 3) оказываются больше 10⁵ см⁻¹, что говорит о перспективах использования данных ЛГС в фотовольтаике для создания солнечных элементов.

Литература

1. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials / C. Tan [et al.] // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117. – P. 6225–6331.

2. A review on vertical and lateral heterostructures of semiconducting 2D-MoS₂ with other 2D materials: a feasible perspective for energy conversion / G. Swain [et al.] / Nanoscale. -2021. - Vol. 13. - P. 9908–9944.

3. Recent advances in 2D lateral heterostructures / J. Wang [et al.] / Nano-Micro Lett. – 2019. – Vol. 11:48. – P. 1–31.

4. Krivosheeva, A. V. Heterostructures of two-dimensional

transition metal dichalcogenides: formation, ab initio modelling and possible applications / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.–L. Lazzari // Mater. Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 54. – P. 73–79.

5. Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller / Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, No 16. – P. 11169–11186.

6. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. / P. Blaha [et al.] // J. Chem. Phys. -2020. - Vol. 152. - P. 074101.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦ ЗЕРЕН g-C₃N₄

В. Л. Шапошников¹, А. В. Кривошеева¹, В. А. Пушкарчук¹, А. Л. Пушкарчук², С. А. Кутень³, Д. В. Ермак³, В. Е. Борисенко¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск ²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск ³Институт ядерных проблем, Белорусского государственного университета, г. Минск

В настоящее время использование солнечной энергии является перспективным благодаря широкой доступности и универсальности. В частности, фотокатализ с использованием полупроводников является экологически чистым и может применяться для расщепления воды, снижения уровня углекислого газа и удаления органических загрязнителей из воды и воздуха. При этом сохраняется потребность в новых фотокатализаторах с такими свойствами как дешевизна, распространенность в природе, высокая эффективность, стабильность и простота получения. В последние годы для этих целей изучается графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) благодаря простому изготовлению из недорогих прекурсоров, химической стабильности и активности в видимой части спектра (ширина запрещенной зоны составляет 2,7-2,9 эВ). Однако объемный g-C₃N₄ обладает низкой фотоактивностью из-за быстрой рекомбинации носителей, малой площади поверхности и низкой чувствительности. В то же время, термодинамика и кинетика формирования границ зерен (grain boundaries (GB)), а также особенности электронных свойств g-C₃N₄ остаются малоизученными.

В проведенных нами исследованиях с использованием квантово-химических расчетов с полной оптимизацией геометрии моделировали формирование GB в g-C₃N₄ на примере одного слоя 1CN (C₁₈N₂₇H₉), структура которого после оптимизации приведена на рис. 1. Как видно, он состоит из трех ячеек C₆N₁₀, связанных друг с другом через атом N. Моделирование различных вариантов GB проводили в соответствии с методикой, предложенной в [1, 2]. Были сгенерированы три варианта моделей GB, обозначения которых приведены в табл. 1. В наноструктуре g-C₃N₄+GB_{ON} в одной из C₆N₈ ячеек атом С был заменен атомом О; в наноструктуре g-C₃N₄+GB_{COC} две ячейки C₆N₈ связаны друг с другом через атом O; в наноструктуре g-C₃N₄+GB_{ONO} в двух ячейках C₆N₈ ближайшие к границам атомы С были заменены атомами О. Расчеты проводили методом HF-3c/MINIS/ [2] с использованием программного пакета ORCA 5.03 [3].

Таблица 1

Наноструктура	Обозначение	Атомарное строение
$g-C_3N_4$	1CN	$C_{18}N_{27}H_9$
g-C ₃ N ₄ +GB _{ON}	GB _{ON}	C ₁₇ N ₂₇ H ₉ O
g-C ₃ N ₄ +GB _{COC}	GB _{COC}	$C_{18}N_{26}H_8O$
g-C ₃ N ₄ +GB _{ONO}	GB _{ONO}	$C_{16}N_{27}H_9O_2$

Атомарное строение изучаемых наноструктур

Для данного набора структур методом HF-3с была рассчитана электронная структура. Результаты расчета полной плотности состояний (ППС) соответствующих наноструктур представлены на рис. 2.

В табл. 2 приведены значения энергии высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (НОМО и LUMO соответственно) и $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$. Для стартовой



Рис. 1. Структура 1CN после оптимизации геометрии



Рис. 2. Полные плотности состояний наноструктур: 1СN, GB_{ON}, GB_{COC} и GB_{ONO}

бездефектной модели НОМО сопоставляется с краем валентной зоны, LUMO – с дном зоны проводимости, а ΔE – с запрещенной зоной.

Орбиталь	1CN	GB _{ON}	GB _{COC}	GB _{ONO}
HOMO	-7,87	-8,06	-8,05	-8,09
LUMO	1,37	1,31	1,23	1,50
ΔE	9,24	9,37	9,28	9,58

Характерные значения энергии (эВ) для GB g-C₃N₄

На рис. 3 приведены результаты расчета локализации НОМО и LUMO в исследуемых структурах в виде 3D изоповерхностей.

Установлено, что при формировании слоя 1СN происходит его искажение в центральной области отсутствия атомов с образованием поверхностной волнообразной структуры плотностей состояний. Симметричное расположение величины ППС относительно центра между значениями энергий НОМО и LUMO, по аналогии с графеном, можно рассматривать как начало формирования точки Дирака в этой точке. Изменение ΔE для различных конфигураций границ зерен свидетельствует о возможности управления электронными свойствами слоев g-C₃N₄ точечными дефектами на границах составляющих их кристаллических зерен.

Проведенные расчеты показывают, что край валентной зоны (HOMO) 1CN формируется за счет волновых функций, локализованных на атомах N, а потолок зоны проводимости (LUMO) – за счет волновых функций, локализованных на атомах C. При образовании дефектов в электронной структуре образуется ряд заполненных и вакантных состояний. Причем заполненные состояния стабилизируются и опускаются вглубь валентной зоны, а заполненные состояния отщепляются в запрещенную зону от дна зоны проводимости.





В случае GB_{ON} (GB_{COC}) происходит заметный сдвиг локализации LUMO в область дефекта, содержащего атомы N (C–O–C), а орбиталь образует акцепторное состояние относительно запрещенной зоны бездефектной структуры, которое можно рассматривать как ловушку электронов из зоны проводимости. В области –8,06 эВ формируется заполненное состояние, локализованное на атомах N, не относящихся к дефекту. В случае GB_{ONO} HOMO и LUMO формируются в глубине валентной зоны и зоны проводимости, что не оказывает прямого влияния на проводящие свойства рассматриваемой системы.

Таким образом, при образовании дефектного наноструктурированного g- C_3N_4 , содержащего различные границы зерен, состоящие из атомов азота, в запрещенной зоне формируются наборы примесных уровней, энергетическое положение и локализация которых зависит от атомарной структуры комплекса. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке методов управления электронными свойствами g- C_3N_4 .

Литература

1. Collaborative enhancement of photon harvesting and charge carrier dynamics in carbon nitride photoelectrode / M. Huang [et al.] // Appl. Cat. B: Env. – 2018. – Vol. 237. – P. 783–790.

2. R. Sure, S. Grimme, Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems // J. Comp. Chem. -2013. - Vol. 34. - P. 1672–1685.

3. Neese, F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0. // Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 5, No 12. – P. e1606 (1–15).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ЗОН И СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Последние десятилетия интерметаллические соединения являются объектами пристального изучения благодаря своим свойствам, которые успешно используются в электронике. В частности, полуметалличность в ферромагнитных материалах используется для спинтроники, например, в спиновых инжекторах, магнитных туннельных переходах и в памяти с произвольным доступом [1, 2]. Полуметаллические ферромагнетики обладают 100% спиновой поляризацией изза наличия энергетического зазора для одной из проекций спина на уровне Ферми и ее отсутствия в противоположном спиновом состоянии. В качестве полуметаллических ферромагнетиков отлично подходят сплавы Гейслера на основе кобальта благодаря высоким значениям магнитного момента и температуры Кюри [3]. Одним из наиболее перспективных является Co₂CrAl. Для него была показана возможность увеличения значений спиновой поляризации и температуры Кюри при частичной замене атомов хрома атомами железа [4].

Сплавы Гейслера представляют собой интерметаллические соединения, потенциально обладающие гибкими возможностями выбора компонентов и их расположения в узлах кристаллической решетки, что может обеспечить получение новых материалов с заданными свойствами. Для оценки этих возможностей мы провели моделирование электронных и магнитных свойств трехкомпонентных Co_2XY и четырех-компонентных $Co_2XY_{1-t}Z_t$ сплавов Гейслера, где Y и Z – атомы переходных металлов (Cr, Mn, Fe), а X – атомы III (Al, Ga) и IV групп (Si, Ge, Sn) периодической системы элементов Менделеева.

Моделирование зонных структур и магнитных свойств выполняли в рамках теории функционала плотности (программный код VASP [5]). Первоначально проводилась атомно-структурная оптимизация кристаллических решеток трехкомпонентных сплавов Гейслера Co₂XY, после чего осуществляли формирование сверхрешеток с частичным замещением одних атомов переходных металлов другими. При этом изменяли соотношения и позиции атомов переходных металлов.

В результате проведенных расчетов установлены энергетически стабильные конфигурации ряда соединений вида Co_2XY и $Co_2XY_{1-t}Z_t$, для которых определены параметры решетки, атомные позиции, а также полные магнитные моменты. Анализ полученных численных данных показывает, что постоянные решетки в трехкомпонентных соединениях Co_2XY изменяются от 0,5621 нм для Co_2FeSi до 0,5988 нм для Co_2FeSn . В рамках одной группы (в рядах Al–Ga или Si–Ge–Sn) с ростом номера элемента наблюдается увеличение значений постоянной решетки. Аналогичная тенденция наблюдается для четырехкомпонентных сплавов Гейслера $Co_2XY_{1-t}Z_t$.

Анализ полного магнитного момента сплавов Co₂XY показал его возрастание при переходе от элементов III группы (Al, Ga) к элементам IV (Si, Ge, Sn) в позиции Y. При этом в рамках одной группы в позиции Y магнитный момент при одном элементе X практически не меняется. Также наблюдается рост значений магнитного момента в ряду переходных металлов Cr–Mn–Fe в позиции X. Это может быть

связано с количеством валентных электронов в этих соединениях. Аналогичные зависимости наблюдались для четырехкомпонентных сплавов Co₂XY_{1-t}Z_t.

На рис. 1 и 2 представлены энергетические диаграммы и полные плотности электронных состояний (ПЭС) трехкомпонентных сплавов Гейслера Co₂XY с разным стехиометрическим составом.



Рис. 1. Зонная структура и полные ПЭС Co₂Mn_{0,75}Ge_{1,25} в спин-вверх (слева) и спин-вниз каналах (справа)



Рис. 2. Зонная структура и полные ПЭС Co₂Mn_{1,25}Ge_{0,75} в спин-вверх (слева) и спин-вниз каналах (справа)



Рис. 3. Зонная структура и полные ПЭС Co₂CrMn_{0,25}Ge_{0,75} в спин-вверх (слева) и спин-вниз каналах (справа)



Рис. 4. Зонная структура и полные ПЭС Co₂Mn_{0,75}Cr_{0,25}Ge в спин-вверх (слева) и спин-вниз каналах (справа)

Для сравнения на рис. 3–6 представлены данные, полученные для сплавов Гейслера $Co_2XY_{1-t}Z_t$.

Качественно зонные диаграммы для трех- и четырехкомпонентных сплавов Гейслера подобны, включая их изменения в ряду атомов из одной группы. Это можно объяснить тем, что соединения имеют одинаковую структуру и отличаются лишь входящими элементами, некоторые из которых имеют схожую электронную конфигурацию.



Рис. 5. Зонная структура и полные ПЭС Co₂CrFe_{0,25}Sn_{0,75} в спин-вверх (слева) и спин-вниз каналах (справа)



Рис. 6. Зонная структура и полные ПЭС Co₂MnCr_{0,25}Ga_{0,75} в спин-вверх (слева) и спин-вниз каналах (справа)

Установлено, что в то время как одни соединения являются полуметаллами, т. е. проявляют полупроводниковые свойства в одном спиновом канале и металлические в другом (Co₂CrFeSn, Co₂CrMnGe и Co₂MnCrSi), другие (Co₂CrFeAl) являются металлическими в обоих спиновых каналах. При этом не было обнаружено соединений, демонстрирующих полупроводниковое поведение в обоих спиновых каналах. У ряда исследованных сплавов (таких как Co₂CrMnAl, Co₂MnCrGe, Co₂MnCrSi, Co₂CrMnSn, Co₂MnCrGa), в которых атомы железа не находятся в позиции Y, значения спиновой поляризации достигают 100%.

Полученные данные могут быть использованы при выборе состава сплавов Гейслера для создания новых спинтронных элементов обработки информации.

Работа выполнена в рамках проекта № Т23МЭ-016 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ).

Литература

1. Heusler Alloys. Properties, Growth, Applications / C. Felser, A. Hirohata (Ed.): Springer Series in Materials Science. – 2016. – V. 222.

2. Kundu A. New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures / A. Kundu [et al.] // Sci. Rep. - 2017. – Vol. 7, No 1803. – P. 1–15.

3. Srivastava Y. Structure and magnetic properties of $Co_2(Cr_{1-x}Fe_x)Al$, $(0 \le x \le 1)$ Heusler alloys prepared by mechanical alloying / Y. Srivastava [et al.] // J. Magnetism and Magnetic Materials. -2017. - V.433. - P.141-147.

4. Gonçalves J. N. Volume dependence of magnetic properties in $Co_2Cr_{1-x}Y_xGa$ (Y=Ti-Ni) Heusler alloys: A first-principles study / J. N. Gonçalves [et al.] // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 428. – P. 362–367.

5. Kresse G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller / Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, No 16. – P. 11169–11186.

АДГЕЗИЯ ТИТАН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ К ТИТАНУ

Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, eshpilevsky@rambler.ru, fil@hmti.ac.by

Показано, что при изучении адгезии методом прямого отрыва максимальное значение приложенной силы определяется либо силой адгезии покрытия к подложке либо пределом прочности покрытия. Установлено, что адгезия титан-фуллереновых покрытий к титану зависит от долевого содержания в них фуллеренов. При этом с увеличением доли фуллеренов в покрытии сначала (до 10 объемных % С₆₀) увеличивает адгезию, а при дальнейшем увеличении уменьшает. К росту адгезии приводит нагрев подложки при осаждении покрытий.

Введение. Фуллерены часто рассматривают как инструмент и основу для создания материалов с новыми свойствами. В течение нескольких последних лет авторами проводились работы в направлении поиска путей создания новых покрытий на основе металлов и фуллеренов C_{60} . Исследовались структура, электрические и трибологические свойства пленок и покрытий, полученных конденсацией в вакууме из совмещенных потоков атомов металлов (Cu, Al, Ni, Ti) и молекул фуллерена C_{60} . [1–3].

Титан-фуллереновые покрытия обладают важными для биомедицины свойствами, сочетая в одном материале трудносовместимые характеристики: высокую адгезию и низкий коэффициент трения, высокую прочность и высокую пластичность. В настоящей работе представлены результаты исследования адгезии пленочных композитов системы Ti–C₆₀, которые представляются перспективными для применения в биомедицине, в частности, для изготовления молекулярных фильтров, мембран, различных элементов эндопротезов [3], а также дейтерий аккумулирующих систем [4].

Методика получения покрытий. Формирование металл-фуллереновых материалов из совмещенного атомномолекулярного потока в вакууме осуществляется в три стадии: 1) деструкция исходных веществ; 2) доставка строительных компонентов к подложке; 3) структурирование плёнки на подложке.

Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах ниже 700 К, а температуры испарения металлов составляют, как правило, более 1200 К, то для получения совмещённых атомно-молекулярных потоков использовали два испарителя.

Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке обеспечивалась поддержанием определенного соотношения скоростей поступления молекул фуллерена и атомов металла. Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости скоростей испарения металлов и фуллеренов [5].

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ позволил установить, что титан-фуллереновые покрытия состоят из нескольких фаз: титана, фуллерита, $Ti_xO_yC_{60}$ [6]. Размер структурных элементов слоев $Ti_xO_yC_{60}$ зависит от концентрации фуллерена в сплаве и составляет 10...100 нм. Уменьшение размеров структурных элементов с увеличением концентрации фуллерена объясняется малой подвижностью молекул C_{60} и ограничением ими подвижности атомов титана. Изменение размеров структурных элементов металлфуллереновых покрытий от плотности атомно-молеку-

лярного потока и температуры подложки качественно подтверждает типичные зависимости для металлических пленок. При выбранных технологических режимах поверхности слоев $Ti-C_{60}$ получались качественными: однородными на значимых площадях и хорошо повторяющими рельеф. На рис. 1 представлены микрофотографии вида поверхностей титан-фуллереновых пленок.



Рис. 1. СЭМ-изображение поверхностей пленок Ті– C_{60} , содержащих 5,0 объемных процентов C_{60}

Измерение адгезионной прочности. Адгезия обусловливается, прежде всего, различными видами взаимодействий между молекулами или атомами. Это взаимодействие приводит к образованию межмолекулярной или химической связей. Межмолекулярная связь (ван-дер-ваальсовое взаимодействие) может возникнуть за счёт ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия, которые имеют электромагнитную природу.

На практике возможно применение различных методов отрыва покрытий. Однако наиболее точно определить адгезионную прочность позволяет метод равномерного отрыва. Суть его состоит в следующем: на поверхность плёнки приклеиваются штифты разного диаметра. С помощью разрывной машины определяется сила, при которой плёнка отрывается от подложки. В ряде работ (например, [7, 8]) утверждается, что сила затрачивается на преодоление адгезионного взаимодействия и разрыв самой плёнки и равна сумме:

$$F = f_{a \pi} \cdot S + \sigma_{\pi p} L \cdot d, \qquad (1)$$

где $f_{aдr}$ – сила адгезионной прочности на единице поверхности; S – площадь поверхности, с которой плёнка оторвана; σ_{np} – прочность плёнки на разрыв; L – периметр зоны отрыва плёнки, d – толщина пленки.

Однако это утверждение ошибочно, ибо для того, чтобы покрытие начало деформироваться, а потом произошел разрыв, необходимо, чтобы покрытие отслоилось. Поэтому при исследовании результат всегда соответствует одному (большему) слагаемому (1). Тогда измерения дают адгезию (адгезионную прочность) или прочность покрытия.

Если прочность плёнки «намного меньше» (как заявляют [7, 8]) величины адгезионного взаимодействия с подложкой, то вторым слагаемым в (2) можно пренебречь. Тогда работает уравнение:

$$f_{a,\mu\nu} = F/s = F/(\pi \cdot R^2).$$
⁽²⁾

При слабой адгезии первое слагаемое в (1) мало, поэтому внешняя сила затрачивается в основном на разрыв самой плёнки и можно определить её прочность:

$$\sigma_{\rm np} = F/d \cdot L = F/(2\pi \cdot R \cdot d) . \tag{3}$$

Из уравнений (2) и (3) видно, что если использовать для отрыва покрытия несколько штифтов разного радиуса, то графическое изображение результатов экспериментов в координатах $F/R = \varphi(R)$ позволит выявить, на какой процесс затрачена сила (на разрыв пленки или на отрыв ее от подложки).

В наших экспериментах использовались штифты радиусов R = 2, 4, 7 и 10 мм, которые склеивались с поверхностью образцов эпоксидной смолой, а после выдержки в течении 72 ч с помощью разрывной машины определяли силу, при которой плёнка отрывается от подложки.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Результаты измеренных сил отрыва пленок титан-фуллереновых композитов от титановой подложки подергались графической обработке. Строились зависимости силы отрыва пленок титан-фуллереновых композитов от титановой подложки, деленная на радиус штифтов (F/R) как функция радиусов штифтов (площадок отрыва) R. Для примера, некоторые из этих зависимостей представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимости F/R как функция радиусов площадок отрыва R для покрытий Ti-C₆₀ разного состава: I – Ti; 2 – Ti + 2% C₆₀; 3 – Ti + 10% C₆₀; 4 – Ti + 20% C₆₀

Анализ зависимостей $F/R = \phi(R)$ показывает:

1) экспериментальные точки хорошо укладываются на линейную зависимость; 2) линии проходят через нулевую отметку обоих осей координат.

Отсюда следует, что данные наших экспериментов определяют отрыв пленок титан-фуллереновых композитов от титановой подложки и соответствуют уравнению (2). Ибо если бы на разрыв пленки требовалось приложить силу
большую, чем на отрыв ее от поверхности титана, то на графическом изображении экспериментальные точки укладывались бы вдоль прямой, параллельной оси абсцисс. С другой стороны, эта ситуация ожидаема, поскольку из-за малости толщины пленок ($\leq 0,5$ мкм) площади разрыва и отрыва пленок несоизмеримы.

Для зависимостей (аналогичных рис. 2) определялись тангенсы углов наклона: $\delta(F/R)/\delta R = \pi \cdot f_{aдr}$, по которым вычислялись значения адгезии для пленок с разным содержанием C₆₀, а также для пленок, полученных при различных температурах подложки.

На рис. 3 представлена зависимость адгезионной прочности покрытий $Ti-C_{60}$ от долевого содержания в них фуллеренов (в объемных % C_{60}).



Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности покрытий от долевого содержания в них фуллеренов

Исследования адгезии покрытий из титан-фуллереновых композитов к титановой подложке в металл-фуллереновых структурах наблюдается донорно-акцепторная связь, которая реализуется за счёт передачи и приёма электронов атомами и молекулами конденсированных потоков, взаимодействующих друг с другом [1]. Кроме того, эта связь образуется из-за смещения электронной плотности молекул, получаемых после химической реакции. В свою очередь число связей определяется площадью фактического контакта между атомами и молекулами пленки с подложкой, которое может меняться в зависимости от температурно-временных характеристик. Рис. 4 демонстрирует изменение адгезионной



Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности плёнок от температуры подложки при их получении

прочности плёнок при изменении температуры подложки в процессе получения плёнок.

Титан-фуллереновые покрытия обладают важными механическими, трибологическими, коррозионными свойствами, сочетая в одном материале трудносовместимые свойства (например, малую плотность с высокой прочностью, высокую адгезию и низкий коэффициент трения, высокую прочность и высокую пластичность). Сочетание названных свойств позволяет сделать вывод о перспективности применения титан-фуллереновых покрытий в экстремальных условиях в биомедицине, кораблестроении, авиационной и космической технике.

Заключение. Показано, что адгезия титан-фуллереновых покрытий к титану зависит от долевого содержания в них фуллеренов. При этом значение адгезии с увеличением доли фуллеренов сначала растет (до 10 объемных % С₆₀, а потом уменьшается). К росту адгезии приводит нагрев подложки при осаждении покрытий.

Установленные закономерности объяснены изменением числа донорно-акцепторных связей, вызванного меняющимся соотношением количества атомов титана и молекул фуллерена C₆₀.

Литература

1. Шпилевский Э. М. Актуальные проблемы прочности:

монография в 2 т. / Э. М. Шпилевский // Композиционные материалы на основе металлов и фуллеренов. – Витебск: ВГТУ, 2018. – Т. 2. – С. 428–454.

2. Шпилевский Э. М., Филатов С. А. Фуллеренсодержащие пленки и покрытия // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов. – Донецк. – 2021. – С. 591–595.

3. Shpilevsky E. M. Properties and some applications of fullerene-containing materials / E. M. Shpilevsky, S. A. Filatov // Exploratory materials science research. – 2022. – Vol. 4, No 1. – P. 37–49.

4. Разработка дейтерий-аккумулирующих систем для мишеней нейтронного генератора на основе металлов и углеродных наночастиц : отчет о НИР (заключ.) / ГПНИ «Атомная энергетика, ядерные и радиационные технологии 2.09» : науч. рук. Э. М. Шпилевский. – Минск: ИТМО НАН Беларуси. 2015. – 38 с. – № ГР 20113273.

5. Шпилевский Э. М. Шпилевский М. Э. Особенности формирования металл-фуллереновых пленок в вакууме из совмещенных атомно-молекулярных потоков // Вакуумная техника, материалы и технология. М. : ФГУП «НИИ вакуумной техники им. С. А. Векшинского». – 2010. – С. 121–125.

6. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые материалы и структуры / Э. М. Шпилевский // Высокие технологии в промышленности России: матер. XI Междунар. научно-техн. конф. (Москва, 8–10 сентября 2005 г.). – М. : АО «ЦНИТИ Техномаш». – 2005. – С. 122–130.

7. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. – М. : Химия, 1977. – 352 с.

8. Трегубов И. М. Адгезионная прочность композитных покрытий на основе железа / И. М. Трегубов, М. Ю. Смолякова, М. А. Каширин // Вестник Воронежского государст. техн. ун-та. – 2016. – Т. 12. – № 4. – С. 92–96.

ДИДАКТИКА РАЗВИТИЯ ЛИЧНОСТИ

Э. М. Шпилевский

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

Сформулированы основные современные вызовы обществу в экономике, экологии, педагогике и психологии. Введено понятие «дидактика развития личности» как более широкое, включающее дидактику всех периодов жизни человека. Разработаны предложения для дидактики как науки, так и педагогической практики.

Введение. Дидактика (от греческого didaktos – поучающий, наставляющий, напутствующий) – наука об обучении и образовании, их целях и содержании, методах, средствах и достигнутых результатах. Впервые слово дидактика ввел немецкий педагог Вольфганг Ратке (1571–1635 гг.). Ян Амос Коменский (1592–1670 гг.) трактовал дидактику как универсальное искусство обучения всех всему.

Задачи дидактики: 1) определить чему учить, как учить, кого учить; 2) изучать закономерности учебно-познавательной деятельности учащихся и пути ее активизации в процессе обучения; 3) развивать у учащихся интерес к учебе и творческие способности; 4) совершенствовать организацию процесса обучения и внедрять новые методы.

Дидактика в обычном понимании направлена на помощь учителям, воспитателям и преподавателям выполнять обучающую, развивающую и воспитательную функции. Дидактика развития личности – понятие более широкое ибо включает все периоды жизни человека (младенчество, дошкольный и школьные периоды, периоды профессиональной подготовки, профессионального роста и профессиональной отдачи, а также пенсионный период). Притом, дидактика развития личности для разного периода адресуется не только воспитателям, учителям и преподавателям, но и родителям, а затем и самому воспитуемому, что-то изучающему и совершенствующему себя. В этом отношении многое сделано и опубликовано. Публикации исчисляются тысячами. Воспользовавшись работами [1–4] назовем лишь самых значимых авторов, определивших важнейшие направления и основополагающие принципы педагогики, учитывающие интересы личности и общества.

Константин Дмитриевич Ушинский (1824–1871 гг.) – русский педагог, писатель, один из основоположников научной педагогики в России, считавший что воспитание и образование должны учитывать традиции, географию, исторические особенности каждого народа, что развивает у детей патриотизм, чувство долга перед Отечеством и чувство национальной гордости, которое сочетает в себе уважение к другим народам.

Бенджамин Маклейн Спок (1903–1998 гг.) – американский педиатр, психолог и педагог известный всему миру как автор книг "Ребенок и уход за ним" и "Разговор с матерью", которые были переведены на 42 языка и по общему тиражу уступили лишь Библии.

Михаил Васильевич Ломоносов (1711–1765 гг.) – русский ученый и педагог, утверждавший, что образование должно быть доступным для людей всех сословий, осуществляться преимущественно на родном языке и придерживаться трех принципов: посильности, преемственности и быть развивающим.

Георг Кершенштейнер (1854–1932 гг.) – немецкий педагог, теоретик гражданского воспитания и трудовой школы, требовавший ставить качество приобретаемых навыков выше, чем объём знаний, призывал обучать посредством продуктивного труда. Антон Семенович Макаренко (1888–1939 гг.) – советский педагог, который разработал стройную педагогическую систему, заключающуюся в формировании единого трудового коллектива педагогов и воспитанников, жизнедеятельность которого служит питательной средой для развития личности и индивидуальности.

Мария Монтессори (1870–1952 гг.) – итальянский врач и педагог, разработала метод обучения детей младшего возраста, получивший всемирное признание как «метод Монтессори», в котором делается акцент на развитие собственной инициативы и естественных способностей ребёнка, главным образом путём практических игр.

Джон Дьюи – американский философ, психолог и педагог, реформатор школьного образования. В своих работах он настаивал, чтобы материал обучения был связан с личным опытом учащегося, а обучение велось так, чтобы учащийся полностью и быстро мог использовать все свои способности, «чтобы его глаза, руки и уши стали инструментами, готовыми к действию, чтобы его суждения основывались на понимании условий, в которых ему придётся работать».

Но можно безошибочно этот список продлевать и продлевать, называя А. Дистервега (1790–1886 гг.), Л. Н. Толстого (1828–1910 гг.), А. В. Луначарского (1875–1933 гг.), П. П. Блонского (1884–1941 гг.), В. А. Сухомлинского (1918– 1970 гг.), Б. С. Гершунского (1935–2003 гг.), А. Миллера (1923–2010 гг.) и т. д.

Цель представленной работы: выявить вызовы последних десятилетий педагогической науке и практике, выработать рекомендации по преодолению этих вызовов. Для этого проведен анализ литературных источников, включая периодическую печать и интервью ряда опытных преподавателей университетов.

Современная дидактика и вызовы времени. Ныне действующая дидактика разработана в течение многих сто-

летий и впитала положительный опыт поколений, включая гуманитарные и подлинно демократические принципы, которые учитывают интересы личности и общества. Развитие человечества проходило через обогащение культуры в широком смысле: передача опыта, совершенствование орудий производства, создание социальных объединений, выработка законов общений. Поступательное развитие экономики улучшило качество жизни людей. Правда, еще много бездомных и голодающих, но это из-за несправедливого устройства мира и жадности правящих кругов. При праведной организации и честном распределении произведенных продуктов и товаров проблема может быть снята. Приятно, что увеличилась продолжительность жизни людей, повысился спрос на общую эрудицию специалистов, стала понятна губительность однополярного мира.

Еще 30 лет назад люди верили в светлое будущее человечества. XX век давал большие надежды. НТП и революционные сдвиги в повышении производительности труда, успехи в развитии образования, победа, пусть и очень трудная, над фашизмом, крах колониальной системы, выход человека в космос, использование ядерной энергии в мирных целях – эти надежды превращали в реальность. Несмотря на тяжелое противостояние двух социальных систем (капитализма и социализма) ряд соглашений об ограничениях ядерного оружия (распространения и испытания), обязательства стран Европы, США и Канады содействовать мирному взаимовыгодному сотрудничеству давали возможность народам мира жить и развиваться. В 1991 г. руководство СССР, признав поражение в «холодной войне», уступило коллективному Западу и, не церемонясь с мнением своих народов, ввергло страну в капиталистический путь развития. Идеологические расхождения были сняты. Казалось, будем дружить и достигать новых уровней прогресса. Оказалось, колониальная психология руководства западных стран никуда не делась. Восприняв сдачу позиций Россией как ее слабость, они пошли в наступление, чтобы захватить ресурсы, которые на Земле ограничены.

Серьезные вызовы последних трех десятилетий обусловлены несколькими причинами. Первая – вражда, порожденная ограниченностью ресурсов, которые некоторым хотелось бы пополнять, отнимая их у других. Вторая причина – стремление к праздности значительной части людей. Хотя природа наделила человека ленью не для праздности, а для активации мысли, развития, совершенствования орудий труда, украшения и сохранения Земли. Наука и научнотехнический прогресс, создавшие условия при которых труд одного человека может обеспечить благосостояние нескольких, выступают двойственной причиной изменения мира: с одной стороны – улучшают жизнь человека, с другой – создают массу проблем.

Стремясь легче и меньше работать, люди подошли к границе, за которой уже просматривается ряд грозных опасностей, включая главную – исчезновение человечества как вида. Очаги глобальной опасности уже видны:

– оружие массового поражения, включая ядерное, экологическое, бактериологическое, техногенное;

 формирование «цивилизации праздности» через роботизацию и развитие засасывающей и отупляющей индустрии развлечений;

 возможность создания монстров (бактерии, вирусы, животные, искусственно созданные люди под требуемые функции), а также новых видов энергии, способных разрушить планету, что становится доступным при использовании искусственного интеллекта и неконтролируемых научных экспериментов;

 психологические воздействия, которые уже применяются (искажение правды, подмена правды ложью стала допустима даже в СМИ и публичных высказываниях официальных изданиях, запугивание страхом, воздействие на сознание, программирование поведения через «чипизацию»);

– выросло число переменных, учет которых необходим при принятии решений, что затрудняет выбор правильных;

 возросли случаи социальной спекуляции (отвлекающие рассуждения, выдвижение вымышленных проблем);

 – экологическая катастрофа из-за роста объема отходов (не только загрязнение окружающей среды, но и мутации животных и людей);

 – уход молодых людей от реальности (наркотики, отказ от исторически сложившихся ценностей, мода на сообщества с извращенными потребностями);

 появление фашистствующих группировок не только среди молодых, но и в руководстве ряда стран;

открытое попрание гуманизма, свободы, справедливости, которые наблюдаются в действиях элит ряда капиталистических стран;

– идеология «потребительства» (стремление брать больше, чем нужно и незаслуженно) пропагандируется и навязывается;

– наблюдается значительное увеличение срока детства;

 в результате слома государственной формации СССР
появилось достаточно много людей, у которых давние идеологические скрепы пошатнулись и они растерялись в выборе:
что защищать, за что стоять до последнего;

 возникли серьезные проблемы в подготовке инженерных и научных кадров и их закрепление на рабочих местах
[5];

 – молодые люди стали более прагматичными, общий кругозор сузился, снизился интерес к творчеству и саморазвитию [6].

В дидактике обучения и воспитания необходимо учитывать произошедшие изменения в обществе. Неразрывные процессы обучения и воспитания должны быть связаны с жизнью и повседневной практикой. Воспитательный процесс должен пронизывать все преподаваемые предметы, а полученные знания максимально включать в деятельность обучаемых. Усилить роль коллектива в учебной и общественной деятельности. Избегать формализма и назидательного тона не только в организации проводимых мероприятий, но и в повседневных делах и общении. Уважать в обучаемом растущую личность, даже если эта развивающаяся личность делает ошибки. Показывать красоту родного края, его богатство и неповторимость, служить личным примером в отношениях к делу и к окружающим людям и не будет проблем с воспитанием патриотизма и нравственности ваших подопечных.

Рекомендации к дидактике учения. Учитывая быстрое развитие науки и техники, ускоренный процесс смены технологий, ученые пришли к выводу: человечество вступило в тот период, в котором нельзя получить профессиональные знания на всю жизнь. Знания все время надо пополнять и даже менять направление деятельности. Лозунг: «Знания на всю жизнь!» приходиться поменять на другой: «Учеба через всю жизнь!». Все более важным становятся компетенции личности, а не его диплом. Усиливается личностная ответственность учащегося за получение знаний. Это требует профессиональной поддержки учащегося дидактикой учения. Не претендуя на полноту определения основных положений (принципов) дидактики учения считаю необходимым высказать ряд соображений.

Для успешной учебы и личного развития каждому учащемуся (школьнику, студенту, аспиранту, специалисту любой профессии, пенсионеру) необходимо:

1. Познать себя, свои сильные и слабые стороны. И это не только «сова» вы или «жаворонок», но и природные склонности, физические и умственные возможности.

2. Понимать, что знания и личные качества нужны вам, вашей семье и обществу (государству), которые обеспечивают условия для вашей учебы.

3. Воспринимать учебу как труд, требующий усилий, самодисциплины и постоянства. Знания появляются в результате активной творческой работы учащегося. Поэтому необходимо воспитывать в себе настойчивость и стойкость (умение преодолевать трудности). Использовать лозунг: «Надо!» вместо «Не хочу!».

4. Учиться на хороших примерах и ошибках других. Каждый человек, которого вы встречаете, потенциально способен вас чему-нибудь научить. Даже чей-то плохой поступок может послужить вам уроком, если вы скажете себе: «В подобной ситуации я никогда так не поступлю».

5. Активно работать на учебных занятиях (внимание, восприятие услышанного, выделение из полученной информации главного, нужного).

6. Выработать в себе стремление к пониманию (чаще задавать вопросы, использовать словари, консультации). Для ясного представления любых процессов, явлений и просто фактов главное – выявить причинно-следственную связь, т. е., что послужило причиной, вследствие которой последовало действие. Научиться формулировать вопросы и не бояться их задавать преподавателю (но не для того, чтобы выставиться, а чтобы узнать и глубже понять).

7. Выписывать главные мысли при повторном чтении. Записи должны быть такими, чтобы можно было прочесть и разобраться спустя некоторое время, даже годы.

8. Понимать особенности изучения учебных предметов. Так, для изучения таких дисциплин как физика и химия важны четыре фактора: а) уяснение сущности явления; б) выяснение действующих сил (их величина, направление и последовательность включения), в) установление причинно-следственных связей, г) усвоить базовую терми - нологию (что как называется), включая законы.

Из указанных пунктов только последний требует заучивания. При изучении языков, особенно иностранных, наиболее важным является фактор запоминания. При изучении истории важно уяснить общественно-политический строй и экономическое состояние изучаемой страны и с нею соседствующих стран, исторический фон и важнейшие события в мире изучаемого периода. При изучении географии важны расположение страны на карте мира, населяющие страну коренные народы, граничащие страны, столицы государств и большие города, природа и экономика страны.

Для успешной учебы необходимо принять ряд организационных мер:

1. Эффективно расходовать время. Время – самый ограниченный капитал. Надо научиться управлять этим «капиталом». Но время нам не подвластно и оно уходит в одном направлении – в прошлое. И управлять надо не временем, а собой в текущем времени, распределяя свои дела таким образом, чтобы время расходовать эффективно. Множество людей попусту тратят свое время и энергию потому, что отчетливо не представляют себе, что, собственно, они собираются сделать.

2. Необходимо планировать все свои дела. Установить твердые сроки. Сосредоточиться на главном. Приступать к делу сразу же. Использовать время поездок, ожидания и др. для занятия такими делами как планирование своей работы, обдумывание предстоящих задач, просматривание записей и пр. Надо научиться быть решительным. Не увязать в телефонных разговорах. Оценивать, стоит ли заниматься теми делами, которые отнимают у вас много времени. Самостоятельно находить информацию. Не бояться читать литературу любой сложности, в том числе на иностранных языках.

3. Анализировать прочитанное, исходя из здравого смысла и современных представлений науки. Формулировать

выводы. Старайтесь логично и доступно излагать свои мысли.

4. Не оставлять непонятыми термины, понятия, законы, явления. Ежедневно (возможно по несколько раз) обращаться к словарям для уточнения смысла слов и их правописания. Выделять и конспектировать главные мысли прочитанного или услышанного.

5. Повторение – мать учения! Со временем изучаемое забывается или размывается точность и смысл того, что раньше казалось известным и понятным. Повторение не только восстанавливает забытое, но устанавливает связь с вновь приобретенными знаниями и обеспечивает глубину понимания.

6. Расширять общий кругозор, учитесь радоваться самому процессу познания. Используйте досуг для расширения кругозора и как дополнительную форму образования.

7. Помните: иллюзия знания – хуже незнания. Учитесь быть полезными другим, делать добро людям.

8. Не накапливать непонятой и незакрепленной нужной вам информации. При появлении отставания по текущим занятиям необходимо сделать усилие для вхождения в график и добиться понимания материала, доносимого преподавателем на занятиях.

9. Не стесняться незнания, ибо сегодня не знаешь, завтра будешь знать.

10. Ежедневно, хотя бы 30–40 мин посвящать изучению выбранных иностранных языков.

11. Быть оптимистом, радоваться познанному и увиденному, всему хорошему что вас окружает и тому, что имеете!

12. Полученные знания стараться применять на практике (не только в упражнениях и задачах в учебных целях, но и в повседневных делах). 13. С благодарностью относиться к любым замечаниям, советам и критике.

14. Не увлекаться интернетом. Быстрота и доступность к информации скрывают неизбежный побочный эффект – зависимость от постоянных новостных потоков. Не подсаживайтесь на новости или компьютерные игры.

15. Не стараться познать всё сущее. Лучше стать профессионалом в одном деле, а остальное рассматривать как увлечение и знать на уровне своих интересов.

Заключение. Проведен анализ литературных источников, включая периодическую печать и интервью ряда опытных преподавателей университетов. Сформулированы возникшие проблемы, которые необходимо решить современному обществу в экономике, экологии, педагогике и психологии. Разработаны рекомендации для практической педагогики университетского образования и дидактики учения.

Литература

1. Педагогическая инноватика XX века / Л. И. Богомолова [и др.]; ответ ред. С. И. Дорошенко. – Владимир: ВИТ-принт, 2014. – 368 с.

2. Толстой Л. Н. Педагогические сочинения / Л. Н. Толстой. – М. : Педагогика, 1989. – 542 с.

3. Краевский В. В. Общие основы педагогики : учеб. для студент. высш. педагог. учеб. заведений. – М. : Издательский центр «Академия», 2008. – 256 с.

4. Бочавер С. К. Введение в психологию развития : учеб. пособие / С. К. Бочавер, А. В. Потапова. – М. : Флинта, 2022. – 216 с.

5. Белов В. И. Эскапизм: причины, функции и границы. Инновационная наука. – 2017. – № 03–1. – С. 270–276.

6. Филонов Павел. Судьба гуманизма в XXI столетии // Суть времени (газета). – 22 июня 2021 г., № 432) (Санкт-

Петербург), www.eot.su

7. Тумайкин И. В. Гуманитарий Юга России // Психоло-гические науки. – 2012. – № 2. – С. 72–80.

5. Шпилевский Э. М. Современные проблемы подготовки инженеров и ученых / Э. М. Шпилевский // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. статей. – Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2021. – С. 303–308.

6. Шпилевский Э. М. Потенциал ученого / Э. М. Шпилевский // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. статей. – Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2022. – С. 278–286.

ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ СРЕДА И ПРОБЛЕМЫ УНИВЕРСИТЕТСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Э. М. Шпилевский

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, eshpievsky@rambler.ru

Рассмотрены истоки и динамика формирования нынешней вузовской образовательной среды в Республике Беларусь и возникише проблемы в университетской системе образования. Выделены проблемы, которые должны решаться на уровне коллективов учреждений образования.

Введение. Система образования в Республике Беларусь сравнении с другими странами находится на хорошем В уровне. Сохранены лучшие советские традиции, укреплена материально-техническая база, обновлены лаборатории и учебные аудитории, построены и продолжают строиться общежития, обновляются новые корпуса И старые. увеличилось число вузов с 33 до 50, а численность студентов – в полтора раза. Для получения образования едут молодые люди из многих стран мира. Ныне в Беларуси 30 тысяч обучающихся из-за рубежа. Все это хорошо. Однако проблемы, вызванные необходимостью повышения качества специалистов связи с развитием технологий, требуют в неотлагательного решения. Наиболее важные из назревших Президент Республики Беларусь проблем осветил А. Г. Лукашенко [1]. Действительно, есть проблемы по набору на учебу без учета индивидуальных склонностей, а потом слабая работа (или никакой по привитию любви к избранной профессии), что отрицательно влияет на закрепление кадров на первом рабочем месте, приводит к

375

уходу из профессии. Вузы не успевают за технологиями, молодые специалисты доучиваются на производстве, хотя вопрос было бы этот можно решить, привлекая производственников к преподаванию. Наблюдается недоработка в формировании мировоззрения молодых людей, имеются недостатки в идеологической и воспитательной работе с молодежью, вместо живого слова, личного примера, активной общественной работы в вузовских коллективах часто главенствуют бюрократизм и формализм, есть проблемы с программами, учебниками, с передачей преподавательского опыта молодым.

Образовательная среда, сформированная на традициях коллектива, организационными мерами государственной системы, преподавателями и самими учащимися, во многом определяет качество подготовки специалистов. Этот учебнообразовательный «рассол» обеспечивает поддержку и одновременно увлекает обучаемого (ученика, студента, аспиранта) в интенсивное развитие и самосовершенствование. Погруженный в эту среду через общение с педагогами и со сверстниками не только приобретает компетенции специалиста данного профиля, но и учится оценивать свои возможности, ясному пониманию к чему сремиться и за что в жизни стоять до последнего.

Компетенции специалиста включают не только профессиональные знания, умение их применять, широкий кругозор в смежных разделах деятельности, но и умение пополнять знания, повышать эрудицию, умение работать в коллективе. В последние годы известные фирмы ряда индустриальных стран отмечают как наиболее важный недостаток молодых специалистов – неумение работать в команде. Это явное последствие взращенного индивидуализма и даже борьбы с коллективизмом, которая велась особо рьяно в «перестроечное время» и в постсоветский период. Наряду с борьбой с коллективизмом культвировался тезис, что приобретение знаний – личное дело каждого студента. Однако это не так. Во-первых, государство заинтересовано в наиболее полном раскрытии потенциала каждого гражданина, а во-вторых, практика показала, что раскрытие и реализация личных способностей любого человека идет успешнее, когда интересы личности и государства совпадают.

В настоящей работе на примере физического факультета Белорусского государственного университета рассмотрены истоки и динамика формирования нынешней вузовской образовательной среды в Республике Беларусь и возникшие проблемы в университетской системе образования. Фактический материал получен с использованием метода интервьюирования, который осуществлялся в виде «случайных» бесед, что придало мнениям наибольшую объективность. Использовались также материлы периодической печати и работ [2–5].

Динамика формирования образовательной среды в Республике Беларусь. В 1991 г. наша страна (в то время она называлась СССР) потерпела сокрушительное поражение в «холодной войне». Партийно-административная надстройка страны не справилась с управлением мощного народного хозяйства и по тайному сговору с западными элитами, и прежде всего с элитой США, отказалась от свой идеологии, вековых традиций совместного хозяйствования многонациональных регионов страны и расчленили страну на 15 «независимых» государств, наметив всем республикам роль колониальных придатков стран Запада.

Переход к свободному ценообразованию вызвал рост цен на товары первоочередного спроса. Потеря хозяйственных связей между регионами, разграбление государственной и общесвенной собственности и падение производства вызвали безработицу и всеобщее обнищание простых тружеников и интеллигенции. Физический факультет в одночасье лишился договорных работ с промышленными предприятиями и военными ведомствами. Многие научные сотрудники, конструкторы лишились работы, а учебный процесс – финансовой подпитки и поступлений современного оборудования. Какое-то время еще работало «старое» мышление, общество не осознавало в какую «яму» его опрокинули. Например, в 1993 г. еще по советским решениям в БГУ открыли Нацинальный центр по физике частиц высоких энергий. В первые годы этого тяжёлого для страны время физфак БГУ в силу консерватизма образования, благодаря устоявшимся традициям, сплоченности высокому профессионализму преподаваколлектива И тельского состава как-то выживал. Даже пытался бороться: выдержал жесткий нажим принятия болонской системы, сокращения срока обучения, поголовного перехода преподавания на белорусский язык. Каждую субботу на факультете собирались неравнодушные люди на семинары по обсуждению вопросов подготовки кадров, обоснования открытия новых специальностей, потому как грозило резкое сокращение численности приема на физический факультет.

К 1998 г. численность выпускников физфака снизилась до 135 (для сравнения: в 1981 г. – 352 выпускника, в 1992 г. – 263, в 1993 г. – 258). Наряду с уменьшением численности уменьшилось сотрудников студентов число научноисследовательского сектора, число аспирантов уменьшилось не так сильно (со 100 до 70). Физический факультет вел с институтами Национальной совместные исследования академии наук Беларуси, промышленными объединениями, среди которых ПО «Интеграл» и ОАО «Беларуськалий», с вузами Беларуси и России. Открытость Запада позволила части научных сотрудников и преподавателей факультета наладить связи с зарубежными учеными. В некоторых налаживании связей случаях помогли наши в же

378

выпускники, уехавшие в трудные 90-е годы на работу в зарубежные научные центры.

Сложившиеся на факультете традиции, уникальность кадрового состава, атмосфера творческого взаимодействия так и с внешними научными внутри коллективов, как и промышленными структурами позволили некоторое время противостоять негативным обстоятельствам и обеспечить физическому факультету выполнение важнейших государственных задач: 1) подготовку высококвалифицированных кадров для образования, науки и наукоёмких производств; 2) развитие фундаментальных и прикладных исследований, уровень которых определяет научно-технический прогресс страны; 3) научно-методическое обеспечение преподавания изучения физики на всех уровнях различных форм образования. Однако удерживать давление официальзадобренных иностранными стипендиями ных лиц, И в «цивилизованные» поездками «за опытом» страны становилось все сложнее.

В последующем, после разрушения СССР, все директивы и реформы были направлены на выполнение задачи: сдерживать развитие. Проявленные инициативы по увеличению численности студентов за счет открытия специальностей «Медицинская физика» и «Педагогорганизатор творчества молодежи» (по целевому направлению райисполкомов) были отвергнуты руководством факультета, поскольку создавали ему дополнительную заботу. По той же причине не было принято предложение о расширении масштабов сотрудничества с другими странами и увеличения числа подготавливаемых для других стран специалистов, в том числе высшей квалификации.

В 1998 г. новый импульс развития Белорусскому государственному университету Президент Республики Беларусь А. Г. Лукашенко пытался придать повышением статуса (аналогично МГУ) до министерского уровня. Это

379

решение значительно улучшило материальную базу всех факультетов, в том числе и физического. Капитальный ремонт здания и приобретение целой линейки современного оборудования некоторое воодушевили время на И преподавателей и студентов (хотя не обошлось без запирания дорогостоящего оборудования на ключ на долгие годы – до момента списания). Тогдашнее руководство университета и факультета воспринимали свои должности возможность удовлетворения своих амбиций как карьерного роста, а не как созидательную деятельность на общее благо.

И хотя физфак выстоял: почти сохранил кафедры, базовые для республики специализации, направления научных исследований и часть кадров, а преподаватели старались не снижать высокий уровень преподавания, но дух творчества, коллективизма и уверенности в успехе был потерян. Индивидуализация общества, стремление к наживе обогащению, пропагандируемые СМИ, не обошли И стороной студенческие аудитории и общежития. Духовные скрепы некоторых пошатнулись, личная выгода взяла верх. Но превратить стройные колонны бойцов и ответственных личностей в безликую толпу, жаждущую наживы, не удалось. Беларусь с этим справилась. И все же вернуть энтузиазм, ответственность, нацеленность на созидание и творчество в полной мере ранее многократно обманутым (будь-то родители или воспитатели) оказалось трудно. А молодежь, и студенты в их числе, лишь продукт общества, они жаждут действий, развития и не виноваты, что им навязали «образовательные услуги», устроили «чихарду» с введением «новых стандартов», изменениями учебных планов, отказ от традиций и великих завоеваний прошлого.

К сожалению, на этом этапе своей деятельности физический факультет потерял многие важные для государства позиции. Численность как студентов, так и сотрудников уменьшилась в разы. Дух времени лишил факультет ряда прежних функций, придававших ему общественную значимость и авторитет. Так, перестали работать школа юных физиков и «Малая академия» (НИР школьников, курируемые БГУ), методический совет по преподаванию в БССР, республиках Прибалтики и Калифизики нинградской области, научный семинар по физическим проблемам г. Минска. Перестала действовать обсерватория, уничтожена учебная фильмотека, компьютерные модели вытеснили живой демонстрационный эксперимент. Прежнее лидерство факультета в университете авторитет И выпускников среди выходцев из других вузов потеряны. академических институтов Руководство физического профиля уже предпочитает зачислять на работу и брать в аспирантуру выпускников других вузов.

В нынешнее время, когда Беларусь примкнула к странам, владеющим космическими технологиями, ядерной энергетикой, успешно модернизирует и расширяет все виды производств, на высококомпетентных физиков большой спрос. Страна предоставляет материальную базу и условия для получения знаний для реализации способностей и проявления инициатив, но проблемы не ушли сами по себе. Учебная среда, к сожалению, не всегда оказывается обучающей и воспитывающей. Оказывается «рассол» не всегда содержит нужные компоненты, а бывает, пересыщен ядами.

Общие проблемы университетского образования. К настоящему времени накопилось много общих проблем в системе образования, которые заметно влияют на уровень подготовки выпускников средней школы и дипломированных специалистов. Некоторые из этих причин здесь перечислим.

1. Отход от парадигмы подготовки специалиста, как всесторонне развитой личности, способной творить, к пара-

дигме подготовки специалиста, способного выполнять определенные функции.

2. Рост потребительства в обществе снизил высоты жизненных целей некоторых молодых людей до уровня: «хочу много получать!».

3. Образование отделено от воспитания. СМИ освободили себя от воспитательной и просветительской тематики. Индустрия развлечения стала превращать досуг молодых в «балдение».

4. Следуя лозунгу: «Больше свобод!» в общественном мнении «права» отделили от обязанностей; прихоть «хочу» стала выше необходимого «надо».

5. Гаджеты оторвали студента от библиотеки, закрыли логические каналы мысли, быстрая доступность к информации взрастила лень мышления, иллюзию знаний, потерю интереса к учебе. Потеряна культура мышления от целого к частям, а фрагментарность знаний, часто прикрывается концепцией «плюрализма мнений». Мотивация к учебе и работе снижена до «хочу больше денег», пропал энтузиазм в освоении знаний.

6. Даже в сравнении с советским периодом (а прошло более 30 лет) общественный статус инженера и ученого оказывается низким.

7. Дух преподавателей в перестроечные годы был сломлен. Научно-техническое отставание подорвало инициативу в вузах, на производстве, в молодежной среде. Многие расслабились «демократией».

8. Часть молодёжи заразилась примерами «процветающих» мошенников и казнокрадов. Общее снижение ответственности и «свобода слова» сделали гуманитарные науки привлекательными. На гуманитарных факультетах учиться, а потом работать легче. Это же не мост, не самолет или телебашню строить, которые могут рухнуть, за что придется отвечать.

382

В этой обстановке трудно удержать высокий уровень инженерной и научной подготовки специалистов. Но кто-то должен обслуживать атомную электростанцию, разрабатывать новые материалы, строить мосты, трактора и машины. И строить качественно и надежно, на годы и десятилетия. Развитие техники и технологий требует повышения качества подготовки специалистов, а мы смотрим на результаты 80-х как на маяки.

Обсуждение проблем и возможностей учреждений образования в их решении. Анализ мнений преподавателей, студентов и личные наблюдения позволили сформулировать некоторые проблемы, которые вызваны недоработками и упущениями вузовскими коллективами.

1. Ослаблен отбор по способностям и базовым склонностям, обеспечивающим более полную реализацию природной склонности студентов. Для занятий научной работой или инженерным делом нужны определенные качества, от наличия или отсутствия которых зависит дальнейший успех и в учебе, и профессиональной деятельности. Важны и моральные качества, особенно прямота, искренность, трудолюбие, честность и мотивация выбора той или другой специальности.

2. Погружение в образовательную среду, содействующую развитию личности, приобретению профессиональных знаний и укреплению любви к выбранной профессии. Эту среду создает коллектив факультета, включая обучающихся, которые осознанно окружают себя друзьями и товарищами. Погружение в учебно-научную среду должно в какой-то степени оторвать молодого ученого от «улицы», прежних товарищей, часто обладающих интересами и системой ценностей далеких от творчества и науки.

3. Практика показывает, что только 40% специалистов с высшим образованием работают по специальности. Вопервых, здесь кроется важнейший источник некомпетентности, а следовательно, материальные и моральные потери государства и общества в целом. Во-вторых, низкий профессионализм «съедает» самого работника, что сказывается на здоровье, межличностных отношениях, самочувствии работника и всех, кто с ним соприкасается. В-третьих, осваивание новой специальности без базового образования по новой должности требует значительного времени, в течение которого ставка занята и работы нет.

4. Оторванность учебного процесса от воспитания. Макаренко: «коллектив-творчество-ответствен-Триада ность» воспринята всем миром, а у нас забыта. Построение всех японских фирм основано на принципах работы А. С. Макаренко, а изучение его работ обязательно для всех руководителей. Французская косметическая фирма недавно переиздала собрание сочинений Антона Семеновича. В предисловии написано: «Он сделал для процветания нашей фирмы больше, чем кто бы то ни был». А наши преподаватели часто опираются лишь на личный опыт или на подсмотренное у своего коллеги. Редкий преподавательчитает психолого-педагогическую физик литературу. Конечно, есть отговорка: «нас же призывали не заниматься воспитанием». Но те ошибочные призывы давно пора новый Надо внимательно читать позабыть. «Колекс образования» и действовать, проявляя инициативу, вовлекать студентов в совместное творчество, нацеленное на увеличение багажа знаний и их применения. Необходимо воспитывать умение и желание сочетать пользу для себя и пользу для всех. Общество должно найти силы, чтобы порочную ориентацию на мировую ростовотбросить щическую олигархию. При этом важно чтобы подготовка специалиста не превратила бы его в «общечеловека», лишенного национальности и малой родины, а сохранила его как носителя самобытной культуры.

5. Мотивация и эмоциональный фон обучения важны, поскольку мозг хранит информацию о том, ценно это знание или нет. Если при изучении чего-то нет мотивации, то мозг считает, что это неважно и запоминать будет сложнее. Постоянное повышение мотивации работы как студента, так и ученого или инженера должна планироваться заинтересованными сторонами, т. е. личностью и факультетом, как представителем государства.

6. Иллюзия знаний, которая хуже незнания. Осознавший свое незнание – узнает, а убежденный в своей правоте неуч останется неучем. Качественные специалисты, особенно, научный и инженерный состав – это безопасность страны в самом широком смысле слова, это наше будущее. За высокое качество надо бороться.

7. Практически отсутствует компенсирующее образование, снимающее пробелы средней школы и возникшее отставание студента от учебной программы.

8. Уровень взаимодействия образования, науки и производства не соответствует требованиям времени.

9. Серьезный тормоз в образовании создают сотрудники-«почтальоны», работа которых состоит только в приеме указаний сверху и передаче их подчиненным для исполнения, потом заполненный циркуляр-справку подать наверх. Они послушны, формально исполнительны, не создают проблем инициативами, всегда поддакивают начальству, а потому живучи.

10. Из-за сокращения численности студентов преподавательский состав многие годы не пополнялся молодыми кадрами, что нарушило преемственность поколений, а теперь выливается еще в ряд проблем: (теряются традиции, снижается уровень преподавания, пропадает гордость за свой вуз, нерешенная проблема порождает новую и т. д.).

Сложение названных проблем создает парадокс: все расширяющийся спектр наукоемких производств требует по-

вышения уровня физического образования, а на практике – этот уровень снижается. Хотя с такой проблемой частично сталкиваются и другие факультеты и почти все современные вузы, однако сложившееся положение не должно находить оправдание или успокаивать обоснованиями.

Для успеха требуются постоянное внимание и забота декана, его заместителей, заведующих кафедрами, всего коллектива преподавателей и сотрудников, необходимо вникать в проблемы, их понимать, жить заботами коллектива. События в Минске августа–октября 2020 г. показали, что свои гражданские функции не выполняют и даже не понимают не только некоторые студенты, но даже некоторые преподаватели. Очевидны и недоработка руководства факультета, допустившего ослабление роли коллектива и тенденцию превратить преподавателей в информаторов, оказывающих образовательные услуги, отрыв их не только от воспитательной работы, но и от сокровищ педагогической мысли.

На физическом факультете многие понимают: надо исправлять допущенные за прошедшие десятилетия промахи. В личных разговорах обсуждают, что надо исправлять и какие задачи в ближайшее время факультет должен решить. К сожалению, эти обсуждения кулуарны, были навязаны автором этой статьи и пока не стали рабочими планами и руководством к действию. И все же понимание необходимости движения на кафедрах есть, а завоевание дум коллектива и масштабность охвата - дело времени. Однако некоторые факты настораживают. Например, в 2023 г. в БГУ ликвидировали кафедру энергофизики, что явно опрометчиво и недальновидно. Во-первых, Республика Беларусь только что запустила в работу АЭС. Во-вторых, в рамках НАН Беларуси института энергетического направления работает три (ИТМО, создавший эту кафедру; Институт энергетики; Институт ядерной энергетики). В-третьих, Международная организация ЮНЕСКО поставила энергетику на первое место в числе 10 важнейших проблем человечества на ближайшие 50 лет. Каждый из названных факторов прямо кричит об ошибочности решения. Но есть еще согласование специалистов с потребителями. Оказывается мнения директоров институтов энергетического профиля НАН Беларуси никто и не спрашивал. Принятому решению нет оправданий.

Преподаватели и студенты физического факультета, вспоминая взлеты и падения, креативных студентов, увлеченных и увлекающих преподавателей, сравнивая свои поступки и мысли с возможными действиями своих учителей в нынешних условиях, высказывают свои тревоги, озабоченность за развитие физического факультета. Обсуждают, как вернуть студентам и сотрудникам энтузиазм, ответственность, нацеленность на созидание и творчество.

Большинство преподавателей сами из когорты способных и талантливых. Учебные программы и вся методика, передаваемая из поколения в поколение, нацелена на талантливую молодежь. В советское время высокое качество обучения обеспечивали традиции и жёсткость требований при отборе и в процессе учёбы, оправдываемые жизненной необходимостью в условиях противостояния двух политических систем. Всем было ясно – без профессионалов высокого уровня нас «съедят».

Выводы.

1. Проведен анализ истоков и динамики формирования нынешней вузовской образовательной среды в Республике Беларусь и возникшие проблемы в университетской системе образования. Выделены проблемы уровня учреждений образования.

2. Успешное решение большинства имеющихся проблем – дело учебных заведений. Здоровые силы там есть, только их инициатива придавлена прежними установками: «не высовываться!», «тебе этого не поручали!», «а кому это надо?». 3. Инициативным как преподавателям, так и студентам надо помогать. На это университеты имеют штатные должности по воспитанию, а должности декана не обременены учебной нагрузкой. Кроме того первичные организации профсоюза и БРСМ рады принять активное участие во всех добрых делах.

Литература

1. Лукашенко А. Г. Выступление на встрече с ректорами вузов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://pravo.by/novosti/obshchestvenno-politicheskie-i-v-oblastiprava/2024/february/76799/.

2. Шпилевский Э. М. Возвращаясь к истокам / Э. М. Шпилевский. – Минск : Колорград, 2023. – 435 с.

3. Бочавер С. К. Введение в психологию развития : учеб. пособие / С. К. Бочавер, А. В. Потапова. – М. : Флинта, 2022. – 216 с.

4. Zhaafar K. E., Shpilevsky E. M. Education for an innovative economy // Intern. scientific public. -2010. - Vol. 8, part 2. -P. 129-143.

5. Шпилевский Э. М. Современные проблемы подготовки инженеров и ученых / Э. М. Шпилевский // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. статей. – Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2021. – С. 303–308.

МОДИФИКАЦИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ, МЕЛОМИНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. В. Яковлев, С. В. Брудник, А. А. Алфёров, Е. В. Яковлева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», г. Саратов, Россия, aw_71@mail.ru

Разработка новых углеродных материалов является важной задачей [1]. В качестве перспективного углеродного материала может быть использован оксид графена (ОГ), свойств ограничивает его однако ряд его широкое практическое применение. В связи с этим актуальной на модификация данный момент задачей является ΟГ азотсодержащими соединениями. Целью данной работы является исследование модификации электрохимически синтезированного многослойного оксида графена меламиновыми структурами.

Синтез многослойного ОГ был проведен методом анодной поляризации дисперсного графита в серной кислоте с сообщением электричества 0,7 А·ч/г [2]. В качестве азотсодержащего реагента использовался меламин. Электрохимически синтезированный ОГ (50 мг) был диспергирован в 150 мл воды при воздействии ультразвука в течение часа с последующим добавлением 500 г меламина. Полученную дисперсию перемишивают на магнитной мешалке в течение суток при температуре 25 °C. После перемешивания смесь центрифугируют при 8000 оборотах, декантируя воду и высушивая в течение суток в сушильном шкафу при 90 °С. Полученную смесь переносят в корундовый тигель, помещают на отжиг в муфельную печь при 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Процесс отжига длиться 3 ч. Образцы исследовались с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), Рамановской спектроскопии, а исследование морфологии проводилось с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На рис. 1 представлены дифрактограммы полученного чистого меламина, ОГ и материала меламин–ОГ. Интенсивность пиков ОГ и меламин–ОГ визуально меньше исходного меламина. На дифрактограмме меламин–ОГ присутствует смещённый малоинтенсивный сигнал при $2\theta = 26,86^{\circ}$ базального графита, появление данного сигнала на дифрактограмме обусловлено увеличением дефектности структуры ОГ, пика соответствующего окисленной фазы нет.



Рис.1. Дифрактограммы меламина, оксида графена и оксида графена модифицированного меламином

В спектрах комбинационного рассеивания образцов меламин–ОГ (рис. 2) присутствует D и G полоса, 2D и D + G полосы в положении характерного для OГ, однако в значениях от 1000 до 400 см⁻¹ присутствует ряд мод харак-



Рис. 2. ИК-КР-спектр оксида графена модифицированного меламином

терных для наличия -NH и -CH связей в меламине. Соотношение пиков $I_D/I_G = 1,02$.

Морфология поверхности (рис. 3) меламин–ОГ представлена в виде периодически повторяющихся хаотично расположенных слоёв с различной толщиной.



Рис. 3. Микрофотографии структуры меламин–ОГ при увеличении ×10000 и ×25000

Исходя из полученных данных, структура многослойного оксида графена изменяется за счёт введения меламина, при отжиге которого происходит поликонденсация с образованием полимеламиновых структур встроенных в слои многослойного оксида графена.

Возможности функционализации поверхности оксида графена открывает новое направление в технологии углеродных материалов. В результате проведенных исследований показана возможность электрохимического восстановления многослойного оксида графена.

Литература

1. Li M., Mu B. Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review // Applied Energy. – 2019. – Vol. 242. – P. 695–715.

 Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite / A. V. Yakovlev,
E. V. Yakovleva, V. N. Tseluikin [et al.] // Russ. J. Electrochem. – 2019. – Vol. 55, No 12. – P. 1196–1202.

СОДЕРЖАНИЕ

Амиров Т. Ф. Исследование углеродных продук-
тов процесса пиролиза углеводородного сырья в кон-
денсированных средах
Баграмов Р. Х. Использование бора и фуллерена
С ₆₀ для получения В-С материалов с высоким упругим
восстановлением
Баскаков С. А., Баскакова Ю. В., Кабач-
ков Е. Н., Шульга Ю. М. Быстрая зарядка теплового
аккумулятора на основе парафина с добавкой
0.3 вес. % восстановленного оксида графена
Белко А. В., Никитин А. В. Расчет термодина-
мических свойств фуллеренов группы симметрии
I _b
Богуш В. А., Лабунов В. А., Гусинский А. В.,
Певнева Н. А., Касперович М. М., Кашко И. А.,
Родионова В. Н. Радиозащитные теплопроводящие
полимерные материалы
Босак Н. А., Бушинский М. В., Баран Л. В.,
Малютина-Бронская В. В., Мантыцкая О. С.,
Кузьмицкая А. С. Морфология поверхности, оптиче-
ские и электрофизические свойства пленок
$La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_3$
Брудник С. В., Яковлев А. В., Яковлева Е. В.
Электрохимическая эксфолиация карбонитридных со-
единений на основе меламина
Wang Ting, Комаров Ф. Ф., Пархоменко И. Н.
Слои кремния, гипердопированные селеном, для сол-
нечных элементов и фотоприемников видимого и
ИК-диапазонов
Галиновский А. Л., Терентьева З. С Чжо
Мьо Хтет Исследование результатов ультраструй-
ной обработки жилкостей с функциональными нано-

добавками	46
Горбачев А. А., Третинников О. Н. Усиление	
фотохромных свойств нанокомпозитов органический	
полимер-гетерополикислота с помощью низкомолеку-	
рярных органических добавок	52
Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Солда-	
тов А. Г., Кутень С. А., Ермак Д. В., Пивовар-	
чик Т. С., Мигас Д. Б., Низовцев А. П., Килин С. Я.,	
Мукушева Г. К., Алиева М. Р., Поткин В. И.	
Квантово-химическое моделирование трехкомпонент-	
ных систем: цисплатин или карбоплатин-фуллеренол-	
хинин и сложных эфиров хинина	57
Долгих В. Д. Получение водорода и углеродных	
нанотрубок термокаталитическим разложением метана	
в газовой среде	61
Dronina L. A., Kovalchuk N. G., Papou V. A., Pa-	
tapovich A. V., Prischepa S. L. On-off characteristics of	
photodetectors based on SWCNT-Si heterojunction	66
Журавский Н. А., Коробко Е. В., Марко-	
ва Л. В. Аппроксимация температурной зависимости	
коэффициента теплопроводности магнитореологиче-	
ской жидкости	71
Зерница Д. А., Шепелевич В. Г. Микрострукту-	
ра и стабильность свойств быстрозатвердевших	
эвтектических сплавов Sn–Zn, легированных сурь-	
МОЙ	77
Козодоев С. В., Мухаммад А. И., Гайдук П. И.	
Поглощение ИК-излучения профилированными струк-	
турами Si ₃ N ₄ /Ti/Si ₃ N ₄	82
Колпащиков В. Л., Мечай А. А. Получение теп-	
лоизоляционного наномодифицированного автоклав-	~-
ного ячеистого бетона.	87
Конаков А. О., Воробьева С. А., Дремова Н. Н.,	
Казимиров Н. А., Харченко А. А., Федотов А. К.,	

Федотова Ю. А. Влияние состава электролита на	
морфологию наночастиц никеля электроосажденных	
на поверхность CVD-графена	97
Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Чи-	
жов И. В., Зайков В. А. Воздействие протонного об-	
лучения на структурно-фазовое состояние покрытий	
TiAlSiN, TiAlSiCN	102
Кот В. А. Приближенное решение начальной	
задачи типа Брату в приложении процесса электро-	
спиннинга	107
Кулакович О. С. Флуоресцентный иммуноана-	
лиз с использованием плазмонных нанопленок сереб-	
pa	118
Курапцова А. А., Данилюк А. Л. Зарядовые	
свойства гетероструктуры углеродный композит/крем-	
ний при облучении солнечным светом	123
Makhmanov U. K., Aslonov B. A., Chuliyev T. A.	
Obtaining fullerene nanotubes and controlling their geo-	
metrical dimensions	129
Мискевич А. А., Лойко В. А., Лой-	
ко Н. А., Базылевич В. А., Нестерович Д. Е. Полу-	
аналитичесский метод описания ближнего поля,	
формируемого на поверхности сферических частиц	
двумерного массива при падении плоской	
электромагнитной волны по нормали	132
Мискевич С. А., Комаров Ф. Ф., Ювчен-	
ко В. Н. Моделирование работы биполярных транзи-	
сторных структур в условиях радиационного облуче-	
ния	139
Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Стати-	
стический расчет пространственной корреляционной	
функции флуктуации поля плотности в наноразмерных	
и макроскопических молекулярных системах	144
Низовцев А. П., Пушкарчук А. Л., Салказа-	
нов А. Т., Килин С. Я. Моделирование спектров оп-	

тически детектируемого магнитного резонанса	
индивидуальных спиновых систем ¹⁴ NV- ¹³ C в алмазе	
для векторной магнитометрии 151	
Низовцев А. П., Пушкарчук А. Л., Салказа-	
нов А. Т., Килин С. Я. Моделирование спектров	
оптически детектируемого магнитного резонанса	
крамерсово вырожденных спиновых систем ¹⁵ NV и ¹⁴ NV- ¹³ С в алмазе для магнито- и электромет-	
рии	
Оводок Е. А., Позняк С. К., Мальтанова А. М.,	
Гаевская Т. В., Кашко И. А., Филиппов В. В.,	
Родионова В. Н. Эпоксидные композиты, наполнен-	
ные углеродными нанотрубками и Ni-нанопрово-	
локами, как материал для экранов СВЧ-излуче-	
ния	
Пасовец В. Н., Ковтун В. А. Регрессионная	
модель процесса электроконтактного спекания порош-	
ковой системы «медь-омедненный полимер-углерод-	
ные нанотрубки» 170	
Петкевич А. В., Игнатович Ж. В., Филиппо-	
вич Л. Н., Лемешонок С. Н., Данилова Д. А.,	
Рогачев А. А. Электропроводящие композиционные	
пленки на основе окисленных многостенных углерод-	
ных нанотрубок и полипиррола 176	
Пивоварчик Т. С., Пушкарчук А. Л., Ку-	
тень С. А., Ермак Д. В., Мигас Д. Б. Топологический	
анализ взаимодействия графеновой квантовой точки,	
оксида графена и молекулы доксорубицина мето-	
дом HF-3с 184	
Подрябинкин Д. А. Переключение сопротивле-	
ния наноструктуры резистивной памяти с парамагнит-	
ным оксидом гафния 191	
Полиранора М. Р. Соболора О. И	

Ильин О. И.,. Ильина М. В Исследование влияния материалов электрода на резистивное переключение легированных азотом углеродных нанотрубок.....

196

202

209

216

223

Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Дикусар Е. А., Солдатов А. Г., Килин С.Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Ермак Д. В., Пивоварчик Т. С., Мигас Д. Б., Кульчицкий В. А. Квантово-химическое моделирование методом HF-3C и топологический анализ структуры конъюгатов карбоплатина и цисплатина с фуллеренолом.....

Пушкарчук А. Л., Низовцев А.П., Ермак Д. В., Кутень С. А., Пушкарчук В. А., Килин С. Я., Мichels D. L., Lyakhov D. Нано-МРТ молекул с помощью односпиновых сенсоров в алмазе: квантово-химическое моделирование спектров ЯМР молекулы этилформиата, адсорбированной на поверхности наноалмаза с NV-центром.

Пушкарчук В. А., Низовцев А. П., Могилевцев Д. С., Килин С. Я., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Michels D. L., Lyakhov D. Структурные, электронные и оптические свойства двух NV-центров в наноалмазе как модели квантового излучателя: TDDFT моделирование....

Селивонец А. С., Подрябинкин Д. А., Данилюк А. Л. Конверсия спинового тока в зарядовый в двумерном полуметалле Вейля.....

Сивцова П. А., Шепелевич В. Г. Сравнительная характеристика структуры и свойств бинарных и тройных быстрозатвердевших сплавов системы Al–Co–Zr... 228

Слесаренко Н. А., Черняк А. В., Волков В. И.,

Слесаренко А. А., Баймуратова Г. Р., Хатмул-	
лина К. Г., Ярмоленко О. В. Новые пятикомпонент-	
ные нанокомпозитные электролиты на основе ионных	
жидкостей. Механизм ионного транспорта по данным	
ЯМР	240
Соболева О. И., Ильина М. В., Гафурова Д. Д.,	
Ильин О. И. Влияние концентрации легирующей при-	
меси азота в углеродных нанотрубках на величину	
пьезоэлектрического отклика	246
Солонинкина М. В., Логинов Д. В., Пику-	
лев В. Б., Логинова С. В. Структура и фотолюминес-	
центные свойства продуктов карбонизации природных	
целлюлозосодержащих материалов	252
Стебелева О. П., Кашкина Л. В., Лозин М. А.,	
Пряжников М. И. Жидкофазная эксфолиация при-	
родных графитов ГАК-2, ГК-1	257
Судник Л. В., Лученок А. Р., Гапоненко Н. В.,	
Семченко А. В. Влияние ударно-волнового нагру-	
жения на структуру и функциональные свойства мате-	
риалов на основе наноструктурированных оксидных	
полупроводников	263
Тарасов Д. С., Самцов М. П., Ощепкова Ю. И.,	
Луговский А. П. Спектрально-люминесцентные свой-	
ства молекул индотрикарбоцианиновых красителей	
при комплесообразовании с полипептидами	269
Тувалев И. И., Мурзаев Р. Т. Молекулярно-	
динамическое моделирование устойчивости и дефор-	
мационного поведения композита графеновый	
аэрогель/никель	275
Ульянова Т. М., Евтухов В. Л., Овсеенко Л. В.	
Структурные и физико-химические характеристики	
кальцийфосфатной керамики, полученной на основе	
биогенного материала	281
Урбанович В. С., Леончик С. В., Matović В.,	

Maksimović V., Cvijović-Alagić I., Маликина Т. Д.,	
Шлома Е. Н., Лавыш Е. О., Нисс В. С., Григо-	
рьев С. В. Свойства интерметаллических композитов	
$TiAl-TiB_2$, спеченных под высоким давлением 28	39
Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С.,	
Гавриленко Н. А., Батырев Е. В. Композиционные	
материалы на основе полилактида для 3D-биоприн-	
тинга 29)6
Филатов С. А., Кернасовский Ю. М.,	
Таратын И. А., Долгих М. Н., Филатова О. С.,	
Гавриленко Н. А., Батырев Е. В. Моделирование	
спектральных характеристик датчика теплового потока	
с поглощающей метаповерхностью 30)1
Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С.,	
Гавриленко Н. А., Батырев Е. В. Электрогидро-	
динамическое формирование наноразмерных покры-	
тий на поверхности полимерных имплантатов и тесто-	
вых биоинженерных конструкций 31	0
Филоненко В. П., Шипков А. Н., Зибров И. П.,	
Баграмов Р. Х., Анохин А. С., Бондарь И. В.,	
Ткаченко В. В. Наноструктурированные компакты на	
основе алмазоподобного нитрида бора 31	8
Khaydarov R. R., Gapurova O. U., Garipov I. T. ,	
Praveen Thaggikuppe Krishnamurthy Synthesis of	
surface modified carbon nanotubes for biomedical applica-	
tions	22
Хейфец М. Л., Колмакова А. А., Лермон-	
тов С. А., Малкова А. Н., Филиппова А. Д., Кот-	
цов С. Ю., Баранчиков А. Е., Ивано-	
ва О. С., Каплан М. А., Иванов В. К., Колма-	
ков А.Г. Получение и свойства углеродных аэроге-	
лей 32	25
Хейфец М. Л., Колмакова А. А.,	
тов С. А., Малкова А. Н., Филиппова А. Д., Кот-	

цов С. Ю., Баранчиков А. Е., Ивано-	
ва О. С., Иванов В. К., Колмаков А.Г.	
план М. А., Свойства PMSQ аэрогелей, полученных	
при атмосферном давлении и в сверхкритических ус-	
ЛОВЯХ	328
Целуйкин В. Н., Джумиева А. С., Трибис А. И.,	
Тихонов Д. А., Яковлев А. В. Электрохимическое	
формирование и свойства композиционных покрытий	
на основе никеля с многослойным оксидом графена	333
Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Бори-	
сенко В. Е. Электронные и оптические свойста лате-	
ральных гетероструктур из дисульфидов переходных	
металлов, содержащих дефекты и примеси	337
Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Пуш-	
карчук В. А., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Ер-	
мак Д. В., Борисенко В. Е. Электронные свойства	
границ зерен g-C ₃ N ₄	343
Шапошников В. Л., Кривошеева А. В. Энерге-	
тическая структура электронных зон и спиновые свой-	
ства кобальтсодержащих сплавов Гейслера	349
Шпилевский Э. М., Филатов С. А. Адгезия ти-	
тан-фуллереновых покрытий к титану	355
Шпилевский Э. М. Дидактика развития лично-	
сти	363
Шпилевский Э. М. Образовательная среда и	
проблемы университетского образования	375
Яковлев А. В., Брудник С. В., Алфёров А. А.,	
Яковлева Е. В. Модификация многослойного оксида	
графена, полученного электрохимическим методом,	
меломиновыми соединениями	389

Научное издание

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Компьютерная верстка Н. А. Гавриленко, С. И. Сауляк

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

Подписано в печать 29.10.2024 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офисная. Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 23,3. Уч.-изд. л. 17,11. Тираж 50 экз. Заказ 18.

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