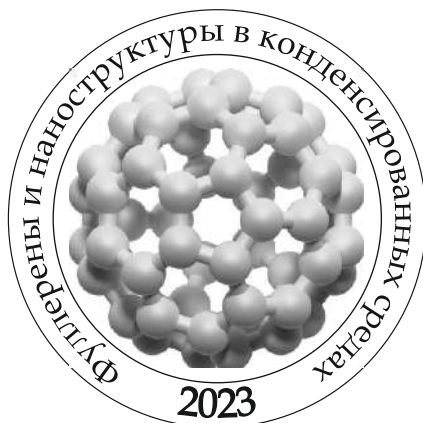


# ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Сборник научных статей



Минск 2023

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

**ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2023

УДК 531.4:621.3

Приведены наиболее значимые результаты исследований по синтезу материалов, содержащих углеродные наночастицы и изучению их свойств. Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

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

ISBN 978-985-7138-26-5

© Институт тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2023

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ  
НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНОГО  
КАРБИДА ТИТАНА  $Ti_3C_2$  (MXENE)**

**И. А. Авдейчик, Е. А. Оводок,  
С. К. Позняк, Т. В. Гаевская**

Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Беларусь, [ovodok@bsu.by](mailto:ovodok@bsu.by)

Электрохимическое накопление энергии является актуальной темой современных исследований, направленных на удовлетворение высоких потребностей общества в электроэнергии. Одним из типов устройств, используемых для этих целей, являются электрохимические суперконденсаторы – устройства, накапливающие заряд за счёт физико-химических процессов: адсорбции заряженных частиц на развитой поверхности электродов и/или окислительно-восстановительных поверхностных процессов [1]. При разработке таких устройств важной задачей является поиск и оптимизация материалов, используемых в качестве электродов. Для их производства широко используют материалы на основе оксидов переходных металлов ( $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $RuO_2$  и др.), а также проводящих полимеров (полианилин, полипиррол и др.) [2]. Другим типом используемых материалов являются материалы на основе углерода (графен, углеродные нанотрубки); электроды на их основе характеризуются высокой удельной площадью поверхности, быстрой скоростью переноса электронов и низкой стоимостью изготовления [2]. В настоящее время для применения в суперконденсаторах исследуются новые материалы на основе  $2D$  карбидов металлов (MXene). Высокая электропроводность, развитая поверх-

ность и гидрофильность поверхности определяют высокую гравиметрическую ёмкость электродов на их основе [1, 3].

Цель данной работы – исследование тонкопленочных образцов на основе MXene, полученных различными способами, для применения в качестве электродов в электрохимических суперконденсаторах.

**Методика эксперимента.** Частицы MXene ( $Ti_3C_2$ ) получали обработкой MAX фазы ( $Ti_3AlC_2$ ) в солянокислом растворе фторида лития ( $LiF + HCl$ ) [4]. Порошок  $Ti_3AlC_2$  (0,5 г) помещали в 10 см<sup>3</sup> раствора  $LiF$  (3 моль/дм<sup>3</sup>) +  $HCl$  (9 моль/дм<sup>3</sup>) и перемешивали суспензию при 30 °С в течение 24 ч. Из синтезированных частиц MXene получали устойчивый водный коллоидный раствор с концентрацией частиц 5 г/дм<sup>3</sup>. Тонкопленочные образцы получали тремя способами: 1) вакуумной фильтрации коллоидного раствора MXene на полипропиленовом фильтре Celgard 3501 (размер пор 64 нм); 2) вакуумной фильтрации раствора MXene на капроновом фильтре (размер пор 200 нм); 3) распыления. Распыляли коллоидный раствор MXene на подложки из стеклоуглерода (25,0×15,0×2,5 мм) с последующей сушкой образцов при 60 °С. Толщину образцов определяли по поперечному срезу пленки на СЭМ (табл. 1).

Таблица 1

Способы и типы исследуемых тонкопленочных образцов MXene

№ обр.	Способ получения	Тип образца	Толщина, образца, мкм
1	Фильтрация, фильтр Celgard 3501 (поры 60 нм)	Индивидуальная пленка MXene, отделенная от фильтра	11,5
2	Фильтрация, капроновый фильтр (поры 200 нм)	Пленка MXene на фильтрующем материале	10,0
3	Распыление	Пленка MXene на стеклоуглероде	9,0

**Методы исследования.** Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MRD с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Морфологические особенности образцов исследовали на сканирующем LEO-1420 и просвечивающем LEO-906E электронных микроскопах. Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с использованием метода циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -0,75 до 0,15 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Скорость развёртки потенциала составляла 20 мВ/с. Гравиметрическую ёмкость исследуемых образцов ( $C_g$ , Ф/г) определяли по формуле (1):

$$C_g = \frac{1}{v} \frac{\int_{E_2}^{E_1} j dE}{\Delta E \cdot m}, \quad (1)$$

где  $v$  – скорость развёртки потенциала, В/с;  $E_1$ ,  $E_2$  – начальный и конечный потенциалы, В;  $j$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>,  $E$  – электродный потенциал, В;  $\Delta E$  – окно потенциалов ( $E_2 - E_1$ ), В;  $m$  – масса МХене, г [5].

**Результаты и обсуждение.** В результате синтеза МХене из МАХ фазы ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ) формируются плоские наночастицы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , латеральный размер которых достигает 3 мкм (рис. 1, а). При полном разделении наночастицы в поперечнике включают 5 чередующихся слоев атомов титана и углерода: Ti/C/Ti/C/Ti [1].

На рентгенограмме полученного МХене наблюдаются характерные пики, обусловленные отражением от семейства кристаллографических плоскостей  $00l$ , где  $l$  принимает четные значения от 2 до 10 (рис. 1, б). Отсутствие пиков, характерных для МАХ фазы ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ), свидетельствует о

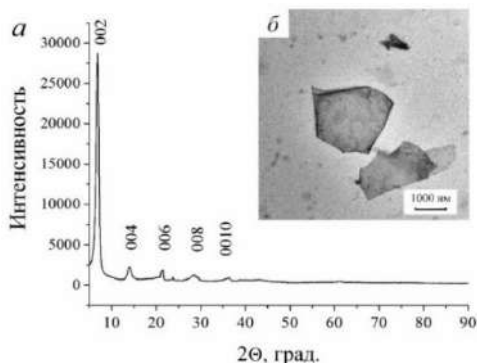


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и ПЭМ снимок (б) полученных частиц MXene

полном удалении атомов Al из ее структуры и успешном формировании частиц  $Ti_3C_2$ .

На основе синтезированных частиц MXene были сформированы тонкопленочные образцы различными способами. На рис. 2 представлены СЭМ снимки поперечного среза полученных тонкопленочных образцов. Как видно из рисунка образцы имеют слоистую структуру, причем частицы MXene укладываются друг на друга плоскими сторонами. Характерно, что образцы, полученные методом распыления, имеют более плотную структуру, чем образцы, полученные вакуумной фильтрацией.

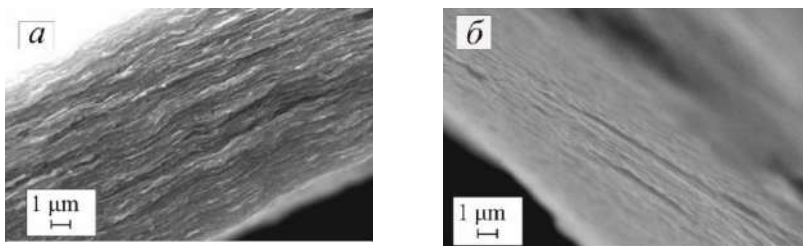


Рис. 2. СЭМ снимки пленок MXene ( $Ti_3C_2$ ), полученных методом вакуумной фильтрации на полипропиленовой мембране Celgard 3501 (а) и распыления (б)

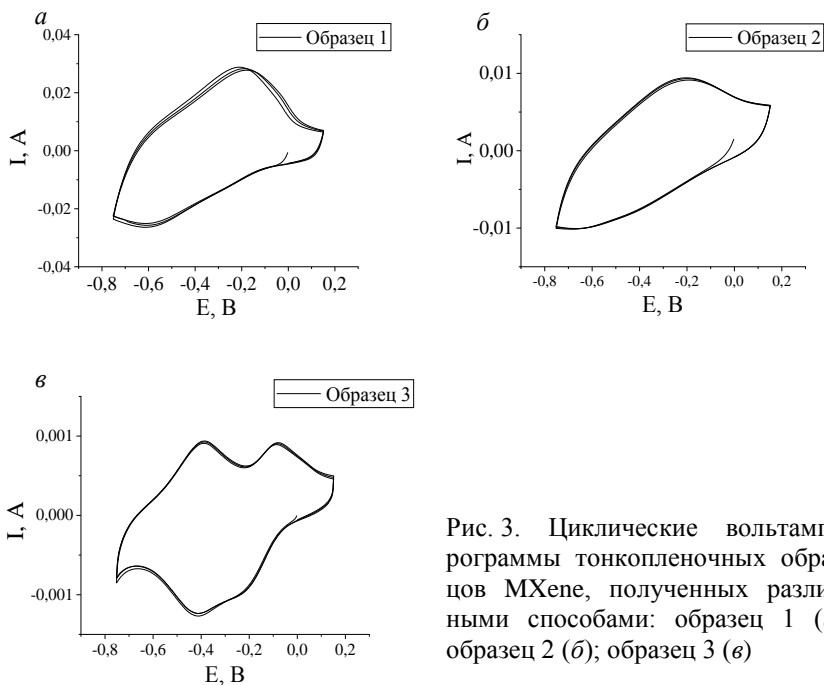


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы тонкопленочных образцов MXene, полученных различными способами: образец 1 (а); образец 2 (б); образец 3 (в)

На рис. 3 изображены циклические вольтамперограммы плёночных образцов, полученных различными способами. Вольтамперограммы образцов 1 и 2 существенно не отличаются по виду. Их форма схожа с кривыми, характерными для электродов на основе MXene, описанными ранее [5]. На вольтамперограмме образца 3 наблюдаются две пары сопряженных анодных и катодных пиков, которые могут быть связаны как с процессами интеркаляции  $\text{H}^+$ -ионов, так и с окислением/восстановлением поверхностных групп [5].

В табл. 2 приведены гравиметрические ёмкости тонкопленочных образцов MXene, полученных различными способами. Наибольшей ёмкостью 499,0 Ф/г характеризуется образец 1, наименьшей ёмкостью 24,5 Ф/г – образец 3. Высокая ёмкость образца 1, по-видимому, обусловлена его



заметно более рыхлой слоистой структурой по сравнению с образцами 2 и 3. В этом случае раствор электролита проникает по всему объему пленки, и ионы водорода взаимодействуют с большим количеством частиц MXene. В то же время для самого плотного образца 3 такое взаимодействие возможно только с поверхностью и приповерхностными слоями образца.

Таблица 2

Гравиметрические ёмкости тонкопленочных образцов MXene, полученных различными способами

№ обр.	Способ получения	Гравиметрическая ёмкость, Ф/г
1	Фильтрация, фильтр Celgard 3501 (поры 60 нм)	499,0
2	Фильтрация, капроновый фильтр (поры 200 нм)	171,0
3	Распыление	24,5

**Заключение.** Наночастицы  $Ti_3C_2$  (MXene) получены обработкой МАХ фазы  $Ti_3AlC_2$  в растворе  $LiF + HCl$ . Факт формирования  $Ti_3C_2$  (MXene) в форме 2D наночастиц подтверждается методами РФА и ПЭМ. На основе концентрированных коллоидов MXene сформированы тонкопленочные образцы различными способами. Наибольшей гравиметрической ёмкостью (499,0 Ф/г) характеризуется образец, полученный вакуумной фильтрацией на фильтре Celgard 3501, наименьшей ёмкостью (24,5 Ф/г) – образец, полученный методом распыления.

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

## Литература

1. Research Progress on MXene-Based Flexible Supercapacitors: A Review Shen B. [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12, №. 8. – P. 1099.
2. Recent advancements in supercapacitor technology / W. Raza. [et al.] // Nano Energy. – 2018. – Vol. 52. – P. 441–473.
3. Insights into 2D/2D MXene heterostructures for improved synergy in structure toward next generation supercapacitors: A review / K. Nasrin [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32, №. 18. – P. 211–267.
4. Synthesis of  $Ti_3AlC_2$  Max Phase Under Vacuum, its Structural Characterisation and Using for  $Ti_3C_2T_x$  Mxene Preparation / E. A. Ovodok [et al.] // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 771. – P. 139759.
5. Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance / J. Yan [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2017. – Vol. 27. – №. 30. – P. 1701264.

## **ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ**

**М. С. Баранова, А. В. Кухарев, А. Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Исследования воздействия электромагнитных импульсов (ЭМИ) создаваемых природными явлениями (грозовые разряды) или мощными взрывами, в том числе ядерными, на функционирование радиоэлектронных устройств не теряет своей актуальности в настоящее время. Появление новых материалов в микро- и наноэлектронике, разработка новой элементной базы, создание энергоэффективных приборов обработки информации требует также совершенствования методов защиты их от воздействия ЭМИ. В этом плане актуальным является моделирование воздействия ЭМИ на углеродные наноконпозиты (УНК), перспективные как для применения в качестве защитных экранов от внешних электромагнитных полей и радиопоглощающих материалов (РПМ), так и для детекторов излучений в различных частотных диапазонах. УНК, содержащие различные структурные элементы, такие как углеродные нити, наночастицы различных материалов, в том числе металлов и диэлектриков, дефектные области, переходные оболочки между различными структурными элементами, примесные кластеры, воздушные или вакуумные промежутки (наличие пористости), отличаются тем, что к ним затруднительно применение традиционных подходов или моделей, описывающих взаимодействие с электромагнитным излучением и с ЭМИ. В настоящее время не существует механизмов и моделей адекват-

ватно описывающих взаимодействие электромагнитного излучения и тем более ЭМИ с УНК по причине уникальности их структуры, состава и морфологии. В этом плане одним из перспективных подходов является использование методов эффективной среды [1]. Возможность применения таких подходов обусловлена тем обстоятельством, что нет необходимости решать уравнения Максвелла для таких неоднородных и неупорядоченных систем, какими являются УНК, если размеры его структурных элементов существенно меньше длины волны падающего на УНК излучения или обратной частоты ЭМИ.

При моделировании воздействия ЭМИ УНК рассматриваются как наборы передающих линий (transmission lines) с потерями (losses), которые характеризуются заданными импедансами. На них действуют ЭМИ, индуцируя в передающих линиях импульсы тока  $I$ , напряжения  $V$  или напряженности электрического поля  $E$ . Эффективность защиты от ЭМИ определяется как  $SE = 20\log(V/V_{inc})$  или  $SE = 20\log(E/E_{inc})$ . Здесь  $V_{inc}$ ,  $E_{inc}$  амплитуды падающих (incident) волн напряжения или электрического поля. Источники напряжения и тока на передающей линии (рис. 1) создают бегущие волны напряжения и тока.

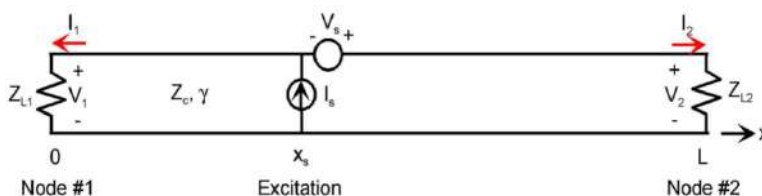


Рис. 1. Представление передающей линии с источником возбуждения

Моделирование наведенного напряжения и тока проводится с помощью уравнений BLT (Baum, Liu and Tesche), зависящих от времени [2, 3]. В уравнениях BLT все отклики

в частотной области выражаются через переменную преобразования Лапласа  $s = \sigma + j\omega$ .

На концах передающей линии падающие волны напряжения выражаются в матричной форме [3]:

$$\begin{bmatrix} V_1^{\text{inc}} \\ V_2^{\text{inc}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & e^{-\gamma(s)L} \\ e^{-\gamma(s)L} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1^{\text{ref}} \\ V_2^{\text{ref}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} S_1(s) \\ S_2(s) \end{bmatrix},$$

$$[S] = \begin{bmatrix} S_1(s) \\ S_2(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(1/2)[V_s(s) - Z_c(s)I_s(s)] e^{-\gamma(s)x_s} \\ (1/2)[V_s(s) + Z_c(s)I_s(s)] e^{-\gamma(s)(L-x_s)} \end{bmatrix},$$

где члены  $V_1^{\text{inc}}$  и  $V_2^{\text{inc}}$  – падающие волны напряжения, а  $V_1^{\text{ref}}$  и  $V_2^{\text{ref}}$  отраженные волны напряжения в узлах 1 и 2,  $\gamma$  – постоянная распространения,  $Z_c$  – характеристический импеданс передающей линии. Частотно-зависимый вектор  $[S]$  характеризует источник возбуждения. Он выражается в сосредоточенных источниках напряжения и тока  $V_s$  и  $I_s$  (рис. 1).

На обоих концах передающей линии падающая и отраженная волны напряжения связаны соотношением посредством частотно-зависимых коэффициентов отражения на каждом конце линии,  $\rho(s) = [Z_L(s) - Z_c(s)]/[Z_L(s) + Z_c(s)]$ . Полный вектор напряжений на нагрузках передающей линии для частотной области

$$\begin{bmatrix} V_1(s) \\ V_2(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \rho_1(s) & 0 \\ 0 & 1 + \rho_2(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & e^{-\gamma(s)L} \\ e^{-\gamma(s)L} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1(s) & 0 \\ 0 & \rho_1(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1(s) \\ S_2(s) \end{bmatrix}.$$

Аналогичный вектор, включающий бегущие волны тока, дают уравнения BLT для токов нагрузки. Результирующее уравнение BLT имеет вид [3]:

$$\begin{bmatrix} I_1(s) \\ I_2(s) \end{bmatrix} = \frac{1}{Z_c(s)} \begin{bmatrix} V_1(s) \\ V_2(s) \end{bmatrix}.$$

Для решения уравнений ВЛТ во временной области существует несколько основных переходных характеристик, которые должны быть рассчитаны на основе их аналогов в частотной области. Эти пары преобразований Лапласа равны  $g(t,x) \Leftrightarrow G(s,x)$ ;  $z_c(t) \Leftrightarrow Z_c(s)$ ;  $y_c(t) \Leftrightarrow Y_c(s)$ ;  $r(t) \Leftrightarrow \rho(s)$ .

$G(s,x) = \exp[-\gamma(s)x]$  – переходная функция распространения. Переходным аналогом импеданса  $Z_c(s)$  является импульс (скачок) импеданса  $z_c(t)$ ,  $y_c(t)$  соответствует преобразованию проводимости  $Y_c(s)$  линии в импульсную проводимость или скачок проводимости. Коэффициент нестационарного отражения  $r(t)$  (по одному для каждого конца линии) зависит как от свойств линии, так и от природы конечных сопротивлений.

Таким образом, ЭМИ возбуждает колебания тока и напряжения в передающей линии, которые приводят к скачкам импеданса и проводимости линии. Они влияют на нагрузку линии, приводят к возникновению переходных процессов (волны напряжения и тока), которые отражаются от узлов линии и формируют время отклика на ЭМИ.

С помощью описанного выше подхода проведено моделирование воздействия ЭМИ на модельный УНК. Воздействие ЭМИ рассматривалось для частотного диапазона 0,1–200 ГГц, длительность ЭМИ от 100 нс до 1 мкс, наводимое ЭМИ напряжение до 1 кВ. Рассмотрен случай, когда воздействие ЭМИ не сопровождается явлениями электрического пробоя, а ведет только к появлению наведенных электрических потенциалов, формированию заряженных областей с накоплением заряда, генерации неравновесных носителей заряда, сопровождающейся их рекомбинацией. Указанные процессы приводят к изменению электродинамических параметров УНК, его комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости в исследуемом частотном диапазоне 0,1–200 ГГц. Показано, что происходит это при изменении электропроводности композита, а также за счет влияния наведен-

ного напряжения на индуктивность углеродных нитей, импедансы интерфейсов между различными структурными элементами УНК. Особенно чувствительны к изменению зарядовых свойств композита импедансы интерфейсов между его различными структурными элементами, что приводит к изменению резонансных частот LRC контуров, которыми описываются такие импедансы, а также параметры других реактивных элементов, сформированных углеродными нитями, емкостями воздушных (вакуумных) промежутков и активными сопротивлениями структурных элементов УНК.

В конечном итоге как показали полученные оценки это повлияет на коэффициенты отражения (рис. 2), пропускания и поглощения, изменит их значения.

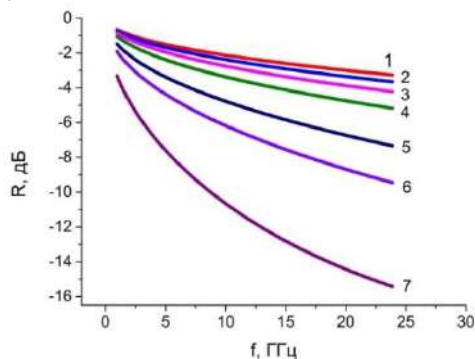


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента отражения при различных значениях проводимости углеродного нанокompозита, изменение которой обусловлено действием ЭМИ: 1 – 25 См/м, 2 – 20, 3 – 15, 4 – 10, 5 – 5, 6 – 3, 7 – 1

Также следует учитывать наличие остаточных напряжений и заряда, который не может быть удален в процессе его стекания.

Проведенное схемотехническое моделирование для расчетов распределения и последствия импульсов напряжения и тока, изменения импедансных характеристик с при-

менением моделей на основании уравнений ВЛТ показало, что в наноструктурах на основе УНК, механизм воздействия ЭМИ, связанный с релаксацией зарядовых эффектов, характеризуется снижением напряженности электрического поля с 50 кВ/м до порога 1–7 кВ/м за время отклика 2,5 нс.

Полученные результаты предназначены для разработки методов защиты от воздействия электромагнитных импульсов наноструктур на основе углеродных композитов.

## Литература

1. Юрасов А. Н. Методы эффективной среды как оптимальные методы моделирования физических свойств наноструктур / А. Н. Юрасов, М. М. Яшин // Russian Technological Journal. – 2020. – Т. 8, № 5. – С. 68–77.

2. Zhou X. Responses of transmission-line networks to electrostatic discharge electromagnetic pulses / X. Zhou, Q. Wang, Y. Li // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 418. – P. 012050 (7pp.).

3. Teche F. Development and Use of the BLT Equation in the Time Domain as Applied to a Coaxial Cable / F. Teche // IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility. – 2007. – Vol. 49, Iss. 1. – P. 3–11.



## **ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ КОМПОЗИТАМИ**

**М. С. Баранова, А. А. Лихачев, А. Л. Данилюк**

Углеродный наноструктурированный композит (УНК) может быть использован в качестве поглотителей электромагнитного излучения (ЭМИ) [1]. Макроструктура такого материала оказывает непосредственное влияние на рабочий диапазон частот, а также на значения коэффициентов отражения ( $R$ ), поглощения ( $D$ ) и пропускания ( $T$ ) ЭМИ в этом диапазоне частот.

Макроструктуру УНК можно представить в виде набора структурных элементов: матрица (наполнитель), волокна и интерфейсы, а также магнитные наночастицы. В рамках физико-математического описания УНК волокна и интерфейсы задаются в виде распределенной системы, состоящей из резистивных, индуктивных и емкостных связей между отдельными ее компонентами ( $RLC$ -контур), учет влияния магнитных наночастиц осуществляется с помощью подхода эффективной среды и данных моделирования методами из первых принципов, матрица (наполнитель) задается непосредственно материальными параметрами, полученными из литературных источников (эксперимента). На рис. 1 представлены логические блоки, разрабатываемого программного обеспечения (ПО), с отображением входных параметров.

При разработке ПО для анализа УНК учтены ряд функциональных и технических требований.

ПО обеспечивает моделирование абсорбционных свойств УНК. Реализованы модули для расчета электродинамических параметров структурных элементов УНК с использованием соответствующих физических моделей. Предусмотрена возможность пользовательского ввода параметров для ввода дополнительных структурных элементов. Для визуализации и анализа результатов расчетов реализована возможность создания графиков.



Рис. 1. Блоки ПО

ПО разработано с использованием языка программирования *Python*. *Python* поддерживает кросс-платформенную разработку, что позволяет работать на различных операционных системах. Для хранения и управления большим объемом данных, связанных с описанием структурных элементов УНК и возможности корректировки и ввода параметров ПО поддерживает использование базы данных *SQLite*.

Предусмотрено наличие интуитивно понятного и простого в использовании графического интерфейса пользовате-

ля (GUI). GUI предоставляет доступ ко всем функциональным возможностям ПО, в дальнейшем планируется ввести удобные инструменты для настройки визуализации результатов. Архитектура ПО представлена на рис. 2.



Рис. 2. Архитектура ПО

Общая структура разработанного ПО для расчета абсорбционных свойств УНК состоит из следующих блоков: пользовательский интерфейс, блок для пользовательского ввода электродинамических параметров, блок для расчета электродинамических параметров структурных элементов с помощью *RLC*-контуров, блок для расчета электродинамических параметров структурных элементов с помощью модели эффективной среды, блок для расчета электродинамических параметров и абсорбционных свойств всего УНК, блок отображения [2].

Выполнено моделирование абсорбционных свойств для тестового УНК со следующими входными параметрами: частотный диапазон 1–25 ГГц; диаметр наночастиц – 50 нм; объемная концентрация наночастиц – 0,05; толщина нано-

композита – 1 мм; удельная проводимость нанокompозита – 1 См/м; относительная магнитная проницаемость матрицы – 2–3; относительная магнитная проницаемость ферромагнитных наночастиц – 1; удельная проводимость наночастиц – 1000 См/м; последовательно-параллельное включение  $RLC$ -контура емкостью – 6 пФ, индуктивностью – 0,01 пГн и сопротивлением 0,005 Ом. Результаты моделирования представлены на рис. 3.

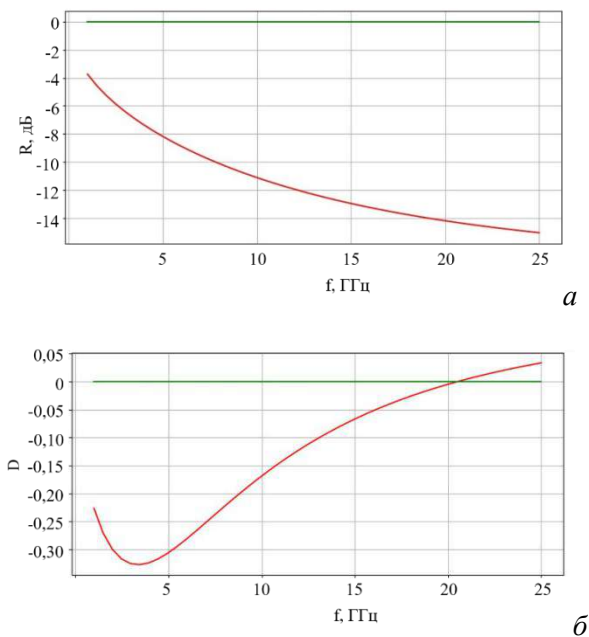


Рис. 3. Результат моделирования абсорбционных свойств УНК

Коэффициент отражения  $R$  (рис. 3, *a*) при указанных входных параметрах материала лежит в диапазоне от -4 до -15 дБ. С ростом частоты величина  $R$  монотонно падает. Коэффициент  $D$  (рис. 3, *б*) находится в диапазоне от 0,035 до 0,025 дБ и имеет немонотонную зависимость.

Рассчитанные значения коэффициентов отражения и пропускания адекватно описывают экспериментальные данные для диапазонов  $X$  (8–12 ГГц), полученные для массива углеродных нанотрубок, содержащих наночастицы железа и цементита [3].

## Литература

1. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. John Wiley & Sons, New York, 1998. – 544 p.

2. Atdayev A. Interaction of electromagnetic radiation in the 20–200 GHz frequency range with arrays of carbon nanotubes with ferromagnetic nanoparticles / A. Atdayev, A. L. Danilyuk, S. L. Prischepa // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 1056–1064.

3. Взаимодействие электромагнитного излучения с наноккомпозитом на основе углеродных волн / А. Л. Данилюк, В. А. Богущ, В. А. Лабунов, А. С. Басаев // Наука – инновационному развитию общества: материалы III Междун. научно-практической конф. Минск, 16 ноября 2018 г. – Минск : Беларуская навука, 2020. – С. 118–128.

## **МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ЭРБИЕМ**

**Н. А. Босак<sup>1</sup>, Л. В. Баран<sup>2</sup>, В. В. Малютина-Бронская<sup>3</sup>,  
Е. М. Дятлова<sup>4</sup>, А. А. Шевченко<sup>5</sup>,  
А. В. Бука<sup>4</sup>, А. С. Кузьмицкая<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова  
НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск

<sup>3</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
г. Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Белорусский государственный технологический  
университет, г. Минск

<sup>5</sup>Белорусский государственный аграрный технический  
университет, г. Минск

**Введение.** В настоящее время материалы на основе перовскита приобретают огромную популярность в области материаловедения благодаря своим исключительным оптическим, электромагнитным свойствам. В работе [1] неорганический перовскит  $\text{CaMnO}_3$  был предложен в качестве замены  $\text{TiO}_2$  в электрон-транспортных слоях солнечных элементов. Из-за подходящей ширины запрещенной зоны, связанной с поглощением солнечного света, исследовались перовскит  $\text{CaMnO}_3$  и подобные манганитные перовскиты, где Са заменен Sr, Ва или La в качестве поглощающего слоя в неорганических перовскитовых солнечных элементах для оценки их потенциальной роли поглощающего слоя. Такие

материалы имеют ширину запрещенной зоны 1,1–1,5 эВ, в зависимости от соединения, и коэффициенты поглощения порядка  $10^5 \text{ см}^{-1}$  в видимой части спектра.

В нашей работе представлены результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок оксида лантана, легированных эрбием и осажденных в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [2].

**Экспериментальная установка.** Пленки оксида лантана  $\text{LaMn}_4\text{O}_3 + 0,5\%\text{Er}_2\text{O}_3$ , легированных эрбием, осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней в вакууме ( $p = 3 \text{ Па}$ ). Экспериментальная лазерная установка ( $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ ) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития  $\text{LiF}$  с  $\text{F}_2^-$ -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла  $\tau \sim 85 \text{ нс}$ . Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 81 \text{ МВт/см}^2$  и частоте повторения импульсов  $f \sim 12\text{--}15 \text{ кГц}$ .

Для получения тонких пленок использовалась специально синтезированная мишень на основе модифицированного манганита лантана (ион-модификатор –  $\text{Er}^{3+}$ ), изготовленная методом двухступенчатого формования и последующего высокотемпературного спекания. Для синтеза модифицированного манганита лантана применялись оксиды

квалификации «ХЧ»: оксид лантана, оксид марганца (III) и оксид эрбия. Получение модифицированного манганита лантана заключалось в совместном смешивании и измельчении в стехиометричном соотношении исходных компонентов в вибрационной мельнице, затем полученная смесь обжигалась в электрической печи при температуре 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Формование образцов проводилось на гидравлическом прессе. Давление прессования составляло 50 МПа. После формования образцы направлялись на повторный обжиг для спекания и получения механической прочности.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NEXТ II (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур LaMn<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + 0,5%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si на кремниевой подложке 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 общим оптоволоконным выводом и калиброванной мощностью излучения порядка 2 мВт. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

**Экспериментальные результаты и их анализ.** Методом атомно-силовой микроскопии установлена нанокристаллическая структура тонких пленок оксида лантана, легированных эрбием, на кремниевой подложке (рис. 1): средняя высота



рельефа поверхности пленок составляет 37 нм при средне-квадратичной шероховатости 15 нм. На поверхности пленок наблюдается значительное количество образований в виде капель разного диаметра (0,2–2,3 мкм) высотой до 120 нм (рис. 1, *в*), при этом средняя шероховатость пленок без учета капельной фазы составляет 3 нм. Средняя высота рельефа поверхности пленок на стеклянной подложке меньше, чем на кремниевой, почти в 2 раза (19 нм) (рис. 2, *а, б*), при этом капельная фаза на поверхности также присутствует, но латеральный размер капель меньше (0,15–1,2 мкм) (рис. 2, *в*).

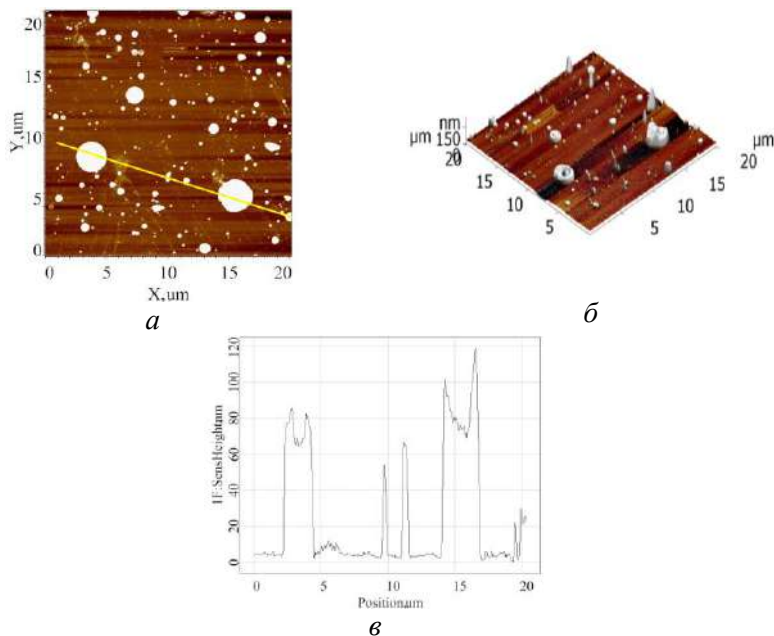


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной пленки оксида лантана, легированной эрбием, на кремнии (*а, б*) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (*в*)

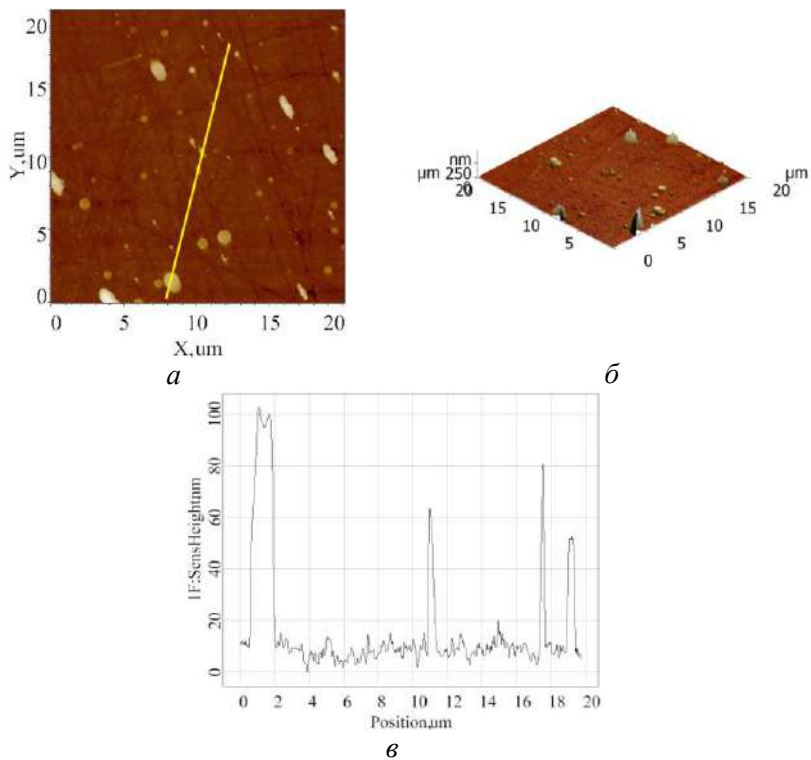


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной пленки оксида лантана, легированной эрбием, на стекле (*а, б*) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (*в*)

Резкий скачок пропускания лазерно-осажденной пленки оксида лантана, легированной эрбием, на кремнии наблюдается в ближней ИК-области спектра от  $\lambda = 978$  нм до значения  $T = 2,7\%$  на длине волны  $\lambda = 1152$  нм (рис. 3, *а*). Максимальное значение пропускания  $T = 3,4\%$  достигает на длине волны  $\lambda = 2038$  нм. Пропускание пленки в средней ИК-области остается постоянным  $T \sim 4\%$  в интервале частот от

$\nu = 2340 \text{ см}^{-1}$  до  $\nu = 3977 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б). Спектр коэффициента отражения  $R$  наноструктурированной пленки на кремниевой подложке (рис. 3, в) носит осциллирующий характер с четырьмя пиками на длинах волн  $\lambda_1 = 285,1 \text{ нм}$ ,  $\lambda_2 = 343,6 \text{ нм}$ ,  $\lambda_3 = 427,1 \text{ нм}$  и  $\lambda_4 = 627,9 \text{ нм}$ . Также на рис. 3, в представлен спектр отражения исходной кремниевой подложки.

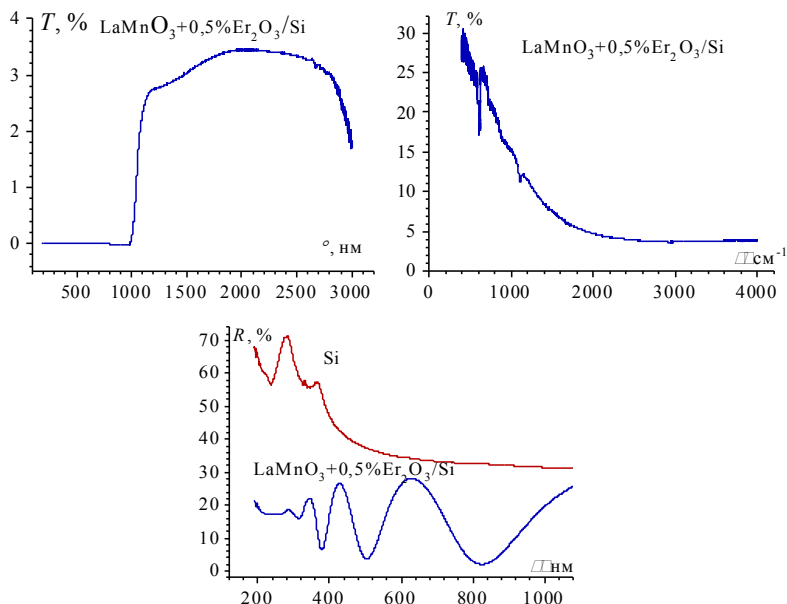


Рис. 3. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки оксида лантана, легированной эрбием, на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а), средней ИК-области (б). Спектр отражения лазерно-осажденной пленки оксида лантана, легированной эрбием, на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (в)

На рис. 4, а представлены темновые ВАХ, измеренные при воздействии лазерного излучения разной длины волны.

Как видно в области отрицательных напряжений наблюдается фотоэффект. При напряжении 5 В была построена спектральная чувствительность (рис. 4, б) с двумя максимумами на длине волны: 780 нм – 0,11 мА/Вт и на длине волны 980 нм – 0,17 мА/Вт.

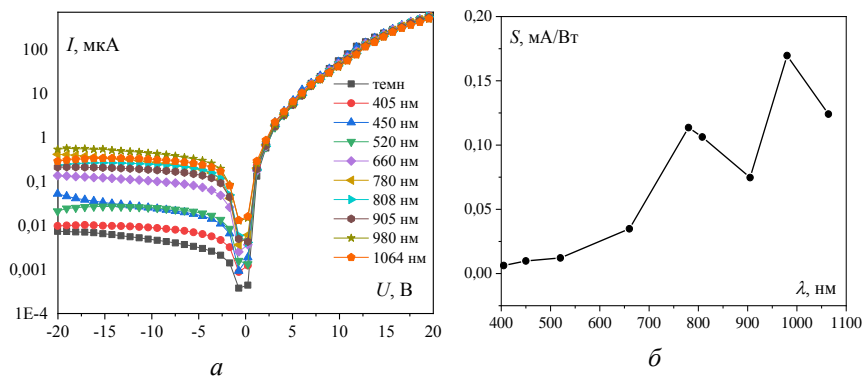


Рис. 4. ВАХ структуры  $\text{LaMn}_4\text{O}_3 + 0,5\% \text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  темновые при воздействии лазерного излучения разной длины волны (а) и спектральная чувствительность структуры (б)

Получены тонкие пленки оксида лантана, легированные эрбием, на кремниевой и стеклянной подложках с развитой структурой поверхности. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремнии составляет 37 нм при среднеквадратичной шероховатости 15 нм. Наблюдается значительное количество образований в виде капель диаметром до 2,2 мкм и высотой до 120 нм. Средняя высота микровыступов пленки на стеклянной подложке составляет 19 нм, а латеральный размер капельной фазы находится в диапазоне 0,15–1,2 мкм. Максимальное значение пропускания лазерно-осажденной пленки оксида лантана, легированной эрбием, на

кремнии наблюдается в ближней ИК-области спектра и достигает величины  $T = 3,4\%$  на длине волны  $\lambda = 2038$  нм. Спектр коэффициента отражения  $R$  наноструктурированной пленки на кремниевой подложке носит осциллирующий характер с четырьмя пиками. Структура  $\text{LaMn}_4\text{O}_3 + 0,5\%\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  обладает фоточувствительностью  $0,11$  мА/Вт на длине волны  $780$  нм и  $0,17$  мА/Вт на длине волны  $980$  нм.

## Литература

1. Potential of  $\text{AMnO}_3$  (A = Ca, Sr, Ba, La) as Active Layer in Inorganic Perovskite Solar Cells / M. Mužević, I. Lukačević, I. Kovač [et al.] // ChemPhysChem. – 2023. – Vol. 24. – Iss. 9. e202200837.
2. 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.

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ЕГО АЗОТ-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОРМЫ**

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

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

Современные разработки в области углеродных наноструктурированных материалов, в частности графеновых материалов, способствовали исследованиям и развитию науки и техники. Области применения таких материалов очень обширны: машиностроение, авиастроение, кораблестроение, космическая [1]. В последнее время, наиболее исследуемым графеновым материалом является оксид графена (ОГ), который широко используется в качестве прекурсора для получения термо- и электропроводящих графеновых нанопластин путем химического или термического восстановления. Такой материал широко исследуется как модифицирующая добавка в различных композиционных полимерных материалах. Одним из важных свойств таких материалов является термическая стабильность оксида графена в полимер-матричных материалах. Функционализация графеновых наноллистов может способствовать смещению температурного интервала в область более высоких температур в связи с частичным восстановлением функциональных групп ОГ [2]. Возможным методом изменения термических свойств может являться модификация ОГ азотсодержащими реагентами.

Целью данной работы является исследование термических свойств электрохимически синтезированного многослойного оксида графена и азот-модифицированного оксида графена полученного методом сольвотермального синтеза.

Синтез многослойного ОГ был проведен методом электрохимического окисления дисперсного графита с фракционным составом 50 мкм в серной кислоте [3]. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 0.4 А с последующим гидролизом окисленного графита до рН 5.7 в течение одного часа и последующей сушкой при температуре 90 °С. Модификацию поверхности проводили с помощью метода сольвотермального синтеза. В качестве азотсодержащего реагента использовался водный раствор аммиака. Электрохимически синтезированный ОГ (50 мг) был диспергирован в 25 мл этиленгликоля при воздействии ультразвука в течение часа с последующим добавлением 4 мл водного раствора аммиака. После полученную дисперсию переносят во фторопластовый стакан объемом 50 мл и помещают в закрытый стальной реактор. Синтез проводят при 180 °С, в течение 10 ч. Полученный азот-модифицированный ОГ (N-ОГ) промывали 250 мл деионизированной воды и сушили при 90 °С в течение 2 ч.

Для исследования строения и свойств ОГ и N-ОГ использовали методы комбинационного рассеивания (ИК-КР), для исследования термического поведения ОГ и N-ОГ использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (ДСК-ТГ) со скоростью нагрева 10 °С/мин в инертной атмосфере, исследование морфологии проводилось с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты ДСК-ТГ показывают (рис. 1), что, потеря массы на кривой ТГ для ОГ (кривая 2) начинается при температуре 30 °С, регистрируется эндотермический пик (кривая ДСК, рис. 1, *a*) с температурой 91 °С, сопровождающий-

ся потерей веса ~ 2%, который может быть обусловлен десорбцией и испарением некоторого количества удерживаемой воды в образцах, на кривой ДСК N-ОГ данный эндотермический эффект отсутствует.

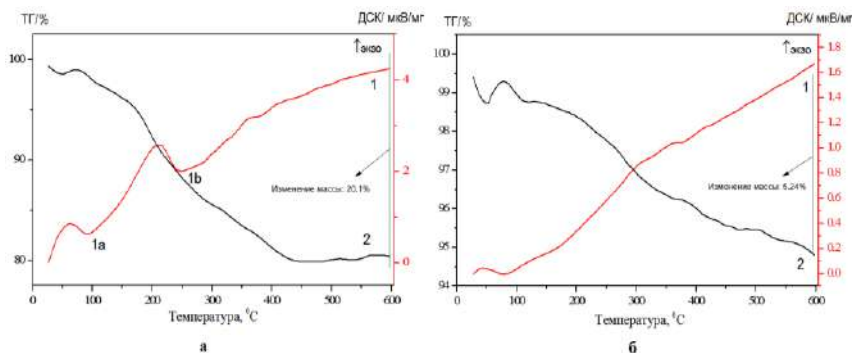


Рис. 1. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ ОГ (а) и N-ОГ (б); 1 – кривая ДСК, 2 – кривая ТГ

Большая потеря массы на кривой ТГ для ОГ происходит при 248 °С, что связано с удалением кислородсодержащих групп ОГ, на кривой ДСК для N-ОГ данный эффект отсутствует. Последующая потеря массы ОГ, вероятно, связана с пиролизом остаточных кислородсодержащих групп и атомов углерода полиграфеновых плоскостей. Общая потеря массы ОГ в исследуемом диапазоне температур меньше на 10% (200 °С) и 25% (400 °С), что может свидетельствовать о меньшей концентрации кислородсодержащих функциональных групп в ОГ полученным электрохимическим способом, для N-ОГ общая потеря массы составляет 5.2%, вероятно это связано с процессом восстановления кислородсодержащих групп в процессе синтеза N-ОГ. По сравнению с ОГ, скорость потери массы с температурой для N-ОГ была значительно ниже, что может указывать на значительное улучшение термической стабильности N-ОГ по сравнению с ОГ.



Термическая эксфолиация при 250 °С многослойного ОГ приводит к удалению кислородсодержащих функциональных групп и остаточных групп для N-ОГ, что приводит к значительному увеличению размера частиц и формированию червеобразных структур (рис. 2).

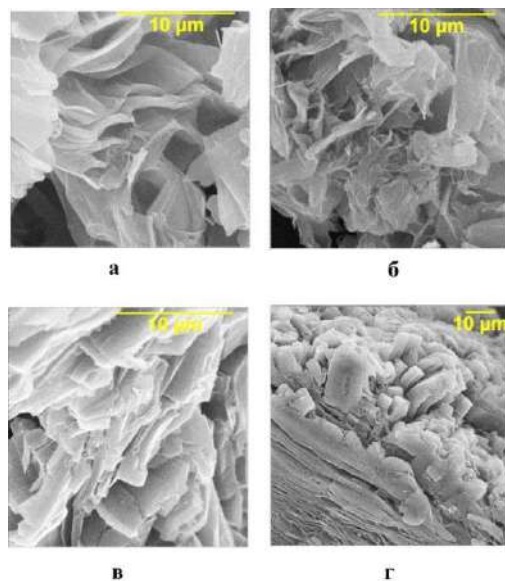


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия: *а* – ОГ; *б* – ОГ при 600 °С; *в* – N-ОГ; *г* – N-ОГ при 600 °С (увеличение  $\times 10000$ )

В спектрах комбинационного рассеивания образцов ОГ (рис. 3) присутствует D – полоса, характеризующая дефектность структуры. G – полоса, которая описывает колебания системы  $sp^2$  углеродных связей.

Отношение интенсивностей  $I_D/I_G$  показывает меру неупорядоченности структуры D и G полосы в КР-спектрах образцов ОГ (таблица). Увеличение интенсивности полосы D

по сравнению с полосой G в спектрах N-ОГ и ОГ при 600 °C указывает на увеличение количества неупорядоченной фазы в ОГ. В сторону меньших волновых чисел смещена G полоса N-ОГ, что так же подтверждает наличие дефектов в графеновых слоях.

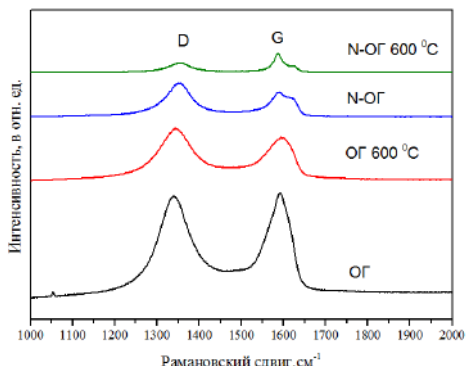


Рис. 3. ИК-КР спектры: ОГ; ОГ при 600 °C; N-ОГ; N-ОГ при 600 °C

Таблица

Положение пиков и отношение интегральных интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния образцов ОГ

Образец	Положение пика, см <sup>-1</sup>		$I_D/I_G$
	D-полоса	G-полоса	
ОГ	1338	1593	0.82
ОГ 600°C	1343	1596	1.05
N-ОГ	1350	1587	1.24
N-ОГ 600°C	1349	1583	0.96

Возможности модификации поверхности многослойного оксида графена открывают новые направления развития углеродных материалов. Модификация многослойного окси-

да графена азотсодержащим агентом методом сольвотермального синтеза приводит к заметному изменению его термических свойств, а также морфологии поверхности.

## Литература

1. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review // RSC advances. – 2020. – Vol. 10, Iss. 26. – P. 15328–15345.
2. Chhetri, S., Adak, N. C., Samanta, P., Murmu, N. C., & Kuila, T. Functionalized reduced graphene oxide/epoxy composites with enhanced mechanical properties and thermal stability // Polymer Testing. – 2017. – Vol. 63. – P. 1–11.
3. Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N. Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Rakhmetulina L. A., Frolov I. N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite // Russ. J. Electrochem. – 2019. – Vol. 55, № 12. – P. 1196–1202.

## СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГРЕГАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ C<sub>60</sub>

**А. С. Бучельников<sup>1</sup>, А. О. Лантушенко<sup>1</sup>, В. Н. Василец<sup>1,2</sup>,  
А. А. Мосунов<sup>1</sup>, П. А. Соколов<sup>3</sup>, М. П. Евстигнеев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет,  
г. Севастополь, Россия

<sup>2</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической  
физики РАН им. Н. Н. Семёнова,  
г. Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия

Фуллерены C<sub>60</sub> проявляют множественные биологические эффекты как на клеточном, так и на организменном уровнях. Молекула C<sub>60</sub> благодаря своей гидрофобности и высокой липофильности способна легко проникать в мембрану клетки. В частности, именно поэтому в настоящее время работы многих исследователей направлены на то, чтобы использовать молекулу фуллерена в качестве вектора доставки лекарств.

Один из возможных способов использования фуллеренов C<sub>60</sub> в терапии злокачественных образований основывается на их модификации путем присоединения биологически активных лигандов, имеющих противоопухолевую активность. Например, в таком подходе фуллерены C<sub>60</sub> могут служить вектором доставки ряда биологически активных соединений к клеткам-мишеням [1]. Кроме этого, аминокислотные производные фуллеренов C<sub>60</sub> в комбинации с противоопухолевым антибиотиком адриамицином проникают через липидный бислой биологической мембраны и являются

эффективными ингибиторами пероксидного окисления липидов [2].

В последнее время значительное внимание специалистов фокусируется на ДНК-аптамерах, специфически связывающихся с белками, являющимися маркерами раковых клеток. Важно то, что такие аптамеры дают возможность дополнительной настройки их активности, например, через рН- или АТФ-чувствительность конформации аптамера, влияющей на снижение аффинности к мишеням вне раковых тканей. Это указывает на перспективу клинического применения ДНК-аптамеров вследствие снижения иммуногенности и побочных эффектов [3]. В этой связи представляют большой интерес комплексы фуллеренов с аптамерами, не изученные подробно к настоящему времени и открывающие множество перспектив по улучшению полезных свойств аптамеров, например, через их конъюгацию с МРТ-чувствительными эндофуллеренами и усилением медико-биологического эффекта за счет добавления собственной противоопухолевой активности фуллерена. Однако исследования подобного рода сталкиваются с существенной сложностью, обусловленной высокой степенью агрегации фуллерена в водной среде, приводящей к образованию нанокластеров в широком диапазоне размеров – от единиц до сотен нанометров.

К настоящему времени явление формирования кластеров (или агрегация) подробно описано в терминах кинетики агрегации и равновесного распределения кластеров фуллеренов  $C_{60}$  [4]. Сравнительно недавно было обнаружено, что токсичность *in vitro* фуллерена  $C_{60}$  коррелирует с его способностью к агрегации [5, 6], и, в частности, агрегированные формы фуллерена  $C_{60}$  могут эффективно связываться с биополимерами [6]. При этом также было установлено, что растворы фуллерена  $C_{60}$  подвержены «быстрой» и «медленной» кинетике образования кластеров. В первом приближении

«быстрый» режим протекает при типичном масштабе времени диффузии в воде и, таким образом, подобен процессу равновесной агрегации, хорошо известному для малых молекул в растворе [7]. На данный момент этот процесс остается мало исследованным. «Медленный» режим характерен в масштабе дней и месяцев и сравнительно хорошо изучен. Ниже мы остановимся на особенностях равновесной (диффузионной) агрегации наночастиц фуллерена  $C_{60}$ .

Определение термодинамических параметров агрегации, таких как равновесная константа агрегации, или изменение энтальпии/энтропии/свободной энергии Гиббса, было выполнено всего в нескольких работах [8–10]. Возможными причинами этого являются неполное понимание микроскопической картины образования кластеров фуллерена  $C_{60}$  в растворе и, как следствие, трудности в построении теоретической модели агрегации фуллерена  $C_{60}$ . Например, был изучен вклад ван-дер-ваальсовых, электростатических и гидрофобных взаимодействий при агрегации фуллерена  $C_{60}$  и показано, что их совокупное действие не соответствует классическому гидрофобному эффекту в воде [8, 9, 11]. Это указывает на то, что общая термодинамическая картина агрегации фуллерена  $C_{60}$  в водном растворе отличается от классической агрегации малых молекул. С использованием метода диффузионно-упорядоченной ЯМР-спектроскопии (DOSY) в работе [12] нами было показано, что количественное описание равновесной агрегации фуллерена возможно в рамках так называемой «масштабированной» модели, в которой процесс агрегации фуллерена может быть рассмотрен как равновесная гетероассоциация неагрегированных молекул фуллеренов с агрегатами фуллеренов. На основании этой модели и данных динамического светорассеяния (ДСР) впервые измерено значение равновесной константы агрегации фуллерена в водной среде ( $K_F = 56\ 000$  л/моль при  $T = 298$  К) и доказано, что агрегация молекул  $C_{60}$  в водном растворе являет-

ся энтропийно обусловленным процессом с практически нулевым изменением энтальпии с доминирующим гидрофобным вкладом [13]. Далее, с использованием данных ДСР было показано, что ключевые физико-химические параметры, характеризующие агрегацию фуллерена  $C_{60}$  в водном растворе, а именно, равновесная константа агрегации и фрактальное число, могут быть получены на основании применения методов равновесной термодинамики [14]. Базовой идеей здесь является гипотеза о возможности применения классической модели бесконечномерной агрегации для аппроксимации распределения частиц по размерам, измеренного в стандартном эксперименте ДСР.

В результате проведенного анализа была впервые продемонстрирована возможность успешной аппроксимации распределения частиц по размерам в эксперименте ДСР на основе «физически определенного» уравнения, вытекающего из модели агрегации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что такой подход дает возможность определить значение фрактального числа  $d_f$ , а также правильно оценить величину равновесной константы агрегации. Это подтверждает применимость инструментов равновесной термодинамики для изучения агрегации фуллеренов. Более того, метод определения  $d_f$ , основанный на однократном измерении распределения частиц по размерам ДСР во всем диапазоне размеров частиц, может служить альтернативой применению стандартных спектроскопических методов (малоугловое рентгеновское рассеяние, малоугловое нейтронное рассеяние, статическое светорассеяние), использующих вариацию волнового вектора  $q$  и обеспечивающих качественную, а не количественную оценку  $d_f$  (из-за ограниченного диапазона изменения  $q$ ). Учитывая эти результаты, может представлять интерес применение данного подхода для анализа фрактальной агрегации и других типов наночастиц (серебра, золота или наноалмазов).

Отдельным и очень важным вопросом понимания механизма агрегации фуллерена в водной среде является правильная оценка соотношения вклада энтальпийных (ван-дер-ваальсовых и электростатических) и энтропийных (сольвофобных) факторов в процесс агрегации. Нами показано [15], что для сохранения стабильности кластеров фуллерена в растворе с некоторым поверхностным зарядом внутренняя структура кластеров должна быть нерегулярной, т. е. плотная упаковка молекул фуллерена внутри кластера (ядро) и неплотная упаковка с внешней стороны кластера. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия являются основным фактором, стабилизирующим ядро. В меньшей степени оно стабилизируется благодаря вкладу электростатических взаимодействий, которые, однако, обуславливают стабильность внешней рыхлой оболочки кластера.

Показано, что эта оболочка кластеров состоит из фуллеренового «шлейфа» с включенными в нее молекулами воды, необходимыми для уменьшения электростатического отталкивания поверхностных зарядов. Такая неоднородность позволила объяснить происхождение хорошо известной внутренней фрактальности, присущей большим кластерам фуллерена, и существование барьера полярности растворителя, необходимого для поддержания стабильности кластеров. Она также предсказывает уменьшение значения константы агрегации для больших кластеров, что, в свою очередь, объясняет кинетическую устойчивость раствора фуллерена. И, наконец, мы показали, что связывание фуллерена с кластерами сопровождается крайне незначительным вкладом ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий, что объясняет ранее выявленный чисто энтропийный характер агрегации фуллерена с почти нулевым вкладом энтальпии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00130).



## Литература

1. Файнгольд И. И. Фуллереннитраты как адъюванты цитостатической химиотерапии / И. И. Файнгольд, Н. П. Коновалова, Р. А. Котельникова [и др.] // Российский биотерапевтический журнал. – 2006. – Т. 5 (1). – С. 21–22.
2. Prylutska S. V. Comparative study of antitumor effect of pristine  $C_{60}$  fullerenes and doxorubicin / S. V. Prylutska, A. P. Burlaka, Yu. I. Prylutskyu [et al.] // Біотехнологія. – 2011. – Т. 4 (6). – С. 82–87.
3. Thompson I. A. P. Rational design of aptamer switches with programmable pH response / I. A. P. Thompson, L. Zheng, M. Eisenstein [et al.] // Nat. Commun. – 2020. – Vol. 11. – Art. No. 2946.
4. Тропин Т. В. Кинетические процессы в растворах фуллеренов / Т. В. Тропин, В. Л. Аксенов, Ю. В. П. Шмельцер // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2021. – Т. 52 (2). – С. 615–644.
5. Lyon D. Y. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size / D. Y. Lyon, L. K. Adams, J. C. Falkner [et al.] // J. Environ. Sci. Tech. – 2006. – Vol. 40 (14). – P. 4360–4366.
6. Song M. Interaction of human serum albumin and  $C_{60}$  aggregates in solution / M. Song, S. Liu, J. Yin [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2011. – Vol. 12 (8). – P. 4964–4974.
7. Buchelnikov A. S. Hetero-association models of non-covalent molecular complexation / A. S. Buchelnikov, V. P. Evstigneev, M. P. Evstigneev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 21 (15). – P. 7717–7731.
8. Li L. A molecular-dynamics simulation study of solvent-induced repulsion between  $C_{60}$  fullerenes in water / L. Li, D. Bedrov, G. Smith // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123 (20). – Art. No. 204504.

9. Li L. Water-induced interactions between carbon nanoparticles / L. Li, D. Bedrov, G. D. Smith // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110 (21). – P. 10509-10513.
10. Zhao X. C<sub>60</sub> binds to and deforms nucleotides / X. Zhao, A. Striolo, P. T. Cummings // *Biophys. J.* – 2005. – Vol. 89 (6). – P. 3856–3862.
11. Walther J. H. Hydrophobic hydration of C<sub>60</sub> and carbon nanotubes in water / J. H. Walther, R. L. Jaffe, E. M. Kotsalis [et al.] // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42 (5–6). – P. 1185–1194.
12. Mosunov A. A. Determination of the equilibrium constant of C<sub>60</sub> fullerene binding with drug molecules / A. A. Mosunov, I. S. Pashkova, M. Sidorova [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19 (9). – P. 6777–6784.
13. Voronin D. P. Evidence of entropically driven C<sub>60</sub> fullerene aggregation in aqueous solution / D. P. Voronin, A. S. Buchelnikov, V. V. Kostjukov [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140 (10). – Art. No. 104909.
14. Peidys D. A. Fractal C<sub>60</sub> fullerene aggregation: equilibrium thermodynamics approach / D. A. Peidys, A. A. Mosunov, Yu. V. Mykhina [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 742. – Art. No. 137161.
15. Peidys D. A. The Interplay of enthalpic/entropic factors in nanoparticles' aggregation in solution: The case of fullerene C<sub>60</sub> / D. A. Peidys, A. A. Hernandez Santiago, M. P. Evstigneev // *J. Mol. Liq.* – 2020. – Vol. 318. – Art. No. 114043.

## **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОЛИСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА**

**Л. В. Виноградов, В. И. Антипов, М. Л. Хейфец,  
А. Г. Колмаков, Ю. Э. Мухина, Д. В. Просвирнин,  
М. Е. Пруцков**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова  
Российской академии наук, г. Москва

На основе ультразвукового распылительного пиролиза разработана новая технология синтеза монодисперсных сферических нанополиструктурных порошков субмикронных размеров. Средний размер частиц можно варьировать в пределах 0,5–2 мкм при разбросе по размеру менее 12%. Средний размер фрагментов индивидуальных частиц порошка составляет порядка 1,2 нм. В отличие от наноразмерных и субмикронных порошков, получаемых другими способами (например, методом осаждения из растворов) данные порошки являются более крупными по величине и потому не образуют агломераты. При изготовлении готовых изделий обеспечивают получение однородной структуры с максимально достижимыми значениями плотности, близкой к теоретической; гарантируют высокую степень однородности получаемого материала и достижение экстремально высоких значений физико-механических свойств при снижении их разброса. При этом не требуется предварительная обработка (помол, очистка от примесей) и использование специальных дорогостоящих и экологически небезопасных технологий и оборудования.

Созданная технология позволяет получать порошки на основе оксидов, нитридов и карбидов, в том числе композиционные. Этот материал предназначен для применения в высокотехнологичных изделиях современной и перспективной техники.

Дальнейшие исследования будут способствовать созданию нового поколения наноматериалов и нанотехнологий для использования в ключевых областях науки и техники, ресурсо- и энергосбережении, промышленном производстве, здравоохранении, а также для поддержания необходимого уровня обороноспособности и безопасности государства.

**СУБМИКРОННЫЕ НАНОПОЛИСТРУКТУРНЫЕ  
СФЕРИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ  $ZrO_2$ – $SeO_2$  –  
ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ДЕНТАЛЬНОЙ  
ИМПЛАНТОЛОГИИ С ПОМОЩЬЮ ОБЪЕМНОЙ  
3D-ПЕЧАТИ**

**Л. В. Виноградов, В. И. Антипов, М. Л. Хейфец,  
А. Г. Колмаков, Ю. Э. Мухина, Д. В. Просвирнин,  
М. Е. Пруцков**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова  
Российской академии наук, г. Москва

Исследованы свойства субмикронных керамических порошков состава  $ZrO_2 + 12$  моль.%  $SeO_2$ , синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза. Порошковые частицы со средним размером 0,84 мкм имеют сферическую морфологию и не образуют трудноразделимые многочастичные агломераты. Рентгеноструктурный анализ порошков показал 100% содержание тетрагональной модификации двуокиси циркония и церия. Уникальность новых аэрозольных порошков заключается в том, что при определенных режимах пиролиза в микросферических частицах формируется нанофрагментарная структура с размером зерна  $\sim 12$  нм. Это обстоятельство повышает активность субмикронных частиц при спекании, приближая их по данному показателю к ультрадисперсным порошкам. Спекание таких порошков осуществляется при значительно более низких температурах, а в спеченном компакте формируется высокоплотная поликристаллическая структура. Циркониевая

керамика, стабилизированная  $\text{CeO}_2$ , была выбрана на том основании, что она обладает хорошей гидростабильностью. Обычная циркониево-иттриевая керамика, имея высокие прочностные характеристики, существенно деградирует в ходе низкотемпературного старения при  $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере или в горячих водных растворах. Это происходит вследствие спонтанного превращения  $t\text{-ZrO}_2$  в  $m\text{-ZrO}_2$ , сопровождающегося в процессе старения микротрещинами. Поэтому циркониево-цериевая керамика более предпочтительна для использования в дентальной имплантологии при изготовлении зубных протезов. Использование для этих целей неагломерирующих субмикронных нанополнеструктурированных порошков весьма перспективно, поскольку открывается возможность приготавливать на их основе однородную, пластичную керамическую смесь (полуфабрикат) для заполнения картриджей 3D-принтеров, предназначенных для изготовления по аддитивной технологии объемных стоматологических протезов.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИСТРУКТУРНЫХ ФАЗ ПРИ СОЧЕТАНИИ ИНТЕНСИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ**

**П. А. Витязь, М. Л. Хейфец, В. Т. Сеньют, А. Г. Колмаков**

На основе ультразвукового распылительного пиролиза разработана технология синтеза монодисперсных сферических полиструктурных порошков субмикронных размеров. Средний размер частиц можно варьировать в пределах 0,5 – 2 мкм при разбросе по размеру менее 12%. Средний размер фрагментов индивидуальных частиц порошка составляет порядка 1,2 нм. Созданная технология позволяет получать порошки на основе оксидов, нитридов и карбидов, в том числе композиционные. Такой материал предназначен для применения в высокотехнологичных изделиях современной и перспективной техники.

В отличие от наноразмерных и субмикронных порошков, получаемых другими способами (например, методом осаждения из растворов), данные порошки: более крупные по величине и потому не образуют агломераты; при изготовлении готовых изделий обеспечивают получение однородной структуры с максимально достижимыми значениями плотности, близкой к теоретической; гарантируют высокую степень однородности получаемого материала и достижение экстремально высоких физико-механических свойств при значительном снижении их разброса; не требуют предварительной обработки; компактируются с помощью традиционных методов формования и легко спекаются при пониженных температурах; не требуют использования специальных дорогостоящих и экологически небезопасных технологий и оборудования.

Теоретические исследования и моделирование кинетических процессов синтеза, использующих сочетание интенсивных воздействий потоками энергии, способствуют созданию нового поколения наноматериалов и нанотехнологий для применения в ключевых областях науки и техники.

Основой получения и рационального применения наноматериалов являются необратимые фазовые превращения их компонентов при экстремальных условиях – высоких давлениях, температурах и др. Для управляемого синтеза наноструктурных материалов особо важен анализ фазовых диаграмм состояния, согласно которому можно выбирать параметры, прежде всего режимы давления, температуры и их временные изменения.

Однако ввиду неравновесности процессов синтеза наноматериалов их диаграммы состояния носят метастабильный характер. Анализ диаграмм состояния особо усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченном объеме, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей зачастую играющих роль катализаторов.

Поэтому для изучения процессов синтеза и применения наноматериалов по диаграммам состояния целесообразно рассмотреть связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми фазами, определять рациональное число и структуру взаимосвязей степеней свободы системы.

Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н. С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия. Согласно этим принципам, между непрерывной физико-химической системой произвольного состава, описываемой уравнением Гиббса, и диаграммой состояния – геометрическим образом – системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера, существует соответствие. Соответствие позволяет рассматривать степени свободы  $C$  системы как эйлеровы характери-



стики:  $X = C = C_{\sigma} + 1 = 2 - 2d_0$ . Число связанных кусков  $C_{\sigma}$  и количество дырок  $d_0$  геометрического образа позволяют выделить группы взаимозависимых параметров в физико-химической системе.

Проведем анализ соответствия степеней свободы физико-химической системы числу связанных кусков  $C_{\sigma}$ , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок  $d_0$ , впадин и выступов графического образа в виде многогранника (рис. 1).

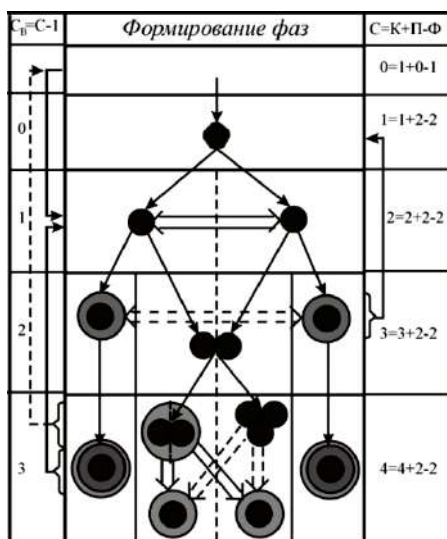


Рис. 1. Модель формирования фаз  $\Phi$  при увеличении числа компонентов  $K$  и степеней свободы  $C$  физико-химической системы

$C = 0$ : При отсутствии степеней свободы системы число связанных кусков  $C_{\sigma} = -1$ , а количество дырок  $d_0 = 1$ . Это означает, что при  $C = 0$  в многограннике образуется сквозное отверстие, а связный граф единым куском может быть расположен на поверхности дырки (во внутренней полости, так

как получен знак « $\leftarrow$ »). Следовательно, при  $C = 0$  происходит смена рассматриваемых структурных уровней – переход от наружных (внешних) к вложенным (внутренним) структурам.

$C = 1$ : При единственной степени свободы число связанных кусков отсутствует  $C_e = 0$ , т. е. поверхность вырождается в линию, а дырка превращается во впадину  $d_0 = 1/2$ .

$C = 2$ : Двум степеням свободы системы соответствует единый связный граф  $C_e = 1$ , расположенный на наружной поверхности, у которой нет ни впадин, ни выступов  $d_0 = 0$ , и описывающийся, согласно формуле Эйлера, выпуклым многогранником.

$C = 3$ : Третья степень свободы системы создает бифуркацию, раздвоение в системе и обеспечивает распад единого связного графа на два куска  $C_e = 2$  – два независимых состояния системы, это сопровождается образованием выступа на многограннике  $d_0 = -1/2$ .

$C = 4$ : Четвертая степень свободы обеспечивает распад графа на три куска  $C_e = 3$  – три различных состояния, что сопровождается образованием двух выступов. Это можно представить как образование нового многогранника насквозь пересекающего прежний, т. е. формирование «антидырки»  $d_0 = -1$  на многограннике.

При  $C = 4$  два пересекающихся многогранника целесообразно рассматривать отдельно, так как их можно расцепить на независимые фигуры, в результате чего  $d_0 = -1$  стремится к  $d_0 = 0$  или к  $d_0 = 1$ , когда одна из фигур остается с дыркой. Происходит это путем соединения образовавшимся третьим из двух кусков несвязных графов или путем разрыва и вырождения третьего куска (т. е.  $C_e = 3$  превращается в  $C_e = 1$  или  $2C_e = 2$ ) (рис. 1). Структуры образующихся систем с  $C = 2$  по первому пути усложняются, но становятся аналогичными, а по второму упрощаются, но в общем случае различны.

При отсутствии у системы степеней свободы  $C = 0$  образовавшаяся сквозная дырка  $d_0 = 1$  стремится захлопнуться  $d_0 = 0$ , аналогично предыдущему случаю с «антидыркой»  $d_0 = -1$ , а связный кусок из внутренней полости  $C_g = -1$  стремится перейти на наружную поверхность  $C_g = 1$  (рис. 1). Происходит это в силу того, что при  $C = 2$  выпуклый многогранник обладает наивысшим порядком и, следовательно, система – максимальной устойчивостью, в отличие от квазиустойчивых стационарных состояний с  $C = 0$  и  $C = 4$ , при малых отклонениях из которых начинается процесс эволюции к состоянию с  $C = 2$ .

При  $C = 3$  система стремится перейти в состояние с  $C = 1$  так, чтобы выступ на многограннике  $d_0 = -1/2$  превратился во впадину  $d_0 = 1/2$ , т. е. к эволюции, переходу из одного квазиустойчивого стационарного состояния в другое. При этом, несмотря на то, что устойчивость системы повышается, как первое, так и второе состояние не обладают ею в достаточной мере. Происходит этот переход путем слияния и вырождения двух несвязных кусков графа (т. е.  $C_g = 2$  превращается в  $C_g = 0$ ) (рис. 1).

Обратный переход из состояния с  $C = 1$  в состояние с  $C = 3$  возможен при определенных пороговых энергозатратах, но формирующиеся раздвоение и последующие бифуркации в системе могут привести ее в режим хаоса. Это возможно вследствие того, что даже смена состояний с  $C = 1$  на  $C = 3$ , при изменении выступа во впадину придает некоторую неопределенность геометрическому образу в результате потери жесткости многогранником.

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ), состояние системы рационально представить в виде аттрактора. ЧЗНУ требует размерности аттрактора, удовлетворяющей неравенству  $C > 2$ . Вместе с тем трехмерный поток в фазовом пространстве для того чтобы обладать ЧЗНУ, должен обеспечивать  $C < 3$ , так как в

случае диссипативной системы (т. е. системы, обладающей аттрактором), объемы в фазовом пространстве со временем сокращаются. Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что в трехмерном фазовом пространстве приводит к неравенству  $C < 3$ .

Аттрактор, который может представлять хаотический режим (и тем самым обладать ЧЗНУ), должен быть таким, чтобы выполнялось неравенство  $2 < C < 3$ . Такое условие, казалось бы, должно исключать существование аттракторов, поскольку евклидова размерность должна быть целым числом. Аттракторы, удовлетворяющие неравенству  $2 < C < 3$ , существуют, но они обладают нецелой размерностью, которая называется фрактальной. Из-за своих необычных свойств такие аттракторы получили название странных.

Таким образом, можно утверждать, что диссипативная динамическая система может стать хаотической, если размерность фазового пространства больше или равна трем. Такой хаос (с малым числом степеней свободы) обусловлен ЧЗНУ траекторий на странном аттракторе.

В результате, во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества при их диссипации системе нужно предоставлять менее трех степеней свободы.

## НАНОПРЕЦИПИТАЦИЯ SiC/C В УПРУГОДЕФОРМИРОВАННЫХ СЛОЯХ Si/SiGe/Si

П. И. Гайдук

Поведение атомов углерода в кремнии имеет важное значение для управления диффузией примесно-дефектных комплексов [1, 2]. В частности, неоднократно сообщалось о влиянии углерода на перераспределение атомов бора [2] в эпитаксиальных и ионно-имплантированных слоях. Углерод также перспективен для зонной инженерии полупроводников IV группы и гетероэпитаксиальных структур на их основе, поскольку введение даже небольших концентраций замещающего углерода эффективно деформирует кристаллическую решетку. Напряженные псевдоморфные слои Si/SiGe [3] могут разделять вакансии (V) и собственные междоузельные атомы (I), поэтому являются перспективными для сегрегации атомов углерода и, соответственно, для формирования тонких ламелей [3]. Фазовое и структурное состояние этих преципитатов будет зависеть от конфигурации деформационных полей: в случае двумерных Si/SiGe/Si слоев следует ожидать пластинчатых выделений углеродных фаз.

**Экспериментальные условия.** Слоистые структуры Si/SiGe/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (100)-Si p-типа проводимости на установке VG Semicon V80. Восемь периодически повторяющихся слоев Si/SiGe вырастили после десорбции SiO<sub>2</sub> с поверхности при 850 °С. Слои SiGe имели толщину 7 нм и были разделены между собой слоями Si толщиной 100 нм. Выращивание проводили при 550 °С при скорости 0.2 нм/с. Затем образцы структур имплантировали 100–150 кэВ ионами углерода до  $2 \times 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при температуре 525 °С.

Часть образцов термически отжигали в среде  $N_2$  при температурах 700–900 °С в течение 30 мин. Структурно-фазовые превращения исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной и поперечной (Х-ПЭМ) геометриях на 200 кВ приборе Philips CM20. Профили распределения элементов по глубине исследовали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) на приборе Ion-TOF с первичным пучком ионов  $Cs^+$  6 кэВ при токе 40 нА. Разрешение по глубине и чувствительность к углероду лучше, чем 15 нм и  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Шкалы глубин калибровали при сравнении с результатами измерений Х-ПЭМ.

**Результаты и обсуждение.** Величина и распределение упругих деформаций вблизи слоев псевдоморфной структуры Si/SiGe таковы, что пространственное разделение вакансий и межузельных атомов происходит уже во время высокотемпературной (525 °С) имплантации [4], и этот процесс сопровождается сегрегацией углерода. Это хорошо видно из рис. 1, который демонстрирует перераспределение атомов углерода вокруг напряженных SiGe/Si слоев, которое приводит к их накоплению на стороне упругорастянутых слоев Si и истощению в области упругосжатых слоев SiGe. Эффект перераспределения углерода в процессе ВТ-имплантации сильнее выражен в поверхностном слое толщиной 0,5 мкм (рис. 1). Это указывает на то, что усиление перераспределения является феноменом, связанным с имплантацией, так как проникающие ионы замедляются из-за потерь энергии, которые преобладают в приповерхностной области. Дополнительный ТО при температуре до 800 °С в течение 30 мин не приводит к заметному изменению профиля атомов углерода.

Светлопольное Х-ПЭМ изображение на рис. 2 получено от многослойной структуры Si/SiGe в двухлучевых небрэгговских условиях формирования контраста с недофокусировкой изображений, что позволяет визуализировать

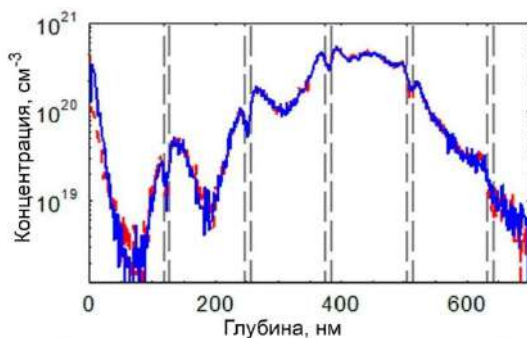


Рис. 1. SIMS профили распределения атомов С по глубине в многослойной структуре Si/SiGe после ВТ-имплантации ионов углерода и термической обработки при 800 °С. Положение слоев SiGe обозначено вертикальными пунктирными линиями

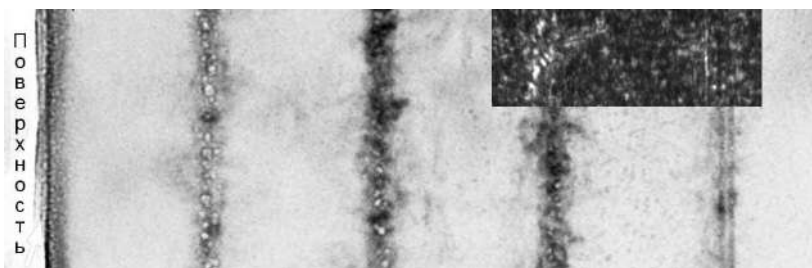


Рис. 2. Светлопольное X-ПЭМ изображение многослойной структуры Si/SiGe после имплантации ионов углерода дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$

нанопустоты в упругодеформированных SiGe приповерхностных слоях. Темнопольные изображения (рис. 3, б, в и вставка, рис. 2) демонстрируют длинные пластинчатобразные формирования, распределенные в слоях SiGe, непосредственно примыкающие к границам раздела Si/SiGe. На рис. 3, в показано изображение ПЭМ в темном поле и дифракционная картина, полученная от структуры Si/SiGe после имплантации углерода. Установлено, что вместе с регу-

лярными рефлексами от Si, дифракционная картина содержит некоторое количество экстра-пятен (обозначены стрелками), имеющих вытянутую форму.

Положение дополнительных рефлексов соответствует межплоскостным расстояниям 0,32 и 0,28 нм, которые не связаны с кремнием, однако, сопоставляются с  $d_{111} \sim 0.321$  нм и  $d_{200} \sim 0.277$  нм в кубической углеродной фазе высокого давления [4] или выделений карбида кремния. Вытянутые формы этих рефлексов (тяжи интенсивности) обычно обусловлены очень тонкими дефектами, такими как дефекты упаковки, тонкие упорядоченные домены, пластинчатые дефекты,

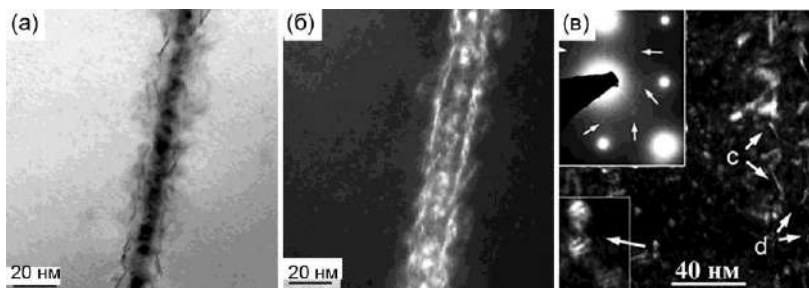


Рис. 3. Светлопольное (а) и темнопольные (б, в) ПЭМ-изображения в поперечной (а, б) или планарной (в) геометриях слоев Si/SiGe после имплантации углерода дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>

двойниковые ламели или выделения другой фазы, которые когерентны с матрицей в кристалле [5].

Таким образом, дифракционная картина свидетельствует о формировании тонких ламелей, включающих в свой состав атомы углерода или выделения карбида кремния. ПЭМ-изображения, приведенные на рис. 3, подтверждают это и демонстрируют пластинчатые структурные образования (тонкие ламели), распределенные вдоль границ раздела



Si/SiGe (см. длинные тонкие яркие полосы на темном фоне).

Темнопольное ПЭМ-изображение на рис. 3, в получено в рефлексе с  $d \sim 0,28$  нм, от углеродных фаз [4]. На изображении можно выделить яркие пятна, соответствующие частицам двух типов. Частицы первого типа имеют вид трехмерных (сферических) преципитатов малого размера ( $\sim 2-3$  нм), однородны по размеру и расположены в центральной части слоя Si на глубине около 450 нм. Эта глубина соответствует среднему проецированному пробегу имплантированных ионов и, соответственно, максимальной концентрации атомов углерода. В качестве примера в левом нижнем углу (рис. 3, в) приведено увеличенное изображение таких частиц. На изображении видны полосы Муара, указывающие на несоответствие кристаллических решеток частицы и матрицы. Анализ изображений таких частиц позволяет отнести их к карбидной (SiC) фазе. Яркой особенностью контраста частиц второго типа являются их двумерность (плоская форма) и расположение вдоль границы раздела Si/SiGe (указаны стрелками d и c).

**Заключение.** В упругодеформированных структурах Si/SiGe/Si, после имплантации ионов углерода, происходит сегрегация атомов примеси с формированием углеродных фаз. В частности, методами SIMS обнаружено аномальное перераспределение имплантированных атомов углерода вблизи напряженных слоев SiGe/Si, что приводит к их накоплению на стороне Si и истощению на стороне SiGe слоев. ПЭМ-изображения демонстрируют пластинчатые дефекты и длинные тонкие ламели, распределенные вдоль границ раздела Si/SiGe, которые, возможно, связаны с выделением углеродных или карбидных фаз.

Автор признателен А. Н. Ларсену за полезные дискуссии и Дж. Л. Хансену за выращивание Si/SiGe структур методом МЛЭ. Исследования выполнены в рамках проекта

Т22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052), а также проекта ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

### **Литература**

1. Rucker H. Nonequilibrium point defects and dopant diffusion in carbon-rich silicon / H. Rucker, B. Heinemann, R. Kurps // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 073202.

2. Pawlak B. J. Effect of amorphization and carbon codoping on activation and diffusion of boron in silicon / B. J. Pawlak, T. Janssens, B. Brijs, W. Vandervorst, E. J. H. Collart [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – № 6. – P. 062110.

3. Gaiduk P. I. Temperature effect on defect evolution in 800 keV Ge-implanted Si/SiGe multi-layered structure / P. I Gaiduk, J. L.Hansen, A. N. Larsen, E. A. Steinman // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 340. – P. 813–817.

4. Aust R. B., Drickamer, H. G Carbon: A new crystalline phase // *Science.* – 1965. – Vol. 140, № 3568. – P. 817–819.

5. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. – М.: Мир, 1968. – 575 с.

## **ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ДИНАМИКУ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНЕ**

**Л. Х. Галияхметова, Л. Р. Сафина,  
Р. Т. Мурзаев, Ю. А. Баимова**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия

В последние годы одним из наиболее активно развиваемых направлений исследований является разработка методов получения и исследования различных наноструктурных материалов. Уникальные свойства и структура наноматериалов объясняют их широкое использование. Графен является одним из активно исследуемых материалов. Графен обладает высокой прочностью, гибкостью, химической активностью и высокой теплопроводностью, а также имеет большую свободную поверхность. В последние десятилетия такие материалы стали более распространенными, но, несмотря на тысячи новых исследований, многие их характеристики остаются плохо изученными. Поскольку получение и экспериментальные исследования таких материалов как графен весьма дорогостоящие, то на помощь приходит компьютерное моделирование.

В данной работе исследуется влияние атомов водорода на динамику дефектов в листе графена при повышенных температурах. Наличие различных видов дефектов оказывает влияние на свойства материала, а иногда полностью их определяет. Наиболее распространённый дефект в графене – дефект Стоуна–Уэльса (СУ), представляющий собой пару дефектов 5–7, который возникает в случае поворота одной из связей С–С на 90 градусов. При этом дефект 5–7 является

дислокацией, а дефект СУ также является дислокационным диполем [1]. Расстояние между диполями называется плечом диполя. На рис. 1. представлены несколько примеров дислокационных диполей: (а) диполь с  $l = 11,5 \text{ \AA}$ , (б) диполь с  $l = 16,4 \text{ \AA}$ , (в) диполь с  $l = 30 \text{ \AA}$  и (г) диполь с плечом  $16,4 \text{ \AA}$  с атомами водорода. В работе исследования проводятся с помощью свободно распространяемого пакета моделирования LAMMPS со встроенным потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO [2].

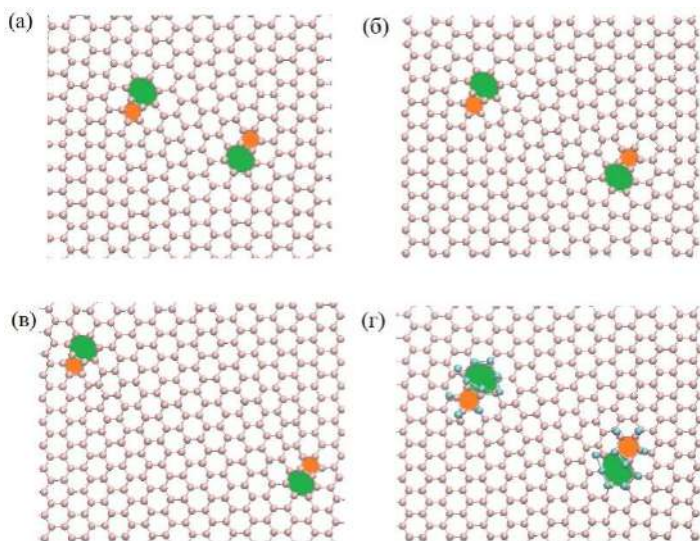


Рис. 1. Примеры диполей с разной длиной плеча. Показана часть ячейки моделирования. Дефект 7 показан зеленым цветом, а дефект 5 – оранжевым. Атомы водорода выделены голубым цветом (г)

Для исходной структуры проводится релаксация до достижения минимума энергии, затем прикладывается сдвиговая деформация при температурах 300, 1000 и 3000 К.

На рис. 2 представлено структурное состояние дислокационного диполя с плечом  $16,4 \text{ \AA}$  в процессе деформации

при температуре 3000 К без атомов водорода (а), и при 300 К с атомами водорода (б). Для решетки с атомами водорода выбор температуры связан с температурой кипения самого водорода, которая составляет около 14 К. При этом при комнатной температуре атомы водорода могут оставаться на поверхности углеродной решетки.

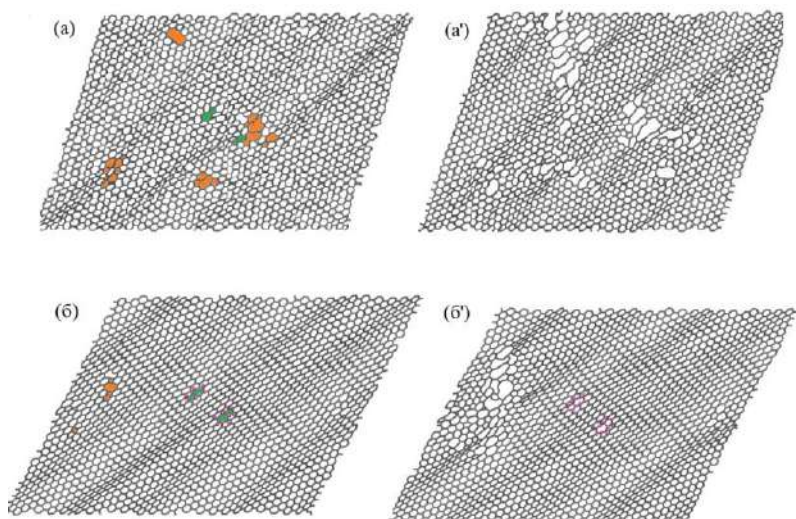


Рис. 2. Структура диполя с плечом 16,4 Å при сдвиговой деформации (а) и (б) в момент появления новых дефектов, начало разрушения листа графена с дефектами (а') и (б')

При сдвиговой деформации происходит появление новых дефектов с увеличением степени деформации. Причем дефекты могут появиться как вблизи имеющегося дефекта, так и в любой другой области ячейки моделирования.

Наличие атомов водорода непосредственно на самих дефектах не влияет на поведение структуры: лист графена с диполями и лист графена с диполями при взаимодействии с атомами водорода будут деформироваться аналогичным об-

разом. При достижении критической степени сдвиговой деформации наблюдается разрушение листа графена. Разрушение преимущественно будет наблюдаться в непосредственной близости с дефектом [3, 4].

Результаты показали, что атомы водорода не влияют на динамику дефектов в графене. Повышение температуры и степени сдвиговой деформации не приводит к движению дислокации, но увеличивает вероятность появления новых дефектов в решетке графена. Увеличение скорости деформации способствует более быстрому разрушению листа графена в области дефекта.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 22-72-00057.

## Литература

1. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V. Structural defects in graphene. // *ACS Nano*. – 2010. – V. 5. – P. 26–41.
2. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 112. – P. 6472–6486.
3. Рысаева Л. Х., Клявлиная А. И. Динамика дислокационного диполя в графене при конечных температурах // *ФПСМ*. – 2019. – № 16(2). – С. 149–153.
4. Akhunova A. K., Galiakhmetova L. K., Baimova J. A. The effects of dislocation dipoles on the failure strength of wrinkled graphene from atomistic simulation // *Appl. Sci.* – 2023. – № 13. – P. 9.

## **ЛЕКТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТИНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ К ОПУХОЛЕВЫМ КЛЕТКАМ ЧЕЛОВЕКА**

**Ю. М. Гармаза, О. Л. Пашкова, А. В. Тамашевский**

ГУ «Республиканский научно-практический центр  
трансфизиологии и медицинских биотехнологий»,  
г. Минск, Беларусь  
yuliya.harmaza@gmail.com, tayzoe@gmail.com

Одна из главных особенностей опухолевых клеток – это aberrantное гликозилирование. При этом считается, что этот процесс является ключевым в трансформации нормальных клеток в опухолевые. Так, процесс гликозилирования маскирует некоторые рецепторные системы клеток, и они перестают отвечать на внешние сигналы, в частности, на сигналы, индуцирующие процесс апоптоза. В результате чего клетка теряет способность к гибели и перерождается в “бессмертную” (раковую). Такими типичными углеводными изменениями, которые отличают опухолевые клетки от нормальных, являются процессы фукозилирования или сиализации опухолевых клеток. В этом плане одним из перспективных направлений является использование лектинов – углеводосвязывающих белков, которые способны специфично связывать различные сахара и олигосахариды [1].

Для достижения максимально эффективных терапевтических результатов при лечении опухолевых заболеваний требуется эффективная доставка лекарственных препаратов внутрь клетки для преодоления развития феномена множественной лекарственной устойчивости. По этой причине широ-

ко растет интерес к разработке эффективных и селективных систем доставки лекарств (СДЛ) на основе различных наночастиц. В последние годы белковые конъюгаты (“полюе” белковые наночастицы) занимают центральное место в качестве СДЛ в опухолевые клетки. Ферритины представляют собой классический тип таких белковых наночастиц за счет хорошей биоразлагаемости, способности накапливаться в сильно васкуляризованных опухолях и интернализации опухолевыми клетками через трансферриновый рецептор 1 (TfR 1) [2].

Транспортная система для доставки лекарственных средств должна содержать по крайней мере два компонента. Первый – это мишень (узнающий компонент) в нашем случае – лектины, специфичные к фукозе (Tulipa lectin) и сиаловой кислоте (WGA lectin); второй – собственно транспортное средство, загруженное лекарственным средством (винкристин и дексаметазон) для селективной доставки – в нашем случае, апоферритин (форма ферритина, лишенная железа).

Цель работы – изучение степени эффективности использования транспортных наночастиц на основе ферритина и лектинов для доставки лекарственных средств *in vitro* в опухолевые клетки крови человека MOLT-4/IM-9.

**Материалы и методы.** В качестве объекта исследования в работе использована коммерческая В-лимфобластоидная клеточная линия IM-9 и Т-лимфобластоидная клеточная линия MOLT-4, а для контрольных клеток использовали периферическую кровь практически здоровых доноров (консервант гепарин).

Сотрудниками лаборатории медицинской биотехнологии Института биохимии им. Г. Бунятына НАН Республики Армения (г. Ереван, Армения) в рамках выполнения совместного проекта был проведен синтез транспортных систем на основе апоферритина (А) и лектинов Tulipa/WGA (Т/В) с



загруженными лекарственными средствами – винкристином (Vincr, V) и дексаметазоном (Dex, D). Было протестировано 4 транспортные системы: ATV; ATD; AWV; AWD. Концентрации загруженных лекарственных средств в транспортных системах определялись хроматографическим методом и далее в экспериментах использовали их в концентрационном диапазоне от 0,01 до 2,5 мкг/мл.

Чувствительность лимфоцитов доноров и опухолевых клеток MOLT4/IM9 к транспортным системам определяли через 48 ч с помощью МТТ-теста, который позволяет проводить сравнительную оценку метаболической (дегидрогеназной) активности митохондрий, степень которой коррелирует с жизнеспособностью клеток.

Изменение окислительно-восстановительного баланса внутриклеточной среды после 24 ч воздействия транспортных систем определяли по содержанию низкомолекулярных антиоксидантов (НА), используя тест тролокс-эквивалент антиоксидантной активности (ТЭАА-тест).

Исследование структурно-функционального состояния липидного бислоя плазматической мембраны опухолевых клеток IM-9/MOLT-4 и лимфоцитов доноров проводили по оценке параметра текучести липидного бислоя, используя параметры флуоресценции липофильного зонда лаурдан.

Результаты экспериментов ( $n = 3-4$  в триплетах) анализировали методом вариационной статистики с использованием непараметрических критериев Уилкоксона, Спирмена. Различия считали статистически значимыми при  $p < 0,05$  в программе STATISTICA 8.0.

**Результаты и обсуждение.** Проведена серия экспериментов по определению жизнеспособности лимфоцитов условно здоровых доноров в опухолевых клеточных линиях IM-9/MOLT-4 после 48 ч воздействия *in vitro* различных концентраций наноконплексов на основе лектинов и апоферри-

тина, нагруженных противоопухолевыми препаратами. Установлено, что наноконкомплекс AWV проявляет цитотоксическую активность в отношении клеточной линии MOLT-4, не оказывая эффекта на клеточную линию IM-9 и лимфоциты доноров. Наноконкомплексы ATD и ATV проявляют максимальную цитотоксическую активность в отношении клеточной линии IM-9, не затрагивая лимфоциты доноров. Причем наноконкомплекс ATD также не оказывает эффекта и на клеточную линию MOLT-4. В свою очередь конъюгат AWD в максимальной степени снижал жизнеспособность клеточной линии IM-9 и в наименьшей степени – суммарной популяции лимфоцитов доноров. Стоит отметить, что транспортные системы с винкристином (AWV/ATV) способны выступать в качестве апоптоз-индуцирующих факторов для опухолевых Т-лимфобластов, в то время как наноконкомплексы с дексаметазоном (AWD/ATD) и глико-конъюгат ATV эффективно снижают жизнеспособность патологических В-лимфобластов, по сравнению с обычными лекарственными препаратами, при этом не затрагивая нормальные клетки.

Параллельное определение содержания НА выявило, что воздействие наноконкомплексов AWV и AWD приводит к снижению их внутриклеточной концентрации, причем в максимальной степени в клеточной линии MOLT-4 и в минимальной – в лимфоцитах условно здоровых доноров. Воздействие наноконкомплекса ATV также приводило к снижению концентрации НА в максимальной степени в клеточной линии MOLT-4, при этом не оказывая эффекта на лимфоциты доноров. В свою очередь конъюгат ATD не вызывал изменений в содержании НА у всех исследованных клеток по сравнению с контролем. Стоит отметить, что для клеточных линий IM-9/MOLT-4 корреляционный анализ выявил статистически значимую положительную взаимосвязь ( $r_s = 0,79-0,93$ ,  $p < 0,05$ ;  $n = 8$ ) между

содержанием НА и жизнеспособностью клеток после воздействия всех исследованных наноконплексов, что указывает на ключевую роль окислительно-восстановительного баланса в механизме развития процессов апоптоза в клетках IM9/MOLT-4 при использовании наноносителей на основе апоферритина и лектинов.

Проведенная оценка модификации микровязкости липидного бислоя мембран исследуемых опухолевых клеток после воздействия *in vitro* наноконплексов не выявила статистически значимого влияния на баланс между “жидкокристаллической” и “гелевой” липидными фазами в мембранах. Однако воздействие конъюгатов ATV и ATD в концентрациях 0,25 и 2,5 мкг/мл на лимфоциты условно здоровых доноров вызывало незначительное (7–10% относительно контроля) усиление молекулярной динамики фосфолипидов и увеличение проницаемости внешнего липидного монослоя в мембранах клеток. Данный эффект может быть связан с разницей в содержании/функционировании трансферриновых рецепторов в нормальных и патологических клетках.

**Заключение.** Получены фундаментальные знания о редокс-балансе, жизнеспособности и структурно-функциональном состоянии мембранных липидов опухолевых клеток крови IM9 (В-лимфообласты)/MOLT4 (Т-лимфообласты), а также лимфоцитов человека после их экспозиции с наноконплексами “апоферритин–лектин” с инкапсулированными лекарственными препаратами. Выявлены конъюгаты, которые обладают высокой эффективностью загрузки и свойствами контролируемого высвобождения лекарственного соединения. Сделан вывод, что процесс слияния транспортной наносистемы на основе апоферритина с клеткой происходит по типичному пути эндоцитоза, опосредованного TfR 1, а в дальнейшем развитии апоптоза в

клеточных линиях IM-9/MOLT-4 ключевая роль принадлежит дисбалансу “прооксиданты–антиоксиданты”.

Данная работа поддержана международным грантом ГКНТ Беларусь–Армения M21APMG-003 (2021–2023).

## **Литература**

1. Thomasa D., Rathinavela Ash. K., Radhakrishnana Pr. Altered glycosylation in cancer: A promising target for biomarkers and therapeutics // *Biochim. Biophys. Acta (BBA) – Reviews on Cancer*. – 2021. – Vol. 1875, № 1: 188464.

2. Ferritin: a multifunctional nanoplatform for biological detection, imaging diagnosis, and drug delivery / N. Song, J. Zhang, J. Zhai [et. al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2021. – Vol. 54. – P. 3313–3325.

## ТЕТРАЭЙКОЗАГИДРОКСИФУЛЛЕРЕН $C_{60}(OH)_{24}$ : СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, Т. В. Безьязычная<sup>1</sup>,  
Е. А. Акишина<sup>1</sup>, Е. Г. Косандрович<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>2</sup>,  
С. А. Кутень<sup>3</sup>, С. Г. Стёпин<sup>4</sup>, А. П. Низовцев<sup>5</sup>,  
С. Я. Килин<sup>5</sup>, В. А. Кульчицкий<sup>6</sup>, В. И. Поткин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии  
Национальной академии наук Беларуси, dikusar@ifoch.bas-net.by

<sup>2</sup>Научно-практический центр по материаловедению  
Национальной академии наук Беларуси, andreisoldatov@mail.ru

<sup>3</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, kut@inp.bsu.by

<sup>4</sup>Витебский государственный ордена Дружбы народов  
медицинский университет, stepins@tut.by

<sup>5</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова  
Национальной академии наук Беларуси, kilin@presidium.bas-net.by

<sup>6</sup>Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси,  
vladi@fizio.bas-net.by

Тетраэйкозагидроксифуллерен  $C_{60}(OH)_{24}$  3 обладает широким спектром уникальных и полезных свойств, позволяющих с успехом его использовать в целом ряде отраслей народного хозяйства (для адресной доставки лекарственных препаратов в клетки-мишени, в биологии, медицине и сельском хозяйстве) [1–6]. Интерес к этому соединению обусловлен его чрезвычайно высоким биологическим потенциалом, проявляющимся в потенцирующем действии против злокачественных новообразований (при совместном применении с препаратом *цисплатин*) [7] и в качестве агента доставки радиоактивных изотопов в радиационной медицине [8–10].

В настоящей работе представлена удобная и легко масштабируемая методика синтеза и очистки тетраэйкозагидроксифуллерена  $C_{60}(OH)_{24}$  3 путем каталитического бромирования фуллерена  $C_{60}$  1 в среде жидкого брома в присутствии металлического железа. Полученный тетраэйкозабромфуллерен  $C_{60}Br_{24}$  2 был подвергнут гидролизу 0,1 М раствором едкого натра, в результате чего был получен разбавленный водный раствор целевого соединения 3, содержащий NaBr и NaOH (схема 1).

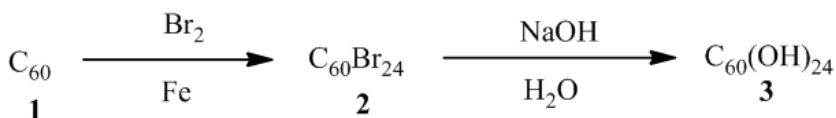


Схема 1. Метод получения тетраэйкозагидроксифуллерена 3

Очистка 3 от неорганических примесей проводилась путем пропускания водного раствора через две колонки, заполненные: 1) сильноосновным анионитом АВ-17 в  $OH^-$ -форме и 2) сильнокислым катионитом ТОКЕМ-100 в  $H^+$ -форме (рис. 1). Полученный после пропускания через ионообменные смолы деионизированный водный раствор 3 был сконцентрирован путем отгонки воды при атмосферном давлении в условиях защиты от воздействия света. Целевой тетраэйкозагидроксифуллерен 3 в индивидуальном состоянии был получен методом лиофильной сушки в вакууме.

Наиболее вероятным и термодинамически выгодным строением соединения 3, по данным авторов работы [11], является симметричное тетраэдрическое пространственное расположение  $[4 \times C_6(OH)_6]$ -групп.

**Экспериментальная часть.** ИК-спектр записан на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO

cube V1.9.7. Определение остаточного содержания Na и Br проводили на атомно-эмиссионном спектрометре на индуктивно-связанной плазме Vista-PRO. Лиофильную сушку выполняли на приборе LYOQUEST-85 Telsar Technologies, S.L. Фуллерен  $C_{60}$  с чистотой 99,5% использовали компании ЗАО ИЛИП (Санкт-Петербург, Россия). Реагенты брома, воды, метанола, железа в виде фольги (толщиной 0,1 мм) имели чистоту 99,9%. Жидкие реагенты подвергали двойной фракционной перегонке. Использовали сильноосновный стиролдивинилбензолный анионит АВ-17-8 в  $Cl^-$  форме (ПО «ТОКЕМ», ГОСТ 20301-74) и стиролдивинилбензолный сульфокатионит в  $H^+$ -форме ТОКЕМ-100 (ПО «ТОКЕМ», ТУ 2227-023-72285630-2011).



Рис. 1. Очистка тетраэйкозагидроксифуллерена  $C_{60}(OH)_{24}$  3 от неорганических примесей путем пропускания водного раствора через колонки, заполненные: анионитом АВ-17 в  $OH^-$ -форме (1) и катионитом ТОКЕМ-100 в  $H^+$ -форме (2)

**Тетраэйкозабромфуллерен 2.** Суспензию 2.0 г (2,77531 ммоль) фуллерена  $C_{60}$  1 в 50 мл (1.0 моль) жидкого брома в присутствии 3.0 г (53,7 ммоль) железной фольги

толщиной 0,1 мм помещали в круглодонную герметично закрытую пробкой колбу на 5 суток в защищенном от света месте при 25 °С, периодически перемешивая путем осторожного встряхивания. Целевой продукт отфильтровывали на плотном стеклянном фильтре Шотта S5 (с отверстиями диаметром 1,0–1,5 мкм) после испарения остаточного количества брома (избыток брома может быть использован повторно после перегонки) осадок 2 и непрореагировавшая железная фольга 20 раз по 20 мл при тщательном перемешивании промывался метанолом. Полученный светло-желтый пылевидный продукт 2 сушился на воздухе при 25 °С 2 суток в защищенном от света месте. Вес продукта 7,2 г (выход 98,3%). Найдено, %: С 27,20; Вг 72,88. С<sub>60</sub>Вг<sub>24</sub>. Вычислено, %: С 27,31; Вг 72,69. М 2638,34.

**Тетраэйкозагидроксифуллерен 3.** Суспензию 6.0 г (2,27420 ммоль) тетраэйкозабромфуллерена 2 в 1 л 0,1 М водного раствора NaOH перемешивали на магнитной мешалке 2 суток в защищенном от света месте при 25 °С. Полученный черно-коричневый раствор пропускали через две колонки, заполненные: 1) 130 г сильноосновного анионита АВ-17-8 в СГ<sup>-</sup>-форме (перед работой анионит был переведен в ОН<sup>-</sup>-форму обработкой водным раствором ~1 М NaOH в динамичном режиме с последующей отмывкой ионита от реагентов дистиллированной водой); и 2) 130 г сильнокислотного сульфостирольного катионита ТОКЕМ-100 в Н<sup>+</sup>-форме. Предполагалось, что емкость ионообменных смол будет использована не более чем на 50%, поэтому они были взяты в большом избытке (~2,5 раза).

Пропускание очищаемого от ионов Na<sup>+</sup>, Вг<sup>-</sup> и ОН<sup>-</sup> раствора 3 проводилось вначале через колонку с анионитом (1), а затем – с катионитом (2), что было необходимо для предотвращения загрязнения фильтрата аминами, а также недопущения образования НВг. Полученный после пропускания через ионообменные смолы деионизированный водный раствор



3 был сконцентрирован путем отгонки воды при атмосферном давлении в условиях защиты от воздействия света. Целевой тетраэйкозагидроксифуллерен 3 в индивидуальном состоянии был получен методом лиофильной сушки в вакууме. Вес продукта 2,0 г (выход 77,9%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3409 (ОН), 2956, 2921, 2853, 1713 (C=C), 1624 (C=C), 1372, 1342, 1320, 1168, 1058 (C-O), 1038 (C-O), 526, 469. Найдено %: С 64,07; Н 2,20.  $\text{C}_{60}\text{H}_{24}\text{O}_{24}$ . Вычислено, %: С 63,84; Н 2,14.  $M$  1128,82. Содержание ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Br}^-$ , определенное методом атомно-эмиссионной спектрометрии на индуктивно-связанной плазме, не превышало  $10^{-4}\%$ .

Разработана удобная легко масштабируемая методика синтеза и очистки тетраэйкозагидроксифуллерена с использованием достаточно доступного и относительно дешевого сырья (фуллерена  $\text{C}_{60}$ ) и вспомогательных материалов (ионообменных смол АВ-17-8 и ТОКЕМ-100). Целевой продукт имеет чистоту порядка 99,99% и по своим характеристикам превосходит коммерчески доступные образцы.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025» и гранта БРФФИ № Т22Мн-005 от 04.05.2022 г.

## Литература

1. Орлова М. А., Трофимова Т. П., Орлов А. П., Шаталов О. А., Свистунов А. А., Наполов Ю. К., Чехонин В. П. Противоопухолевая активность производных фуллерена и возможности их использования для адресной доставки лекарств // Онкогематология. – 2013. – № 2. – С. 83–92.

2. Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Косандрович Е. Г., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я. Тетракозагидроксибакминстерфуллеренол – реагент будущего // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Тезисы

докл. XXXI Международн. научно-технич. конф. «Реактив-2018», 2–4 Октября 2018 г., Минск, Беларусь. – Минск: Беларуская навука, 2018. – С. 22.

3. Пиотровский Л. Б., Киселев О. И. Фуллерены в биологии. СПб.: Росток, 2006. – 335 с.

4. Đorđević A., Bogdanović G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic? // *Archive of Oncology*. – 2008. – Vol. 16, Iss. 3–4. – P. 42–45.

5. Панова Г. Г., Канаш Е. В., Семенов К. Н., Чарыков Н. А., Хомяков Ю. В., Аникина Л. М., Артемьева А. М., Корнюхин Д. Л., Вертебный В. Е., Синявина Н. Г., Удалова О. Р., Куленова Н. А., Блохина С. Ю. Производные фуллере-на стимулируют продукционный процесс, рост и устойчивость к окислительному стрессу у растений пшеницы и ячменя // *Сельскохозяйственная биология*. – 2018. – Т. 53, вып. 1. – С. 38–49.

6. Semenov K. N., Charykov N. A., Keskinov V. A. Fullerenol synthesis and identification. Properties of fullerenol water solutions // *J. Chem. Eng. Data*. – 2011. – Vol. 56, Is. 2. – P. 230–239.

7. Pushkarchuk A., Bezyazychnaya T., Potkin V., Dikusar E., Soldatov A., Kilin S., Nizovtsev A., Kuten S., Ermak D., Pushkarchuk V., Zhou H., Kulchitsky V. DFT Study of the Biological Activity of Fullerenol – Cisplatin Conjugate as an Antitumor Therapy Agent. // *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*. – 2023. – Vol. 4, Is. 2. – P. 179–183. doi: 10.37871/jbres1661.

8. Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Акишина Е. А., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я., Поткин В. И. Квантово-химическое моделирование кортизон-фуллереноловых агентов терапии онкологических заболеваний. // *Вестці НАН Беларусі*. – Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 400–407.

9. Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безьязычная Т. В., Акишина Е. А., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я., Бабичев Л. Ф., Поткин В. И. Перспективы создания радонсодержащих агентов радионуклидной терапии. // Вестник фармации. – 2021. – № 3 (93). – С. 64–72.

10. Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безьязычная Т. В., Акишина Е. А., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я., Кульчицкий В. А., Поткин В. И. Квантово-химическое моделирование доксорубин-фуллереноловых агентов терапии онкологических заболеваний. // Весці НАН Беларусі. – Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 369–378.

11. Чаркин О. П., Клименко Н. М., Ванг И. Ш., Ванг Ч. Ч., Чен Ч. Х., Лин Ш. Х. Теоретическое и экспериментальное исследование молекул и ионов фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24-n}(OL)_n$  и  $C_{60}(OH)_{24-n}(OL)_nL^+$ , последовательно замещенных атомами щелочных металлов L ( $n = 1-24$ ) // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, вып. 4. – С. 623–633.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД ЛЕГИРОВАНИЯ ГРАФЕНА

Е. А. Дронина<sup>1</sup>, Н. Г. Ковальчук<sup>1</sup>, С. Л. Прищепа<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, lizadronina@yandex.by

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный  
университет МИФИ Россия, г. Москва

Одним из факторов, ограничивающих широкое применение графена в электронных приложениях, является отсутствие в нем запрещённой зоны. Для создания запрещенной зоны в графене и для управления его электрическими свойствами применяются различные методы легирования, которые, зачастую, требуют высокотемпературного нагрева образца, что в свою очередь приводит к разрушениям углеродных связей [1]. В данной работе представлен низкотемпературный метод легирования образцов графена с помощью водных растворов хлоридов щелочных металлов.

Синтез малослойного (~ 4 слоя) и однослойного графена осуществлялся в трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 12,5 мм на медной фольге толщиной 25 мкм, чистотой 99,9% (AlfaAesar) при атмосферном давлении, как описано в работах [2, 3] соответственно. Перенос графена с поверхности медной фольги на поверхность подложки SiO<sub>2</sub>/Si осуществлялся как с использованием каркаса из полиметилметакрилата (для однослойного графена), так и бескаркасным методом (для малослойного графена). Подробное описание бескаркасного метода переноса представлено в работе [4]. Для переноса однослойного графена с помощью полимерного каркаса 4% раствор ПММА (M = 950000)

в анизоле наносился на рабочую сторону медной фольги на центрифуге (скорость вращения 3000 об/мин, время 30 с). Образцы также подвергались экспонированию в ультрафиолете (длина волны 254 нм) в течение 1 ч, последующей жидкофазной обработке в ацетоне (в течение 12 ч) и термической обработке в вакууме ( $10^{-3}$  Па) в течение 3 ч при температуре 400 °С.

В качестве легирующего материала были использованы калий хлористый (KCl), кальций хлористый ( $\text{CaCl}_2$ ) и натрий хлористый (NaCl). Из каждого материала был приготовлен 1 М водный раствор, который, впоследствии наносился на структуру графен/ $\text{SiO}_2$ /Si методом центрифугирования при скорости вращения 1000 об/мин в течение 30 с. Затем все образцы помещались в муфельную печь при температуре 40 °С на 30 мин.

Исследования спектров КР проведены на сканирующем конфокальном микроскопе Confotec NR500. Спектры КР зарегистрированы при спектральном разрешении  $3 \text{ см}^{-1}$  в геометрии обратного рассеяния и нормальных условиях среды. Использован лазер с энергией возбуждения 2,62 эВ (длина волны 473 нм). Размер области картирования  $48 \times 48 \text{ мкм}^2$ , количество точек на карте –  $20 \times 20$ , мощность лазера составляла  $\sim 1 \text{ мВт}$ . На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные корреляционные зависимости положения полос  $2D$  от положения полос  $G$  как для малослойного (рис. 1), так и для однослойного графена (рис. 2), легированных хлоридами щелочных металлов (1, *a* и 2, *a* – KCl; 1, *b* и 2, *b* –  $\text{CaCl}_2$ ). На вставках на рис. 2 представлены усредненные спектры КР графена, исходного и легированного. Стоит отметить, что после легирования графена водным раствором NaCl явного изменения концентрации носителей заряда по сравнению с исходной структурой (графен/ $\text{SiO}_2$ /Si) не наблюдается.

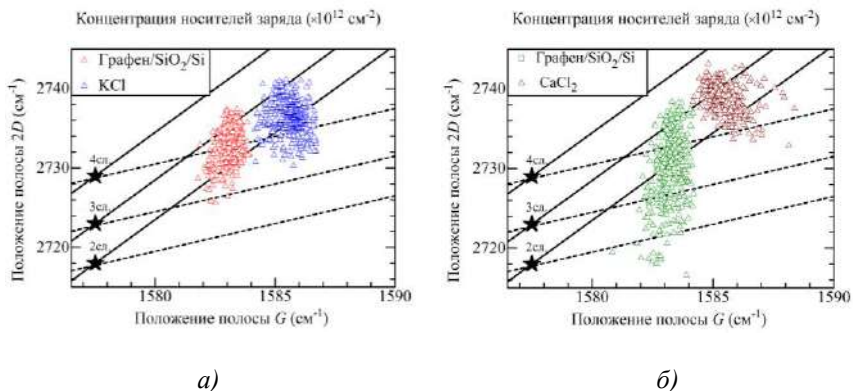


Рис. 1. Экспериментальные зависимости положения полосы 2D от положения полосы G для образцов малослойного графена, исходного и легированного хлоридами щелочных металлов: *а* – KCl, *б* – CaCl<sub>2</sub>

Линии изменения напряжения (сплошные линии) и линии изменения концентрации носителей заряда (прерывистые линии) в графене проведены согласно работам [5, 6] соответственно; звездочкой отмечено положение, советующее электронейтральному графену с нулевым механическим напряжением.

Анализ корреляционных зависимостей положений линий 2D и линий G как однослойных, так и малослойных образцов графена (рис. 1 и 2) показывает, что легирование графена методом центрифугирования водными растворами хлоридов металлов приводит к изменению (увеличению) концентрации носителей заряда в графене. Установлено, что легирование раствором KCl однослойного графена приводит к большему увеличению концентрации носителей заряда в графене относительно исходной структуры ( $6 \times 10^{12} - 1,2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) по сравнению с графеном, легированным водным раствором CaCl<sub>2</sub> ( $7 \times 10^{12} - 9,1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ). Кроме того, корреляционный анализ положения полос 2D и G (рис. 1, 2)

позволяет заключить, что для всех образцов графена (малослойного и однослойного), легированного хлоридами щелочных металлов, наблюдается увеличение относительной деформации в графене. В то же время представленный метод легирования не выявил явного изменения соотношения интенсивности полос  $I_G/I_D$  (вставки на рис. 2), что говорит о незначительном изменении дефектности образцов.

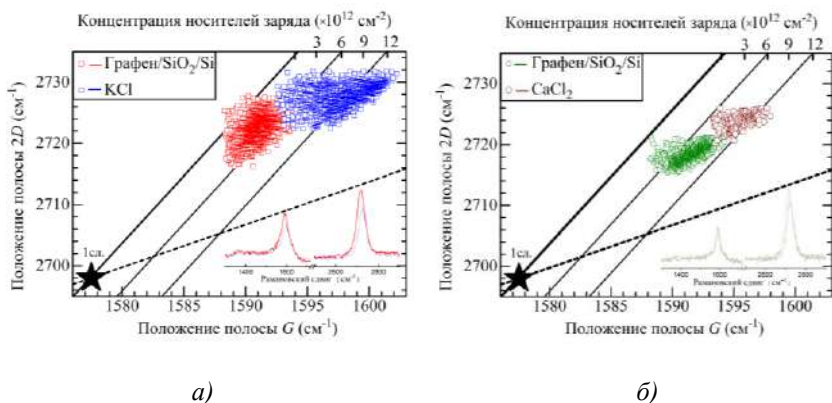


Рис. 2. Экспериментальные зависимости положения полосы  $2D$  от положения полосы  $G$  для образцов однослойного графена, исходного и легированного хлоридами щелочных металлов:  $a$  –  $KCl$ ,  $b$  –  $CaCl_2$ ; на вставках типичные спектры КР графена исходного легированного хлоридами щелочных металлов

С помощью спектрофотометра Проскан МС-121 были зарегистрированы спектры оптического пропускания пленок графена на кварцевом стекле в диапазоне  $400 - 800$  нм. Размер сканируемой области составлял  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Из рис. 3, б видно, что коэффициент пропускания нелегированного графена при  $550$  нм составляет  $\sim 97,7\%$ , что хорошо согласуется с литературными данными. Для однослойного графена, подвергнутого воздействию хлористым калием, коэффициент пропускания уменьшился до  $\sim 95,8\%$ . Для малослойного графена коэффициент пропускания составляет  $\sim 89,6\%$  (что

соответствует  $\sim 4$  слоям) и 84.5% до и после легирования. Таким образом, предложенный метод легирования приводит к уменьшению прозрачности однослойного графена не более чем на 2%, а для малослойного графена – не более чем на 5%.

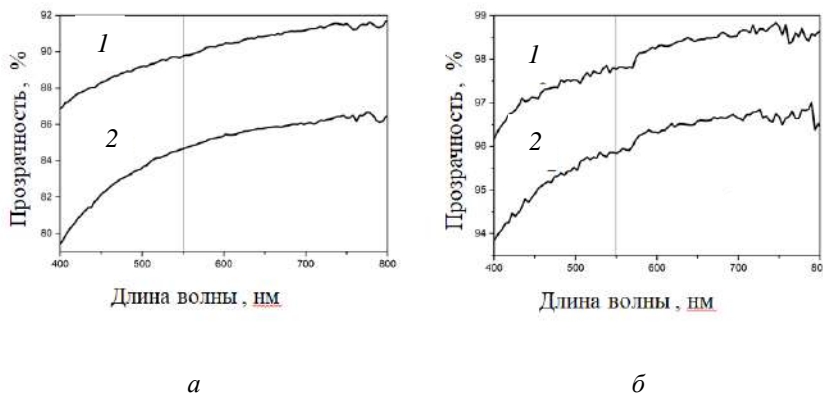


Рис. 3. Спектры пропускания графена, перенесенного на кварцевое стекло: *а*) малослойный графен, исходный (1) и легированный хлористым калием (2); *б*) однослойный графен, исходный (1) и легированный хлористым калием (2)

В ходе проведенных КРС исследований установлено, что легирование водным раствором  $KCl$  и  $CaCl_2$  как однослойного, так и малослойного графена, приводит к росту значений концентрации носителей заряда в графене. Вместе с тем, легирование графена приводит к незначительному увеличению относительной деформации и дефектности в графене.

Полученные результаты позволят управлять как электрическими, так и механическими свойствами графена, что является актуальным в устройствах графеновой наноэлектроники.



## Литература

1. Role of metal cations in alkali metal chloride doped graphene / K. S. Kwon [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – Vol. 118, №. 15. – P. 8187–8193.
2. Дронина Е. А. Исследование методом комбинационного рассеяния света структуры графена, синтезированного с помощью химического осаждения из газовой фазы, на текстурированном медном катализаторе с ориентацией  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$  / Е. А. Дронина [и др.] // Мокеровские чтения: материалы 12 ежегодной Междунар. научно-практической конф. по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники. 19–20 мая 2021, г. Москва. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – С. 51–53.
3. Ковальчук Н. Г. Мониторинг степени легирования графена посредством анализа спектров комбинационного рассеяния света // *Журн. прикл. спектр.* – 2017 – Т. 84, № 6. – С. 915–919.
4. Nitrogen-doped twisted graphene grown on copper by atmospheric pressure CVD from a decane precursor / I. V. Komissarov [et al.] // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2017. – Vol. 8. – №. 1. – P. 145–158.
5. Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons / J. Zabel [et al.] // *Nano letters*. – 2012. – Vol. 12, №. 2. – P. 617–621.
6. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene / J. E. Lee [et al.] // *Nature communications*. – 2012. – Vol. 3, №. 1. – P. 1024.

**ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ  
ГИДРОКСИАПАТИТ / КОЛЛАГЕН /  
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**Н. А. Захаров<sup>1</sup>, А. Д. Алиев<sup>2</sup>, М. Р. Киселёв<sup>2</sup>,  
В. В. Матвеев<sup>2</sup>, Е. В. Шелехов<sup>3</sup>, Е. М. Коваль<sup>1</sup>,  
Л. В. Гоева<sup>1</sup>, Т. В. Захарова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва,  
zakharov@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва

<sup>3</sup>НИТУ «МИСиС», г. Москва

<sup>4</sup>Московский институт инженеров транспорта (МИИТ), г. Москва

*Изучена система  $\text{CaCl}_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  (25 °С), содержащая углеродные нанотрубки (УНТ) и коллаген (КОЛ), определены условия синтеза органоминеральных композиционных материалов (КМ) составов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{УНТ} \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{КОЛ}$ , где  $x = 1-5$ ,  $y = 6-7$ ,  $z = 3$  масс.%, с использованием химического, рентгенофазового, термогравиметрического, спектрального анализа, охарактеризованы продукты синтеза и определены взаимосвязи: состав – свойства для полученных КМ.*

Гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) и его нанокристаллическая модификация (НКГА) являются кристаллохимическим аналогом неорганической компоненты костной ткани [1]. Костная ткань, включающая НКГА, а также органические компоненты (биополимеры, клетки), представляет собой органоминеральный композиционный материал (КМ), основными составляющими которого являются фосфаты кальция и коллаген (КОЛ).

КОЛ, являющийся основным элементом кожи, костей, сухожилий, кровеносных сосудов, содержится почти во всех

органах и играет роль объединяющего элемента в органах и структурных элементах нативных тканей [2]. КОЛ играет роль среды, в которой формируются кристаллы НКГА и является элементом, обеспечивающим прочностные характеристики кости [3].

Однако прочностные характеристики таких КМ как ГА/КОЛ для медицинских устройств, не обладают прочностными характеристиками, сопоставимыми с костью. Армирование КМ ГА/КОЛ углеродными нанотрубками (УНТ) представляется здесь перспективным подходом поскольку УНТ обладают высокими прочностными характеристиками, позволяющими улучшать характеристики керамики [4–6].

КМ ГА/УНТ/КОЛ получали осаждением из водных растворов в системе  $\text{CaCl}_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--УНТ--NH}_3\text{--H}_2\text{O--КОЛ}$  (25 °С), используя в качестве исходных реагентов водные растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , аммиака, водную суспензию УНТ и уксуснокислый раствор КОЛ. Для исследований применяли многостенные УНТ марки «Туанит» (ООО «ТИТЦМ», г. Тамбов, РФ).

Синтез проводили при постоянной концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (0,02 моль/л) и гидроксида аммония (10 мл концентрированного раствора аммиака); соотношения компонентов в смесях составляли  $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1.67$ ;  $n_2 = \text{УНТ}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1\text{--}5$ ; pH смеси поддерживали в области значений 10–10.3. КОЛ в количестве, соответствующем содержанию  $z = 3$  масс.%, добавляли в 2% уксуснокислый раствор и вводили в указанную систему (табл. 1). Условия синтеза приготовления образцов для исследования соответствовали описанным ранее [7, 8].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием автоматизированного дифрактометра ( $K_\alpha$ -излучение Cu, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). ИК-спектры (ИКС) диффузного отражения регистрировали с использованием ИК-Фурье-спектрометра

Таблица 1

Продукты синтеза в системе  
 $\text{CaCl}_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--УНТ--NH}_3\text{--H}_2\text{O--КОЛ}$  (25 °С) \*

$n_2$	$c$ , г	$n_3$	$n_4$	$z$ , масс.%	Продукты синтеза
-	-	1,67	-	-	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,167	1,206	1,67	0,167	3,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot \text{УНТ}6,8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$
0,333	1,216	1,67	0,333	3,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{УНТ} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$
0,5	1,226	1,67	0,5	3,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{УНТ} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$
0,833	1,25	1,67	0,833	3,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 5\text{УНТ} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$

\*В исходных смесях: концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – 0,02 моль/л;  $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1,67$ ;  $n_2 = \text{УНТ}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ;  $c = 1,216$  г (количество 2% уксуснокислого раствора КОЛ). В твёрдых фазах:  $n_3 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ ;  $n_4 = \text{УНТ} / \text{PO}_4^{3-}$ .

(4000–400  $\text{см}^{-1}$ ). ТГА проводили на воздухе в интервале температур 20–900 °С.

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что во всех экспериментах жидкие фазы содержат незначительное количество ионов  $\text{Ca}^{2+} = 0,0002$  г-ион/л и  $\text{PO}_4^{3-} = 0,00012$  г-ион/л, реакция синтеза проходит полностью (табл. 2). Рассчитанное отношение  $n_3 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$  в твердых фазах составляет 1.67, что указывает на образование во всех продуктах синтеза стехиометрического ГА в составе КМ ГА/УНТ/КОЛ.

Образующиеся в ходе синтеза КМ соответствовали составу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{УНТ} \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{КОЛ}$ , где  $x = 1\text{--}5$ ,  $y = 6\text{--}7$ ,  $z = 3$  масс.% (табл. 2).

Результаты РФА (табл. 3) свидетельствуют об образовании в процессе синтеза однофазного НКГА стехиометрического состава ( $Ca/P = 1.67$ ), параметры элементарной ячейки которого близки к табличным значениям (JCPDS № 9-432) [9].

Таблица 2

Химический анализ продуктов синтеза в системе  $CaCl_2-(NH_4)_2HPO_4-UHT-NH_3-H_2O-KOL$  ( $25^\circ C$ ) ( $25^\circ C$ )\*

Продукты синтеза	Компоненты КМ, масс.%						
	Ca	P	ОН	H <sub>2</sub> O	УНТ	КОЛ	Потеря масс
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ·УНТ·6.8H <sub>2</sub> O ·3 КОЛ	<u>34,13</u> 34,13	<u>15,84</u> 15,84	<u>2,90</u> 2,90	<u>10,42</u> 10,42	<u>1,02</u> 1,02	<u>3,0</u> 3,0	<u>14,44</u> 14,44
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ·2УНТ·7H <sub>2</sub> O ·3 КОЛ	<u>33,63</u> 33,67	<u>15,60</u> 15,62	<u>2,85</u> 2,85	<u>10,69</u> 10,70	<u>2,01</u> 2,01	<u>3,0</u> 3,0	<u>15,70</u> 15,71
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ·3УНТ·6.5H <sub>2</sub> O ·3 КОЛ	<u>33,51</u> 33,52	<u>15,57</u> 15,56	<u>2,85</u> 2,85	<u>9,82</u> 9,82	<u>3,02</u> 3,0	<u>3,0</u> 3,0	<u>15,84</u> 15,82
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ·5УНТ·6H <sub>2</sub> O ·3 КОЛ	<u>33,18</u> 33,15	<u>15,40</u> 15,38	<u>2,81</u> 2,81	<u>8,86</u> 8,93	<u>4,97</u> 4,96	<u>3,0</u> 3,0	<u>16,83</u> 16,86

\*Числитель – найдено; знаменатель – вычислено.

В ИКС КМ ГА/УНТ/КОЛ присутствовали все полосы, характерные структуре апатита и присутствующим в составе КМ УНТ и КОЛ (спектры не приводятся). Структуре апатита характерны полосы малой интенсивности валентных колебаний ОН<sup>-</sup> при  $3570\text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний групп  $PO_4^{3-}$  при  $1090$  (пл.) –  $1038, 963\text{ см}^{-1}$ ;  $630$  (пл.) –  $603$  и  $567\text{ см}^{-1}$  [10]. В области  $3560\text{--}3090\text{ см}^{-1}$  широкая полоса с минимумом при  $3340\text{ см}^{-1}$  отвечала валентным колебаниям  $\nu$  (ОН) молекулы воды, а полоса при  $1650\text{ см}^{-1}$  – ее деформационным колебаниям. Полосы ИКС ( $1455, 1422$  и  $874\text{ см}^{-1}$ ) свидетель-

ствуют о частичной карбонизации КМ. О присутствии КОЛ свидетельствовали полосы СО- и NH-групп полипептидной цепи КОЛ ( $1650$  и  $1540\text{ см}^{-1}$ ) [11].

Таблица 3

Кристаллические и морфологические характеристики  
НКГА в составе КМ ГА/УНТ/КОЛ

Продукты синтеза	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	Размер блока Коши, нм	
			$\parallel c$	$\perp c$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot \text{УНТ} \cdot 6.8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$	9,4254	6,8799	22,0	13,5
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{УНТ} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$	9,4223	6,8782	24,2	15,4
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{УНТ} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$	9,4216	6,8771	24,5	13,5
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 5\text{УНТ} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{КОЛ}$	9,4228	6,8804	28,9	15,1

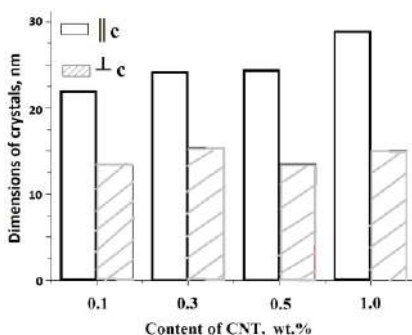


Рис. 1. Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/УНТ/3КОЛ от содержания УНТ

Как видно (табл. 3), увеличение содержания УНТ в составе КМ ведет к росту размеров НКГА в направлении гекса-

гональной оси  $c$ , тогда как в перпендикулярном направлении (т. е. вдоль оси  $a$ ) длина НКГА практически не претерпевает изменения (рис. 1).

Представленные результаты будут способствовать выработке режимов направленного синтеза КМ перспективных для использования в медицинской практике.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## Литература

1. Gunderson S. L., Schiavone R. C. International Encyclopedia of Composites . – N. Y.: VCH, 1991. – № 5 – 324 с.
2. Страйер Л. Биохимия. – М.: Мир, 1984 – 179 с.
3. Ajayan R. M. Nanotubes from Carbon // Chem. Rev. – 1999. – № 99. – С. 1787–17800.
4. Terrones M. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // Nature. – 1997. – № 338. – С. 52–68.
5. Zhao B., Hu H., Mandal S.K., Haddon R.C. A bone mimic based on the self-assembly of hydroxyapatite on chemically functionalized single-walled carbon nanotubes // Chem. Mater. – 2005. – № 17 – С. 3235–3241.
6. Ежова Ж. А., Захаров Н. А., Коваль Е. М., Калинин В. Т. Синтез и физико-химические характеристики нанокompозитов гидроксиапатит кальция/многостенные углеродные нанотрубки // Журн. неорган. химии – 2012. – № 57(8). – С. 1–12.
7. Орловский В. П., Суханова Г. Е., Ежова Ж. А. Гидроксиапатит и керамика на его основе // Российский химический журнал. – 1991. – № 36(6). – С. 683–690.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Т. 1. – М.: Химия, 1970 – 172 с.
9. ICPDS 1980: – URL: № 9–432.

10. Чумаевский Н. А., Орловский В. П., Родичева Г. В.  
Синтез и колебательные спектры гидроксилapatита кальция  
// Журн. неорган. химии. – 1992. – № 37(7). – С. 1455–1457.

11. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул М.:  
Изд-во иностр. литер. – 1957 – 268 с.



## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОИАНИЛИНОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ

Ж. В. Игнатович<sup>1</sup>, Л. Н. Филиппович<sup>1,2,3</sup>, Х. А. Новик<sup>1</sup>,  
С. Н. Лемешонок<sup>1</sup>, С. Н. Шахаб<sup>1,2,3</sup>, А. М. Михалко<sup>4</sup>,  
А. А. Рогачев<sup>1</sup>, В. Е. Агабеков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
г. Минск, novik.xristina@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, luda1977@list.ru

<sup>3</sup>Учреждение образования «Международный государственный  
экологический институт им. А. Д. Сахарова» Белорусского  
государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,  
г. Минск

<sup>4</sup>Учреждение образования «Гомельский государственный  
университет имени Франциска Скорины», г. Гомель, Беларусь

Отработан метод синтеза олигомерного полианилина (оПАНИ), состоящего из 8–12 анилиновых мономерных звеньев, получены композиты оПАНИ с 15 масс.% НЧ  $V_2O_5$  и  $WO_3$ , на основе которых в полимерной матрице сформированы гибкие электропроводящие материалы с удельной электропроводностью (См/м):  $3,2 \div 4,1 \cdot 10^{-7}$  и  $5,4 \div 8,8 \cdot 10^{-5}$ . Путем электронно-лучевого диспергирования сформированы нанокomпозиционные покрытия на основе оПАНИ, синтезированного в течение 3 ч, толщиной 75–80 нм и растворными методами пленки толщиной 60–80 мкм. Разработана комплексная методика оценки фазового и химического состава синтезированных композитов на основе полисопряженных

полимеров с привлечением ИК- и УФ-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, а также электронной микроскопии с энергодисперсионной спектрометрией.

oПАНИ является одним из наиболее важных представителей класса проводящих полисопряженных полимеров и привлекает к себе значительный интерес за счет простоты синтеза, устойчивости к условиям внешней среды и способности вступать как в кислотно-основные, так и окислитель-но-восстановительные взаимодействия [1].

Композиты на полимерной основе вызывают большой интерес у научного сообщества из-за их преимущественных свойств, таких как гибкость, коррозионная стойкость, простота получения и нанесения на поверхности большой площади. Ожидается, что добавление подходящих неорганических оксидов в матрицу oПАНИ изменит морфологические особенности и электрические свойства полученных композитов, что, в свою очередь, расширит области их применения. Нестехиометрическое соединение  $V_2O_5$  с избыточными электронами, расположенными на позициях ванадия, обуславливает перестраиваемую электронную проводимость и диэлектрические свойства [2, 3]. Оксид вольфрама ( $WO_3$ ) проявляет электроактивность в сравнительно отрицательном диапазоне потенциалов [4], его псевдоемкостные свойства в диапазоне отрицательных потенциалов предполагают его использование в качестве материала отрицательного электрода в суперконденсаторах.

Рассмотрим методики синтеза олигомерного полианилина и его композитов с наночастицами  $WO_3$  и  $V_2O_5$  и возможность формирования пленочных нанокпозиционных покрытий на их основе методом электронно-лучевого диспергирования, структурный, фазовый состав и электрофизические свойства получаемых пленок.

**Методика эксперимента. Получение олигомерных полианилинов.** Концентрированную соляную кислоту (HCl) в количестве 4,5 мл растворяли в 50 мл воды и после добавления 1,0 мл анилина, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем добавляли 4,1 г (1,25 экв.) персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в 50 мл 1 Н раствора HCl и продолжали перемешивать в течение 3, 4 и 12 ч при комнатной температуре. Осадок оПАНИ отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и 0,5 М водно-этанольным раствором HCl. Осадок целевого полимера темно-зеленого цвета получили с выходом 90–95% (0,9–0,95 г).

**Получение композитов полианилина с оксидами вольфрама и ванадия.** Анилин (0,96 мл) растворяли в 10 мл хлороформа, прибавляли по каплям раствор 2,3 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в 100 мл 1 М HCl при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Затем в реакционную смесь ввели 0,15 г (15 масс.%) наночастиц оксида вольфрама (или ванадия). Отделили органическую фазу (продукт реакции находился преимущественно в водной фазе). Осадок композита из водной фазы отделяли центрифугированием с последующей промывкой дистиллированной водой и 0,25 М водно-этанольным раствором HCl. Выход целевого продукта составил 72,8% (метод А).

Перемешивание на магнитной мешалке вели в течение 2 ч, и после введения в реакционную смесь наночастиц оксида вольфрама (или ванадия) перемешивали ещё 1 ч. Выход целевого продукта составил 70,5% (метод В).

Оценку химического состава, определение структурных параметров оПАНИ и его композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК- и УФ- спектроскопии, жидкостной хроматомасс-спектрометрии. Элек-

тропроводность композитных пленок рассчитывали из циклических вольт-амперных (ЦВ) кривых.

Определение структурных параметров и компонентный состав композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JCM-6000PLUS Neoscope с ЭДС детектором (JEOL, Япония). Запись УФ-спектров проводилась с использованием спектрофлуориметра SOLAR (CM2203) в диапазоне от 200 до 800 нм. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) на просвет образцов, полученных путем их прессования в таблетку с KBr. Жидкостная хроматомакс-спектрометрия проводилась на хроматомакс-спектрометре ВЭЖХ Agilent 1200 RRL с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quad LC/MS.

Кривые вольт-амперных характеристик (ВАХ) записывали в режиме циклической развертки в диапазоне потенциала ±1В с помощью потенциостата-гальваностата Р45-Х (РФ). Пленку помещали между двумя электродами, ток протекал перпендикулярно плоскости пленки.

Расчет удельной объемной проводимости вели по формуле:

$$\delta = l/(S \cdot R), \quad (1)$$

где  $\delta$  – удельная проводимость образца, См/м;  $l$  – расстояние между электродами, равное толщине пленки, м;  $S$  – площадь поперечного сечения электродов, м<sup>2</sup>;  $R$  – объемное сопротивление образца, Ом.

Покрyтия формировали методом электронно-лучевого диспергирования исходного полимерного порошкового материала. Он помещается в тигель, откуда посредством электронной пушки формировали активную газовую фазу. Далее из активной газовой фазы компоненты осаждаются на

подложку, формируя покрытие. В процессе нанесения производится контроль толщины покрытия посредством кварцевого измерителя толщины. Для нанесения покрытий использовали порошки олигомерного полианилина со временем синтеза 4 ч.

Покрытия осаждали из активной газовой фазы, формируемой потоком низкоэнергетических электронов ускоряемых напряжением до 2,5 кВ и плотностью 0,01–0,03 А/см<sup>2</sup>. Начальное давление остаточных газов (Р) в вакуумной камере  $\approx$  4·мПа. Температура подложек при осаждении тонких слоев соответствовала комнатной температуре.

Толщину покрытий измеряли непосредственно в процессе нанесения. В качестве измерительного прибора использовали кварцевый измеритель толщины (КИТ).

Пленки отливали по методике [5] из 9–10%-ного раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28–99, Германия), содержащего (мас.%): глицерин (2,8–3,0), ДМФА (4,0–4,5), Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> (0,05–0,10), композит (оПАНИ + НЧ WO<sub>3</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,6), щавелевая кислота (2,0) и вода (до 100%), который нагревали на водяной бане до температуры 85–90 °С для полного растворения ПВС в воде. Пленки сушили при комнатной температуре, толщина пленок составила 60–80 мкм.

**Результаты и выводы. Анализ фазового и химического состава компонентов.** По данным жидкостной хроматомасс-спектрометрии получен оПАНИ, состоящий, в зависимости от продолжительности реакции, из 8–12 анилиновых мономерных звеньев, рис. 1.

Данные электронной микроскопии (рис. 2), позволили установить, что оПАНИ (3 ч) и оПАНИ (4 ч) состоят из сферических агрегированных частиц со средним размером 3,5–5,5 мкм. По данным ЭДС элементный состав композитов оПАНИ-WO<sub>3</sub>: углерод 55,68 %, азот 6,28%, кислород 5,47%,

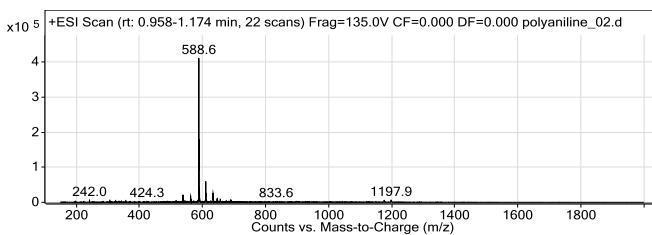


Рис. 1. Масс-спектр *o*ПАНИ

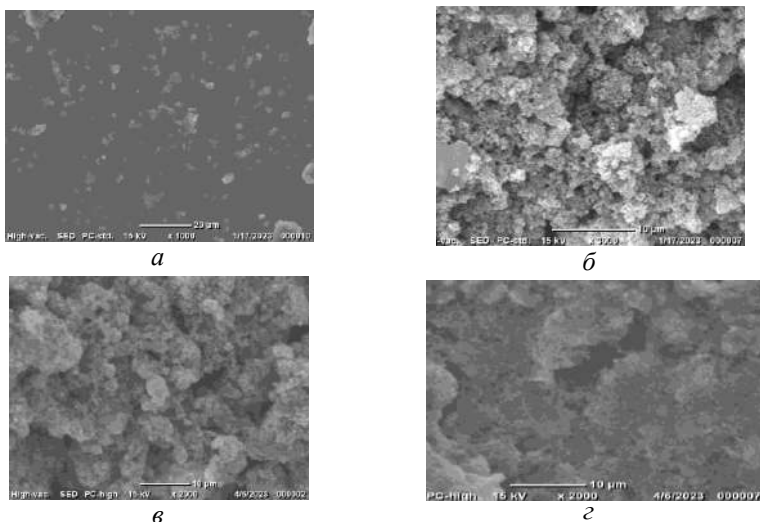


Рис. 2. СЭМ-изображения *o*ПАНИ (3 ч) (а), *o*ПАНИ (4 ч) (б), композитов *o*ПАНИ- $\text{WO}_3$  (в) и *o*ПАНИ- $\text{V}_2\text{O}_5$  (г)

W 33,17%; композита *o*ПАНИ- $\text{V}_2\text{O}_5$ : углерод 74,68%, азот 12,50%, кислород 6,84%, V 6,06%.

В УФ спектре сополимера с *o*ПАНИ/СА присутствует поглощение в области 300–380 нм, которое относят к электронным  $\pi, \pi^*$ -переходам фенильных колец связанных с аминами- и имино-структурами, также присутствует максимум по-

глощения в областях 800–880 нм, характерный для полианилина в состоянии протонированный эмеральдин. О том, что получен олигомер можно судить по уменьшению интенсивности и сдвигу максимумов поглощения в более синюю область при 380 и 840 нм (рис. 3, *а*), при этом в УФ-спектрах композитов наблюдается уширение и увеличение интенсивности максимума поглощения при 370 нм.

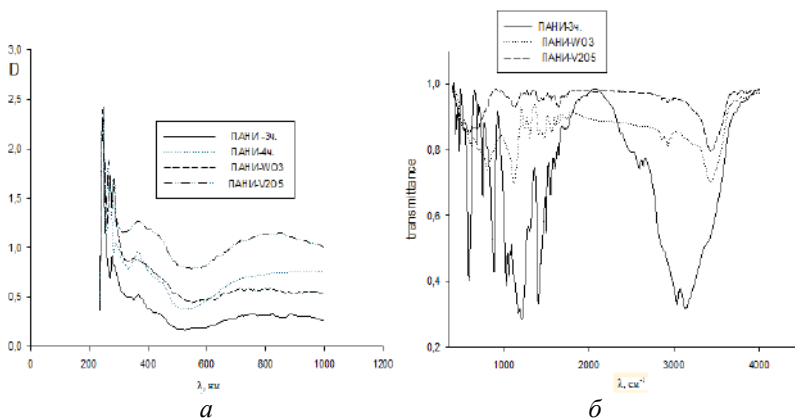


Рис. 3. Спектры поглощения (*а*) и ИК-спектры (*б*) олигомерных полианилинов и их композитов с наночастицами  $\text{WO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$

В ИК-спектре оПАНИ установлены основные полосы в районе  $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  (1627, 1598, 1571, 1482, 1302, 1248, 1140–1170, 823), которые отнесены к характеристическим полосам оПАНИ; полосы при 1571 и  $1482\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям хиноидного и бензольного колец полианилинового фрагмента соответственно, а также полосы при  $1407\text{ см}^{-1}$ , ответственные за колебания связи C–N, при  $1170\text{ см}^{-1}$  – C–H. Для  $\text{V}_2\text{O}_5$  характерны полосы при  $840\text{ см}^{-1}$  и  $1008\text{ см}^{-1}$  [2, 3]. Уширение и уменьшение интенсивности

основных полос поглощения в ИК-спектрах особенно заметны у композита *o*ПАНИ–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3, б).

**Кинетика диспергирования компонентов.** На основе ПАНИ, полученного при продолжительности реакции 12 ч не удалось получить покрытия методом плазмохимического напыления. Полученный при продолжительности реакции окислительной полимеризации в течении 3 и 4 ч *o*ПАНИ проявил способность к плазмохимическому напылению. Кинетические зависимости процесса диспергирования и формирования покрытий представлены на рис. 4.

Под воздействием потока электронов на порошок *o*ПАНИ начинается рост давления в вакуумной камере (с 3 мПа до 24 мПа), при этом не фиксирует рост толщины покрытия (рис. 4), длительность индукционного периода составила 120 с.

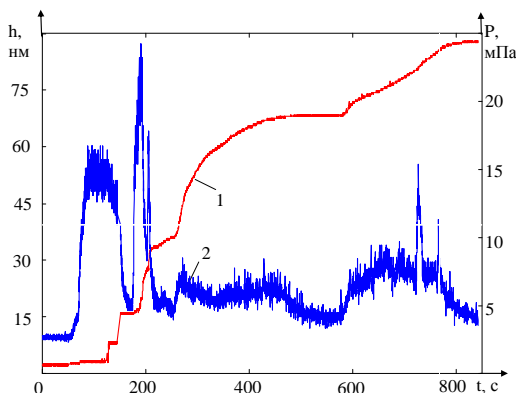


Рис. 4. График диспергирования и осаждения *o*ПАНИ: 1 – толщина пленки  $h$ , нм; 2 – давление остаточных газов в вакуумной камере  $P$ , мПа

При попытке нанесения без индукционного периода и увеличении ускоряющего напряжения сразу после включения электронной пушки наблюдается сильная зарядка поли-



мерного порошка и выбросы его из тигля, после чего дальнейшее нанесение невозможно. Через 120 с начинается адсорбция диспергируемых фрагментов оПАНИ и формирования покрытия, давление в камере при этом краткосрочно возрастает, а затем снижается и после 200 с диспергирования стабилизируется. Ускоряющее напряжение в стабильной фазе нанесения составляло до 2 кВ при снижении скорости нанесения. По завершении процесса нанесения покрытия на основе оПАНИ в тигле наблюдаются деструктурированные фракции исходного материала, образованные в результате диспергирования. Максимальная скорость нанесения составила 8,5 нм/с.

Электропроводность композитных пленок рассчитывали из циклических вольт-амперных (ВА) кривых (рис. 5) по формуле (1). Значения электропроводности составили): 5,4–8,8  $\times 10^{-5}$  См/м (образец оПАНИ-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /ПВС) и 3,2–4,1  $\times 10^{-7}$  См/м для оПАНИ-WO<sub>3</sub> /ПВС.

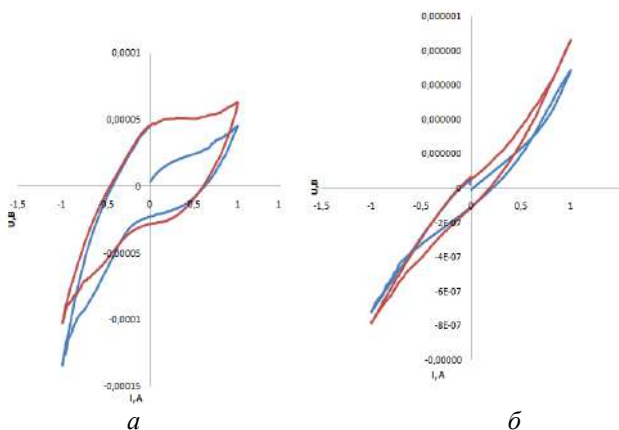


Рис 5. Вольтамперограммы пленок композитов оПАНИ-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (а) и оПАНИ-WO<sub>3</sub> (б) в матрице ПВС

Таким образом, предложен метод синтеза оПАНИ, состоящего из 8–12 анилиновых мономерных звеньев, получены композиты оПАНИ с НЧ  $V_2O_5$  и  $WO_3$ , на основе которых в матрице ПВХ сформированы гибкие электропроводящие материалы с удельной электропроводностью (См/м):  $3,2 \div 4,1 \cdot 10^{-7}$  и  $5,4 \div 8,8 \cdot 10^{-5}$ . Методом электронно-лучевого диспергирования сформированы нанокomпозиционные покрытия на основе оПАНИ толщиной 75–80 нм. Полученные пленки и покрытия перспективны для возможного применения в суперконденсаторах и для экранирования электромагнитной (ЭМ) энергии в широком диапазоне частот.

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

## Литература

1. Palaniappan S., John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway // Prog. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 33, № 7. – P. 732–758.
2. Polyaniline / Vanadium oxide composites: An effective control in morphology by varying reactant concentrations / S. Goswami, U. Maiti, S. Maiti [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 138. – Iss. 1. – P. 319–326.
3. Prasad Polyaniline /  $V_2O_5$  composites for anticorrosion and electromagnetic interference shielding / N. Maruthi, M. Faisal, N. Raghavendra [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Vol. 259, Iss. 1. – P. 124059.
4. Ben-Xue Zou, Ying Liang, Xiao-Xia Liu, Dermot Diamond, King Tong Lau. Electrodeposition and pseudocapacitive

properties of tungsten oxide/polyaniline composite // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 259, Iss. 10. – P. 4842–4848.

5. Композиты на основе полианилина, сополимеров полианилина с о-аниридином и анилин-2-сульфоокислотой, допированные наночастицами оксида никеля. / Х. А. Новик, Л. Н. Филиппович, Ж. В. Игнатович, Т. В. Жидко, С. Н. Шахаб. Поликомтриб – 2022, Гомель, Беларусь, июнь 28–30. – С. 151.

## **РАЗРАБОТКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАНОГЕНЕРАТОРА НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**М. В. Ильина, О. И. Соболева, М. Р. Польшвинова,  
Д. И. Селиванова, О. И. Ильин**

Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

Развитие технологий за последние годы стремительно движется вперед. Все больше устройств становятся портативными, в связи с этим возникает необходимость разработки автономных источников питания. Большой интерес возникает в области исследований преобразования механической энергии окружающей среды в электрическую, что позволило бы практически непрерывно обеспечивать работу портативных устройств. Для реализации данного решения отлично подходит применение пьезоэлектрических наногенераторов (ПЭНГ), способных преобразовывать внешние воздействия на наномасштабном уровне [1–3].

Отдельной задачей является выбор функционального материала для ПЭНГ. Для достижения поставленных целей нужен гибкий материал с высоким пьезоэлектрическим модулем. Последние исследования показывают, что данным критериям хорошо удовлетворяют легированные азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ), обладающие аномальными пьезоэлектрическими свойствами [4, 5]. Ранее было установлено, что в результате встраивания атомов азота в структуру N-УНТ с образованием дефектов пиррольного типа в полости нанотрубки формируются бамбукообразные перемычки, которые представляют собой изогнутый лист графена, обла-

дающий дипольным моментом из-за регбридизации и перераспределения плотности электронов [6]. В результате N-УНТ могут проявлять пьезоэлектрические свойства. Целью данной работы является разработка пьезоэлектрического наногенератора на основе массива N-УНТ.

Важным аспектом разработки ПЭНГ является отработка режимов формирования массивов N-УНТ для достижения наибольшего значения пьезоэлектрического модуля. Были проведены исследования влияния материала подслоя на пьезоэлектрические свойства N-УНТ. В качестве образцов выступали массивы N-УНТ, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при температуре 550 °С на подслоях Mo, W и Ta толщиной 100 нм. Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) полученных массивов представлены на рис. 1.

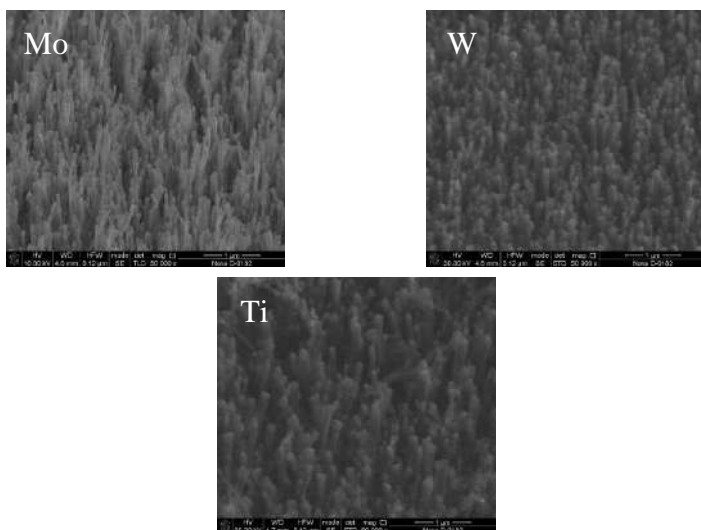


Рис. 1. РЭМ-изображения массивов N-УНТ, выращенных на разных подслоях

Исследования химического состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в N-УНТ на Mo электроде концентрация легирующего азота составляла 10,1%, из которых азот пиррольного типа составлял 2,85%; в N-УНТ на W электроде концентрация азота составляла 7,6%, из которых азота пиррольного типа было 1,94%; в N-УНТ на Ta электроде азота было 6,1% и 1,37% соответственно. Такая зависимость связана с разной активностью химического взаимодействия атомов азота с материалом подслоя. Исследования пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  N-УНТ методом силовой микроскопии пьезоотклика показали, что величина  $d_{33}$  для N-УНТ на подслое Mo составила 22,7 пм/В, для N-УНТ на подслое W  $d_{33} = 18,5$  пм/В и для N-УНТ на подслое Ta  $d_{33} = 7,8$  пм/В. Данная зависимость хорошо коррелирует с изменением концентрации легирующей примеси азота.

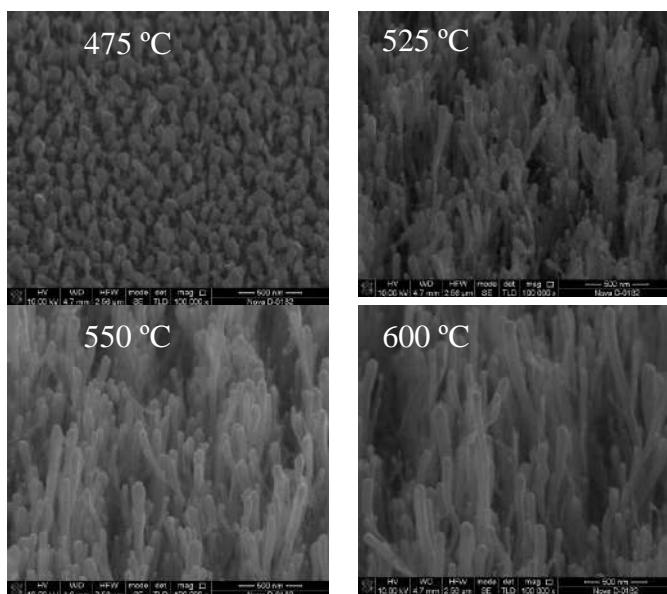


Рис. 2. РЭМ-изображения массивов N-УНТ, выращенных при различных температурах

Также были проведены исследования влияния температуры роста на пьезоэлектрические свойства. В качестве образцов выступали массивы N-УНТ, выращенные при температурах 475–600 °С. РЭМ-изображения полученных массивов представлены на рис. 2. Было установлено, что рост N-УНТ начинался при температуре выше 500 °С. Измеренная величина пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  составила 23,2 пм/В для 525 °С, 20,4 пм/В для 550 °С и 18,3 пм/В для 600 °С. При температуре 475 °С массив N-УНТ не формировался из-за недостаточной скорости диффузии атомов углерода к каталитическим центрам роста. Установлено, что уменьшение величины пьезоэлектрического модуля с увеличением температуры роста связано с уменьшением концентрации легирующей примеси азота от 14 до 11,2 %.

Далее проводилось моделирование выходного напряжения, формирующегося при деформации N-УНТ с заданными параметрами, в программной среде COMSOL Multiphysics. На рис. 3 представлены модель и результаты моделирования деформации N-УНТ высотой 1 мкм и диаметром 80 нм под действием внешней силы 1 мкН.

По результатам моделирования величина потенциала, генерируемого при деформации N-УНТ, составила -0,316 В, что соответствует -31,6 нА при сопротивлении системы 10 МОм. Экспериментальные исследования величины генерируемого тока при деформации путем прижима зондом АСМ показали, что для N-УНТ высотой 0,9 мкм и диаметром 82,5 нм величина генерируемого тока при силе прижима АСМ зонда 1,18 мкН составила -32 нА, что соответствует -0,32 В. Таким образом, результаты моделирования и экспериментальных исследований хорошо коррелируют, что подтверждает адекватность результатов моделирования и позволяет использовать их для дальнейших исследований.

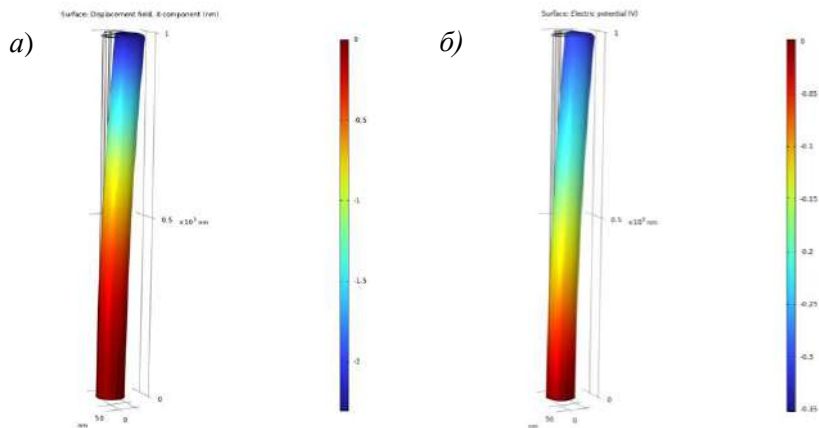


Рис. 3. Результаты моделирования деформации (а) и потенциала (б) N-УНТ при приложении силы 1 мкН

На основе полученных результатов была разработана конструкция пьезоэлектрического наногенератора на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ. Полученная конструкция защищена патентом РФ №211606 [7] и представлена на рис. 4. В качестве металлов 1 и 2 могут выступать проводящие материалы с работой выхода, близкой к работе выхода N-УНТ.

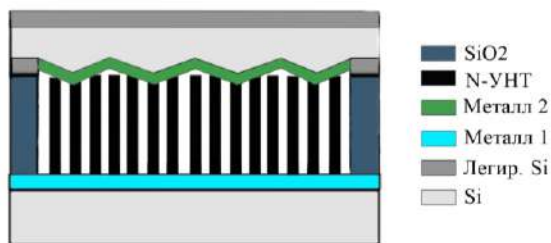


Рис. 4. Конструкция пьезоэлектрического наногенератора на основе массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, легированных азотом



Таким образом, в данной работе представлены экспериментальные исследования влияния материала подслоя и температуры роста на величину пьезоэлектрического модуля легированных азотом углеродных нанотрубок. Показана перспективность применения N-УНТ в качестве функционального материала для создания пьезоэлектрических наногенераторов. Представлены результаты моделирования и эксперимента по исследованию выходных параметров пьезоэлектрического наногенератора на основе единичной углеродной нанотрубки, легированной азотом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10163, <https://rscf.ru/project/22-79-10163>, в Южном федеральном университете.

## Литература

1. Piezoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications: Roadmap for Future Smart Materials / S. Das Mahapatra [et al.] // *Advanced Science*. – 2021. – Vol. 8, № 17.
2. Wang Z. L. On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators // *Mater. Today*. – 2017. – Vol. 20, № 2. – P. 74–82.
3. Hu Y., Wang Z. L. Recent progress in piezoelectric nanogenerators as a sustainable power source in self-powered systems and active sensors // *Nano Energy*. – 2014. – Vol. – 14. – P. 3–14.
4. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2021. – Vol. 9, № 18. – P. 6014–6021.
5. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes / M. V. Il'ina [et al.] // *Carbon*. – 2022. – Vol. 190. – P. 348–358.

6. Kundalwal S. I., Meguid S. A., Weng G. J. Strain gradient polarization in graphene // Carbon. – 2017. – Vol. 117. – P. 462–472.

7. Наногенератор на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок: пат. 211606 РФ / Ильина М. В., Осотова О. И.; заявитель и патентообладатель ЮФУ – №2022103931; заявл. 16.02.2022; опубл. 15.06.2022, Бюл. № 17 – 6 с.

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ  
БОРСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ВАКУУМНЫМ КАТОДНО-ДУГОВЫМ СПОСОБОМ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДОВ**

**В. П. Казаченко<sup>1</sup>, И. В. Рязанов<sup>2</sup>, В. П. Новиков<sup>2</sup>,  
К. Э. Сергеев<sup>2</sup>, В. А. Ломоносов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,  
г. Минск, Беларусь, kazachenko@park.bntu.by, kvp\_@mail.ru

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
г. Минск, Беларусь

Допирование покрытий алмазоподобного углерода бором используется для оптимизации их механических характеристик [1, 2]. Основными вакуумно-плазменными направлениями получения конденсатов на основе углерода, допированного бором, являются плазмохимический синтез с применением таких токсичных газов, как диборан, триметилбор, трихлорид бора, а также распыление с помощью лазера, дуговым или магнетронным способом одновременно отдельных мишеней из карбида бора и графита. Работа посвящена формированию борсодержащих углеродных покрытий из плазмы вакуумного импульсного катодно-дугового разряда с расходуемыми композиционными углерод-борными катодами.

Предложено два новых метода формирования расходуемых композиционных углерод-борных катодов. По первому методу расходуемая часть катода формировалась из борсодержащего реструктурированного графита (РГ). Для этого вначале в растворе металлического натрия и борогидрида натрия в жидком аммиаке синтезировалось

соединение внедрения аммиаката натрия и борогидрида натрия в графите ГСМ-2. Соотношение натрия к графиту составляло 5:100, натрия к борогидриду натрия 1:1 по массе. Полученный пастообразный предшественник формовался при температуре 600 °С на торце заготовки, выполненной из графита марки МПГ-7 (рис. 1, а). В ходе горячего формования происходило разложение соединения внедрения с выделением газообразных аммиака и водорода в межслоевом пространстве графита. Одновременное приложение аксиальной нагрузки приводило к формированию высоко анизотропного материала с отсутствием чётких межзёренных границ и преимущественной ориентацией графеновых листов в плоскости перпендикулярной приложенной нагрузке (рис. 1, б).

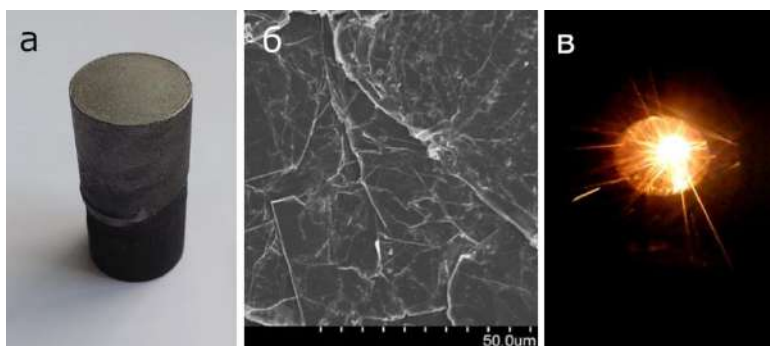


Рис. 1. Внешний вид катода с верхней частью из композита РГ-В (а), изображение РЭМ её поверхности (б) и фотография катода в процессе работы импульсного дугового источника (в)

Спектр комбинационного рассеяния (КР) света композита РГ-В (рис. 2) имел вид, характерный для низкодефектного графита [3] с узким пиком G около  $1580\text{ см}^{-1}$ , отвечающим колебаниям любой пары  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, и пиком второго порядка 2D около  $2700\text{ см}^{-1}$ , являющимся обертоном пика D колебаний углеродных гексагонов в районе  $1350\text{ см}^{-1}$ . Пик D, известный также как

«дефектная мода», проявляется только при наличии дефектов структуры и вблизи краёв графеновых плоскостей.

Для композита РГ-В, в сравнении со спечённым графитом МПГ-7, интенсивность пика D была на порядок меньше, что свидетельствует о меньшей дефектности и/или большем размере графеновых листов в составе материала. В то же время в КР спектре РГ-В не наблюдалось дополнительных пиков, характерных для колебаний В–Н, что указывает на разложение борогидрида натрия в процессе синтеза. Наличие же бора, являющегося одним из продуктов этого разложения, в синтезированном материале было подтверждено с помощью лазерного атомно-эмиссионного (ЛАЭ) элементного анализа (рис. 3, а).

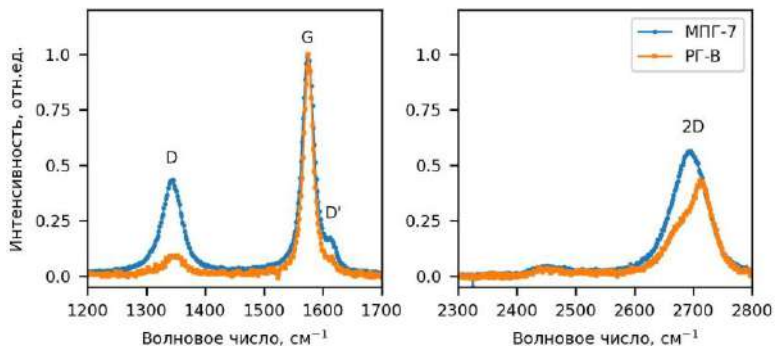


Рис. 2. Сравнение КР спектров МПГ-7 и композита РГ-В

Продукты эрозии композиционного РГ-В катода при работе в составе вакуумного импульсного катодно-дугового источника плазмы (рис. 1, в) состояли преимущественно из частиц размером десятки–сотни микрометров. ЛАЭ анализ показывает наличие бора в подобных частицах конденсата (рис. 3, б). Наличие таких частиц заметно снижало скорость роста сплошного углеродного слоя.

Структура частиц конденсата, согласно данным КР, существенно отличалась друг от друга. Так, для некоторых

частиц (рис. 4, частица 1) наблюдался спектр, характерный для низкодефектного графита, схожий со спектром РГ-В катода. Для других частиц (частица 3) спектр КР с широкими пиками G и D сравнимой интенсивности и отсутствием обертона 2D соответствовал дефектному микрокристаллическому графиту. Также имелись частицы (частица 2) с более сложным набором пиков в области  $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , часть из которых, например, около  $1340$  и  $1100\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям карбида бора [4].

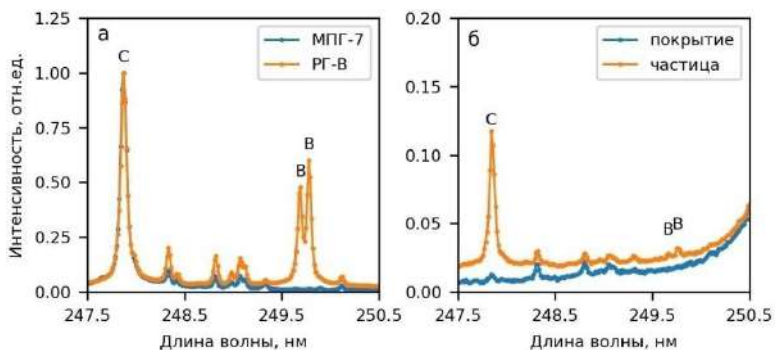


Рис. 3. Сравнение ЛАЭ спектров МПГ-7 и композита РГ-В (а) и спектров покрытия и частицы конденсата на кремниевой подложке, полученных при использовании РГ-В катода (б)

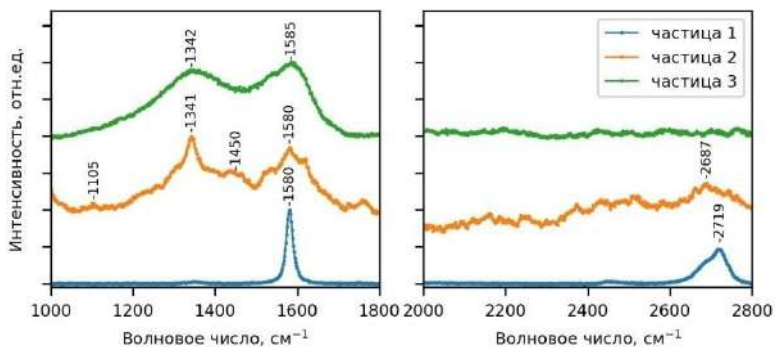


Рис. 4. Спектры КР частиц конденсата, полученных при использовании РГ-В катода

По второму методу готовый катод из спечённого графита МПГ-7 выдерживался в насыщенном растворе борогидрида натрия в жидком аммиаке в течение 12 ч, после чего высушивался в низком вакууме при температуре 150 °С в течение 2 ч. Спектры КР пропитанного катода (рис. 5) подтверждают наличие в его материале борогидрида натрия. Так, кроме основных пиков D, G и 2D, характерных для графита, наблюдается также и широкий пик в области около 2300 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний В–Н в ВН<sub>4</sub><sup>-</sup> [5].

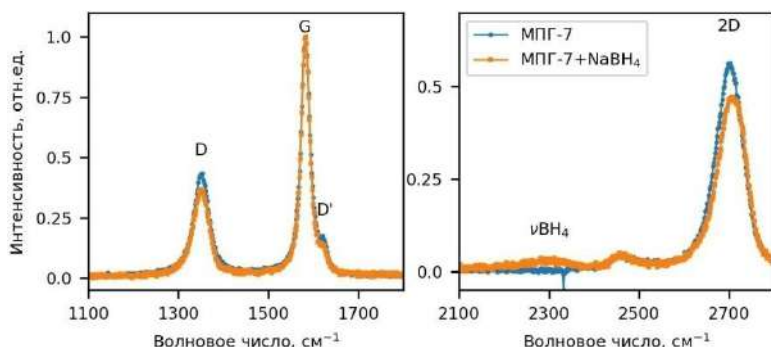


Рис. 5. Сравнение спектров КР катодов, выполненных из МПГ-7 и МПГ-7, пропитанного NaBH<sub>4</sub> из раствора в аммиаке

В отличие от катода из РГ-В, катод из МПГ-7, пропитанный борогидридом натрия, при работе в составе вакуумного импульсного катодно-дугового источника плазмы обеспечивал скорость роста покрытия, сравнимую с чистым МПГ-7. Содержание бора в покрытии подтверждается энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Спектры КР покрытий, полученных за 5000 импульсов из исходного и пропитанного МПГ-7 (рис. 6), в области 1000–1800 см<sup>-1</sup> имели конфигурацию D и G пиков, характерную для алмазоподобного углерода. При этом для спектра покрытия, полученного из катода МПГ-7 с NaBH<sub>4</sub>, характерна меньшая

полуширина пика G и большая величина соотношения интенсивностей пиков D и G, что может свидетельствовать о большей степени графитизации [3], что также должно снижать внутренние напряжения в покрытии.

Таким образом, нами было предложено и опробовано два новых метода изготовления композиционных углерод-борных катодов для вакуумного катодно-дугового осаждения борсодержащих углеродных покрытий. Использование катодов из реструктурированного графита с бором приводило к распылению катода преимущественно путём образования частиц размерами десятки–сотни микрометров с аморфизацией графитовой основы и образованием карбида бора.

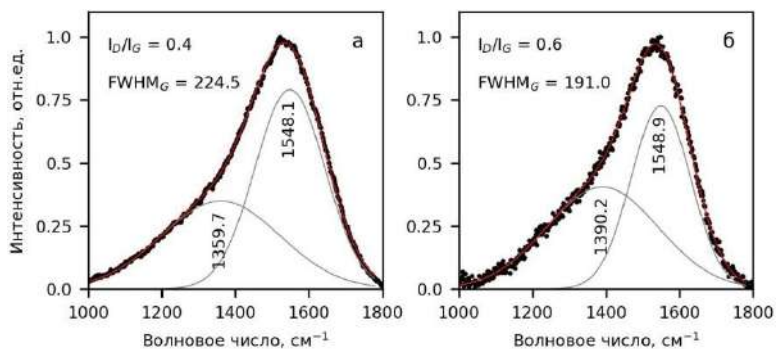


Рис. 6. Разложение спектров КР углеродных покрытий на кремниевой подложке, полученных при использовании катода из МПГ-7 (а) и МПГ-7, пропитанного  $NaBH_4$  (б), на D и G пики по Гауссу

Использование катода из спечённого графита, пропитанного борогидридом натрия, позволило сформировать борсодержащие покрытия алмазоподобного углерода. Наличие бора в алмазоподобном покрытии приводило к увеличению степени графитизации материала.



Работа выполнена в рамках задания 2 подпрограммы «Наноструктура» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг.

### **Литература**

1. He, X. Plasma-immersion ion-processed boron-doped diamond-like carbon films / X. He, K. Walter, M. Nastasi // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12. – P. L183–L189.

2. Shubina, E. N. The Effect of Diborane Additive on the Plasma-Chemical Properties of Deposited Carbon Films / E. N. Shubina, P. A. Karasev, A. I. Titov [et al.] // *Tech. Phys. Lett.* – 2017. – Vol. 43, № 1. – P. 80–88.

3. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281.

4. Madhav Reddy, K. Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide / K. Madhav Reddy, P. Liu, A. Hirata [et al.] // *Nat. Comm.* – 2013. – Vol. 4. – P. 2483.

5. Mattox, T. M. Calcium chloride substitution in sodium borohydride / T. M. Mattox, G. Bolek, A. L. Pham [et al.] // *J. Sol. State Chem.* – 2020. – Vol. 20. – P. 121499.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И PVDF ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ЦИКЛИРОВАНИЯ ЗАРЯД-РАЗРЯД В СУПЕРКОНДЕНСАТОРЕ**

**С. Н. Карзан<sup>1</sup>, В. В. Чаевский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

В статье представлено исследование поведения материала на основе терморасширенного графита и поливинилиденфторида (PVDF) при различных скоростях циклирования заряд-разряд в суперконденсаторе. Изучено влияние параметров циклирования на материал с целью определить оптимальные условия работы суперконденсатора, изготовленного из них, при реализации оных в нем, можно увеличить его емкость, уменьшить размеры и увеличить жизненный цикл [1].

В ходе исследования проведены различные эксперименты, включая измерение емкости и характеристики зарядно-разрядных циклов. Полученные результаты позволили выявить особенности поведения материала, в зависимости от скорости циклирования.

Исследования проводились на экспериментальном образце. Сам образец был изготовлен с использованием необходимого объема графита и 2%-го раствора PVDF в растворителе, далее смесь (суспензия) обрабатывалась до нужной толщины электродов на валках, разогретых до температуры испарения растворителя, после происходила нарезка электродов и сборка суперконденсатора. Емкость исследуемого образца составила 0.47 Ф (или 313 Ф/г) [2]. Экспери-

мент проходил при комнатной температуре. Результаты эксперимента представлены в виде итоговых значащих значений (таблица).

Таблица

Изменение параметров суперконденсатора  
от скорости циклирования

Скорость циклирования (циклов в минуту)	Кол-во циклов	Зарядный (разрядный) ток, А	Температура суперконденсатора в конце эксперимента, °С	Емкость после эксперимента, Ф
0.2	100	1.2	32.4	0.47
0.4		1.5	33	0.47
0.6		2	41	0.47
0.8		3	56.2	0.466
1		6	82.9	0.31

Выявлено, что скорость циклирования существенно влияет на материал, и, соответственно, на емкость суперконденсатора, что обусловлено изменением механической стабильности материала электродов. Показано, что повышение скорости циклирования приводит к повышению температуры, и, следовательно, снижению емкости суперконденсатора вследствие частичной деструкции материала электродов.

Результаты имеют важное практическое значение для разработки более эффективных и устойчивых суперконденсаторов. Они позволяют определить оптимальные параметры эксплуатации суперконденсатора и рекомендации по выбору материалов для его производства.

Полученные результаты могут быть использованы в разработке более эффективных энергетических хранилищ и внедрении устойчивых энергетических решений.

### **Литература**

1. Conway, B. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013.

2. Frakowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors Carbon. 39 2001 DOI:org /10.1016/S0008-6223(00)00183-4

## ВЛИЯНИЕ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА СКОРОСТЬ ВЫХОДА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ТЕМОПОРФИНА ИЗ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ ВЕЗИКУЛ

И. В. Коблов<sup>1,2</sup>, И. Е. Кравченко<sup>1,2</sup>, Т. Е. Зорина<sup>1,2</sup>,  
В. Каскех<sup>2</sup>, В. П. Зорин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск

<sup>2</sup>«Международный государственный экологический институт  
имени А. Д. Сахарова» БГУ, г. Минск, iv.kablov@gmail.com

*Исследовано влияние производных  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) на скорость выхода темпорфина из липидных везикул, которые используются в качестве системы введения в организм этого фотосенсибилизатора (ФС). Показано, что присутствие в растворе мономерных производных ЦД, в отличие от полимерных ЦД, наблюдается значительное ускорение процесса диссоциации молекул ФС из липосом.*

**Введение.** Материалы на основе производных циклодекстринов (ЦД) являются весьма перспективными и востребованными не только для создания новых наноразмерных систем доставки молекул лекарственных соединений, но и для модификации процессов их распределения в организме. ЦД представляют собой усеченный конус с относительно гидрофильной внешней поверхностью и гидрофобной внутренней полостью. Данная особенность их строения позволяет ЦД образовывать нековалентные комплексы включения по типу «гость–хозяин» с широким спектром соединений даже в составе клеточных и тканевых систем [1].

Важным фактором, определяющим характер биораспределения неполярных лекарственных соединений в организме, является скорость диссоциации их молекул из состава мембранных структур и белков сыворотки крови. Ранее в нашей лаборатории [1], а также в работе [2], было показано, что мономерные ЦД способны ускорять процессы высвобождения молекул лекарственных препаратов из липидных везикул.

Целью данной работы явилась оценка влияния мономерных и полимерных производных ЦД на скорость выхода фотосенсибилизатора (ФС) темопорфина из модельных биологических мембран.

**Материалы и методы.** В работе использовали метатetra-(гидроксифенил) хлорин (темопорфин, мТГФХ) производства BIOLITEC RESEARCH GmbH (Германия) (рис. 1, *а*). Метил- $\beta$ -циклодекстрин (М- $\beta$ -ЦД), мономерное производное ЦД, был получен от фирмы AraChem (Нидерланды) (рис. 1, *б*). Содержание основного вещества в реагентах составляло не менее 99%.



Рис. 1. Стерические структуры темопорфина (*а*) и  $\beta$ -циклодекстрина (*б*)

Растворимые в воде полимерный карбоксиметил  $\beta$ -циклодекстрин (ЦДПР1) и полимерный  $\beta$ -циклодекстрин (ЦДПР2) были приобретены в научно-исследовательской

лаборатории CYCLOLAB Ltd (Венгрия). Содержание циклодекстрина  $\approx 50\text{--}70\%$ .

Липидные везикулы готовили методом фильтрующей экспрессии из дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и димеристоилфосфатидилхолина (ДМФХ) (Sigma Chemical Co., США).

Спектральные характеристики ФС регистрировались на спектрофотометре Solar PV-1251C (SOLAR, Беларусь) и спектрофлуориметре Solar CM-2203 (SOLAR, Беларусь), оборудованном термостатируемой ячейкой.

**Обсуждение полученных результатов.** Для мТГФХ, являющегося эффективным клинически одобренным ФС второго поколения, характерна низкая диффузионная подвижность между биологическими структурами, в том числе и липидными везикулами [3]. Для перераспределения мТГФХ между липосомами требуется порядка 8–10 ч. Предполагается, что низкая скорость диссоциации молекул ФС из липидных везикул может обуславливать длительность процесса распределения липосомальных форм этого ФС в клеточных и тканевых системах.

В нашей лаборатории было показано, что добавление мономерных ЦД в малых концентрациях, не смещающих равновесное распределение в сторону образования комплексов включения, значительно ускоряет процесс перераспределения мТГФХ между липосомами (белками сыворотки) [4].

Предполагается, что ЦД могут адсорбироваться на поверхности липидного бислоя и экстрагировать как различные фосфолипиды и холестерин, что может приводить к возникновению дефектов в бислое, так и молекулы лекарственных соединений (рис. 2) [5]. Подобные механизмы взаимодействия молекул  $\beta$ -ЦД с липосомами облегчают выход темпорфина из липидного бислоя. После

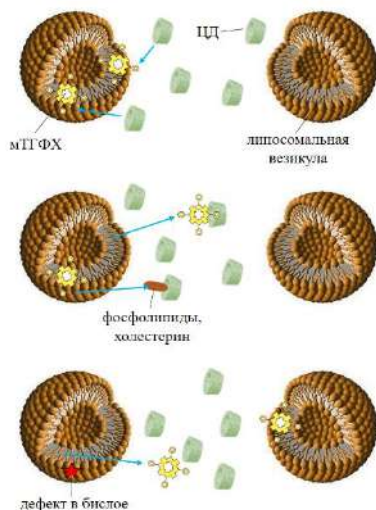


Рис. 2. Взаимодействие производных  $\beta$ -ЦД с липосомами

диссоциации молекула ФС будет связываться с ближайшей биологической структурой.

Судить о динамике перемещения молекул мТГФХ между липосомами можно на основании измерений величины степени поляризации флуоресценции ( $P$ ). Жесткое микроокружение ФС в липидном бислое значительно ограничивает вращательную подвижность молекул, вследствие этого флуоресценция ФС поляризована. Значение параметра  $P$  при малых степенях нагрузки липосомальных везикул ФС (отношение мТГФХ:липид = 1:1000) достигает 22–23%. С увеличением степени нагрузки наблюдается эффективная деполяризация флуоресценции, обусловленная процессами переноса энергии возбуждения между близко расположенными молекулами ФС в составе липидного бислоя [4]. Степень этого эффекта зависит от локальной концентрации ФС в липосомах. При соотношении мТГФХ:липид = 1:20 значения  $P$  = 7–8%.



Смешивание нагруженных мТГФХ липидных везикул с избытком неокрашенных липосом приводит к медленному перераспределению молекул ФС, сопровождающемуся восстановлением значения  $P$  (рис. 3). Введение небольшого количества М- $\beta$ -ЦД значительно ускоряет процессы перераспределения ФС между липосомами. В случае ЦДПР1 и ЦДПР2 наблюдается иная ситуация (рис. 3): не обнаружено никаких отличий в скорости процесса перераспределения мТГФХ между липосомами в сравнении с суспензией липосомальных везикул, не содержащих ЦД.

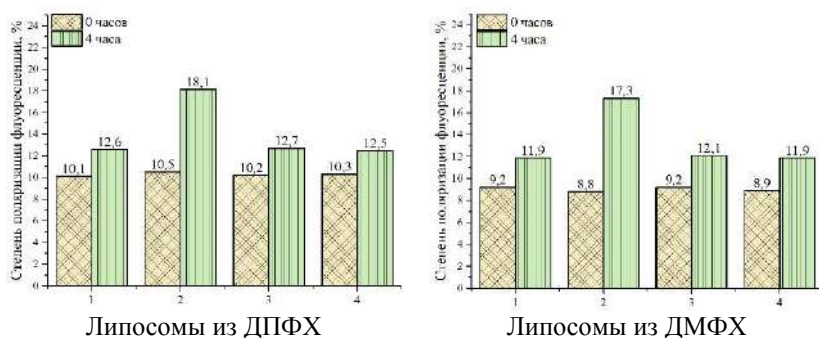


Рис. 3. Кинетики изменения степени поляризации флуоресценции темпорфина, включенного в состав липосомальных везикул, в присутствии производных  $\beta$ -ЦД: 1 – мТГФХ ( $2 \times 10^{-7}$  М); липосомы ( $4 \times 10^{-6}$  М) + липосомы ( $2 \times 10^{-4}$  М); 2 – 1 + М- $\beta$ -ЦД ( $1 \times 10^{-6}$  М); 3 – 1 + ЦДПР1 ( $1 \times 10^{-8}$  М); 4 – 1 + ЦДПР2 ( $1 \times 10^{-8}$  М)

**Заключение.** Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что мономерные производные  $\beta$ -ЦД способны выступать в роли «наночелноков» для молекул ФС и значительно увеличивать скорость их диссоциации из состава мембранных структур. В случае полимерных ЦД подобный эффект отсутствует. Можно предположить, что это связано с более низкой вероятностью столкновений ЦД-

новых звеньев в составе полимерной структуры с липосомами по сравнению с мономерными ЦД.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025» (задание 3.03.7.2) и ГПНИ «Биотехнологии-2» (задание 1.4.6).

## Литература

1. Яковец И. В. Влияние производных  $\beta$ -циклодекстрина на биодоступность и биораспределение тетрапиррольных соединений / И. В. Яковец [и др.] // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. – 2017. – № 1. – С. 90–99.

2. Hammoud Z. Cyclodextrin-membrane interaction in drug delivery and membrane structure maintenance / Z. Hammoud [et al.] // Int J. Pharm. – 2019. – Vol. 564. – С. 59–76.

3. Sasnouski S. Redistribution of Foscan from plasma proteins to model membranes / S. Sasnouski [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. Off. J. Eur. Photochem. Assoc. Eur. Soc. Photobiol. – 2006. – Vol. 5. – № 8. – P. 770–777.

4. Yankovsky I. Inclusion complexation with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives alters photodynamic activity and biodistribution of meta-tetra(hydroxyphenyl)chlorin / I. Yankovsky [et al.] // Eur. J. Pharm. Sci. Off. J. Eur. Fed. Pharm. Sci. – 2016. – Vol. 91. – P. 172–182.

5. Скуредина А. А. Регуляция свойств липидных мембран при взаимодействии 2-гидроксипропил  $\beta$ -циклодекстрином / А. А. Скуредина // Биоорганическая химия. – 2020. – Т. 46, № 5. – С. 505–516.

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ И НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА**

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

Университет гражданской защиты, г. Минск, Беларусь

Наноструктуры углерода склонны образовывать агломераты, что затрудняет их применение в качестве наноразмерного наполнителя различных матриц. Как правило, для достижения равномерного распределения углеродных наноструктур в металлических и неметаллических матрицах, применяют поверхностно активные вещества, обработку ультразвуком или обработку в различных механических мельницах. УНТ могут подвергаться функционализации путем химической прививки тех или иных групп, либо окислению с помощью различных окислителей.

Важным этапом эффективного диспергирования наноструктур углерода в порошковой металлической матрице является предварительная обработка исходных компонентов с использованием физико-механических методов. Для распределения наноструктур углерода в металлической матрице обоснованным является использование методов механоактивации. Подведение дополнительного количества энергии к порошковой системе позволяет разделить и распределить наноразмерные компоненты в металлической микроразмерной матрице. Замена процесса смешивания механоактивацией препятствует сегрегации наноструктур углерода и их последующей повторной агломерации.

Механоактивация происходит лишь в случае, когда скорость накопления дефектов в частицах превышает скорость их исчезновения. Это реализуется в так называемых энергонагруженных аппаратах: центробежных, планетарных и шаровых мельницах, дезинтеграторах и другом оборудовании, где сочетаются высокие частота и сила механического воздействия.

Эффективность применения механоактивации зависит от количества аккумулированной обрабатываемым материалом энергии. Этот параметр находится в зависимости от большого числа факторов: вида активатора; среды, в которой проводится механоактивация; соотношения размера и массы рабочих тел и частиц обрабатываемого материала. Желаемый эффект от применения процесса механоактивации достигается, как правило, в результате трудоемкого подбора условий обработки, то есть эмпирически. Эти условия индивидуальны для каждой сложной системы и компонентов этих систем. Выявление закономерностей изменения энергетике сложных систем и их компонентов от условий механоактивации позволит осуществлять предварительную оценку реакционной способности материалов и целенаправленно рекомендовать эффективные условия обработки.

Необходимо отметить, что для порошкового материала, активированного по методу свободного удара, характерна осколочная форма частиц, с большим количеством сколов, трещин и других положительных дефектов, обеспечивающих условия, когда наноструктуры углерода с высокоразвитой контактной поверхностью легче присоединяются к металлическим частицам. Причем скорость протекания процессов присоединения, в большинстве случаев, тем выше, чем большая поверхность вещества участвует в процессе.

Для оценки времени механоактивации, необходимого для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице пред-

ставляется перспективным использование методов математического моделирования.

Цель работы – создать математическую модель процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода.

На основе критериев эффективного разделения агломератов наноструктур углерода и их распределения в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов разработана математическая модель, которая позволяет установить значения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия наноструктур углерода, значения энергии, подводимой смесителем-активатором при определенных технологических параметрах механоактивации, а также прогнозировать оптимальное время механоактивации порошковой системы различной массы, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице.

Энергия, подводимая для активации порошковой системы,  $P_{mod}$ , Дж/с:

$$P_{mod} = 0.5 \cdot K_a \cdot K_b^2 \cdot K_v \cdot m_b \cdot \left( \frac{\pi \cdot n}{30} \right)^3 \cdot R^2 \cdot N_b, \quad (1)$$

где  $K_a$  – коэффициент, зависящий от упругости соударения;  $K_b$  – константа, которая зависит от геометрии рабочих органов смесителя-активатора;  $K_v$  – константа, зависящая от геометрии смесителя-активатора;  $m_b$  – масса одного активного рабочего органа, кг;  $n$  – частота вращения рабочей камеры,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $R$  – радиус окружности рабочей камеры смесителя-активатора, м;  $N_b$  – количество активных рабочих органов.

Энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия УНТ,  $E_o$ , Дж:

$$E_o = 0,5n_{\text{УНТ}} \cdot \left( \frac{A_H}{24} \cdot l \cdot d_{\text{УНТ}}^{\frac{1}{2}} \cdot H^{-\frac{3}{2}} + \frac{A_H}{12} \cdot \frac{d_{\text{УНТ}}}{H} \right), \quad (2)$$

где  $A_H$  – постоянная Гамакера, Дж;  $l$  – длина УНТ, м;  $d_{\text{УНТ}}$  – диаметр УНТ, м;  $H$  – расстояние между взаимодействующими УНТ, м;  $H_c$  – расстояние между графеновыми слоями многослойной УНТ, м.

Анализ ван-дер-ваальсового взаимодействия двух УНТ выполнен с использованием постоянной Гамакера [1]. При этом энергия взаимодействия определялась путем моделирования каждой УНТ как мезомасштабного стержневого континуума [2]. В работе [3] экспериментально показано, что для ван-дер-ваальсового притяжения между наружным слоем многослойной УНТ и металлической поверхностью в вакууме постоянная Гамакера составляет  $A_H = 60 \times 10^{-20}$  Дж. Можно предположить, что данная постоянная между боковыми стенками УНТ будет немного ниже, но незначительно отличаться от представленного значения. Зная постоянную Гамакера, можно определить энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия между парой параллельных УНТ. Решение данной задачи аналогично решению, которое описывает энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса между двумя параллельными мезоскопическими цилиндрами длиной  $l$ , диаметром  $d$ , разделенными зазором  $H$  [4].

Прогнозируемое время механоактивации порошковой системы  $t(n)$ , с:

$$t(n) = \frac{0,5n_{\text{УНТ}} \cdot \left( \frac{A_H}{24} \cdot l \cdot d_{\text{УНТ}}^{\frac{1}{2}} \cdot H^{-\frac{3}{2}} + \frac{A_H}{12} \cdot \frac{d_{\text{УНТ}}}{H} \right)}{0,5 \cdot K_a \cdot K_b^2 \cdot K_v \cdot m_b \cdot \left( \frac{\pi \cdot n}{30} \right)^3 \cdot R^2 \cdot N_b} + \frac{n_{\text{УНТ}} \cdot \sigma_{\text{TCu}} \cdot S_{\text{УНТ}} \cdot \delta + n_{\text{Cu}} \cdot \sigma_{\text{TCu}} \cdot S_{\text{Cu}} \cdot \delta_{\text{Cu}}}{0,5 \cdot K_a \cdot K_b^2 \cdot K_v \cdot m_b \cdot \left( \frac{\pi \cdot n}{30} \right)^3 \cdot R^2 \cdot N_b}, \quad (3)$$

где  $n_{\text{Cu}}$  – количество частиц меди в образце, шт.;  $n_{\text{УНТ}}$  – количество УНТ в образце, шт.;  $\sigma_{\text{TCu}}$  – предел текучести

металла матрицы, МПа;  $S_{\text{УНТ}}$  – площадь проекции УНТ,  $\text{м}^2$ ;  $\delta$  – глубина внедрения УНТ, м;  $S_{\text{Cu}}$  – площадь проекции частицы меди,  $\text{м}^2$ ;  $\delta_{\text{Cu}}$  – величина деформации частиц меди, м [5].

Граничные условия:

$$H \geq H_c; H < d_{\text{УНТ}}; \delta \leq d_{\text{УНТ}}; \delta_{\text{Cu}} < d_{\text{Cu}}; n \leq n_{\text{кр}}, \quad (4)$$

где  $d_{\text{Cu}}$  – диаметр частицы меди, м;  $n_{\text{кр}}$  – критическая частота вращения рабочей камеры,  $\text{мин}^{-1}$ .

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана математическая модель процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода, основанная на рассмотрении протекающих физических процессов ван-дер-ваальсового взаимодействия наноструктур углерода, их разделения и распределения на технологической стадии активирования, учитывающая форму, размеры и физико-механические свойства исходных дисперсных компонентов различного структурного уровня, технологические параметры механоактивации и особенности конструкции рабочей камеры смесителя-активатора. Модель позволяет на основе критериев эффективного разделения агломератов наноструктур углерода и их распределения в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов установить значения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия наноструктур углерода, значения энергии, подводимой смесителем-активатором при заданных технологических параметрах процесса механоактивации, а также прогнозировать оптимальное время механоактивации порошковой системы различной массы, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице.

## Литература

1. Hamaker H. C. The London – van der Waals attraction between spherical particles // *Physica*. – 1937. – Vol. 4, Is. 10. – P. 1058–1072.
2. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces / J. N. Israelachvili. – London: Academic press, 1992. –704 p.
3. Bhushan B. Applied scanning probe methods viii: scanning probe microscopy techniques / B. Bhushan, H. Fuchs, M. Tomitori. – Berlin: Springer-Verlag, 2008. – 519 p.
4. Huang Y. Y. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // *Polymers*. – 2012. – Vol. 4, Is. 1. – P. 275–295.
5. Пасовец В. Н. Теоретическая модель процесса формирования структуры и свойств композитов на основе дисперсной микроразмерной медной матрицы и наноразмерного углеродного наполнителя / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун [и др.] // *Современные проблемы машиноведения: сб. науч. тр. в 2 ч. Ч. 1*; под общ. ред. А. А. Бойко. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2023. – С. 86–89.



## **АНТИМИКРОБНЫЕ НАНОКОМПЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОВОЛОКЕ**

**А. Н. Кокатев, А. Ф. Гусейнова, Н. М. Яковлева**

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

В последнее время большое внимание исследователей уделяется проблеме получения на алюминии нанокompозитных покрытий (НКП) с антимикробными свойствами. Одной из наиболее простых и недорогих технологий получения антимикробных покрытий является технология модификации пористых анодных оксидов алюминия (ПАОА) наночастицами Ag, путем их осаждения в поры оксида [1, 2]. Такие покрытия могут найти применение в качестве антимикробных поверхностей для общественных мест и основы устройств очистки воздуха и воды от вирусов и бактерий.

Анодирование алюминиевой проволоки перспективно для получения цилиндрических серебросодержащих НКП с антимикробными свойствами, что значительно упростит их интеграцию в водопроводные и вентиляционные системы.

Целью данной работы являлось получение и изучение строения серебросодержащих нанокompозитных покрытий на алюминиевой проволоке.

Объектами исследования являлись ПАОА как до, так и после модификации наночастицами Ag. Формирование ПАОА проводилось гальваностатическим (ГСП) анодированием Al фольги (A99, A5m) и проволоки (A7E) в 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при  $j_a = 20$  мА/см<sup>2</sup> в течение 40 мин.

Для ряда образцов, сформированных в 3%  $C_2H_2O_4$ , применялась процедура уширения пор в 5%  $H_3PO_4$ ,  $T = 35\text{ }^\circ C$  в течение 15 мин и утонения барьерного слоя путем ступенчатого уменьшения  $U_a$  со скоростью 200 мВ/с. Регистрация кинетических зависимостей роста ПАОА  $U_a(t)$  выполнялась с помощью цифрового двухкоординатного регистратора «Эрбия-7115», сопряженного с компьютером.

Модификация ПАОА наночастицами Ag осуществлялась с применением методик фотохимического синтеза [1] и электрохимического осаждения [2].

Для изучения морфологии поверхности образцов использовалась полуконтактная атомно-силовая микроскопия (АСМ) и цифровая оптическая стереомикроскопия (ЦСОМ).

Тестирование коррозионной стойкости выполнялось путем выдержки образцов в испытательном растворе 10%  $NaCl + 1N\ CuSO_4$  в течение 30 мин при  $T = (18-20)\text{ }^\circ C$  с последующим определением площади, занятой коррозионными очагами. Антимикробная активность покрытий по отношению к воде оценивалась с использованием бакпечаток NiTouch (серия FL015).

Анализ кинетических зависимостей роста ПАОА, полученных при анодировании образцов Al (A99, A5м и A7E) в 15%  $H_2SO_4$  и 3%  $C_2H_2O_4$  показал, что ход кривых  $U_a(t)$  типичен для роста самоорганизованных ПАОА на поверхности Al в условиях синергетики процессов роста и растворения оксида [1]. На зависимостях  $U_a(t)$  отчетливо выделяются характерные участки, соответствующие отдельным стадиям формирования ПАОА.

АСМ изучение различных участков поверхности ПАОА показало, что одноступенчатое ГСР анодирование как алюминиевой проволоки, так и образцов алюминиевой фольги в 15%  $H_2SO_4$  и 3%  $C_2H_2O_4$  приводит к формированию ПАОА с открытыми порами диаметром от 9 до 16 нм, которые располагаются неупорядоченно (рис. 1). На поверхности ПАОА,

сформированных в 3%  $C_2H_2O_4$ , наблюдается тонкий дефектный слой, который частично закрывает основные поры, что характерно для непродолжительного процесса одноступенчатого ГСР анодирования алюминия в данном электролите.

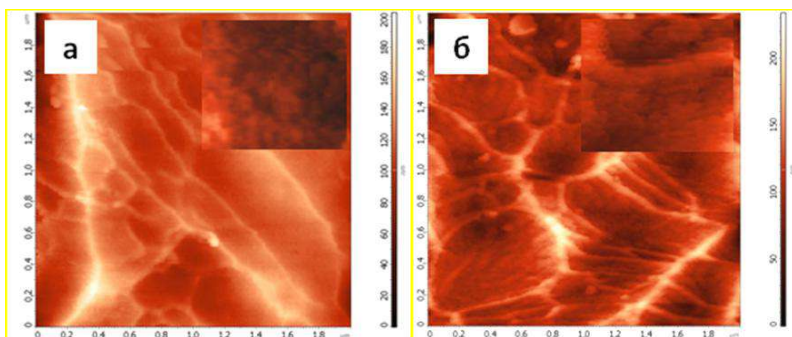


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пористого слоя ПАОА, полученных анодированием образцов Al проволоки при  $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 40 \text{ мин}$  в 15%  $H_2SO_4$  (а) и 3%  $C_2H_2O_4$  (б)

Проведенная оценка толщины ПАОА, отделенных от Al подложки показала, что скорость роста оксида на Al проволоке при выбранных параметрах анодирования составляет порядка 16–17 мкм/ч.

На первом этапе для создания серебросодержащих НКП на Al проволоке была апробирована методика фотохимического синтеза наночастиц Ag в порах ПАОА. Сначала образцы пропитывались в 0.1M  $AgNO_3$  (30 мин), а затем облучались УФ излучением ( $\lambda = 325 \text{ нм}$ , 30 мин). Проведенное АСМ-исследование поверхности НКП, полученных по данной методике, показало присутствие в межпоровом пространстве ПАОА отдельных наночастиц, предположительно  $Ag/Ag_2O$  [1], размером 40–70 нм (рис. 2, а).

С целью увеличения содержания наночастиц Ag в объеме ПАОА была дополнительно апробирована методика электрохимического осаждения (ЭХО). Данная методика

заклучалась в том, что анодированные образцы погружались в раствор 1.51 г/л  $\text{AgNO}_3$  + 45 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , затем проводилась электрохимическая поляризация образцов переменным током при напряжении 20 В в течение 15 мин [2].

В результате серии экспериментов установлено, что применение ЭХО приводит к окрашиванию образцов в черный цвет, что обусловлено осаждением в поры ПАОА серебросодержащих наночастиц, которые, по данным работы [2], находятся в окисленной форме ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Менее интенсивное и однородное изменение цвета ПАОА наблюдалось для образцов Al проволоки, анодированных в 3%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , что может свидетельствовать об осаждении меньшего количества Ag в поры оксида. Можно предположить, что это связано с большей толщиной барьерного слоя оксида, сформированного в 3%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

**Уменьшение толщины барьерного слоя ПАОА с применением методики уширения пор и утонения барьерного слоя.** АСМ изучение поверхности пористого слоя ПАОА показало, что кратковременное уширение пор оксида приводит к частичному удалению дефектного слоя и увеличению среднего диаметра пор от 11 до 33 нм. По результатам измерения электрической емкости образцов установлено, что ПАОА имеют толщину барьерного слоя ~ 20 нм (15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и ~ 60 нм (3%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). В результате 15 мин выдержки образцов в растворе 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  толщина барьерного слоя ПАОА уменьшается от 60 нм до 35 нм, а после утонения барьерного слоя – до 22 нм. В то время, как комплексное проведение процедуры утонения барьерного слоя и уширения пор приводит к уменьшению толщины барьерного слоя ПАОА до значения ~14 нм.

Последующая ЭХО модификация образцов наночастицами Ag/ $\text{Ag}_2\text{O}$  показала, что применение процедуры утонения барьерного слоя и уширения пор способствует более однородному и интенсивному окрашиванию ПАОА в черный

цвет. При этом поверхность анодированных образцов Al проволоки после последовательного утонения барьерного слоя и уширения пор, равномерно окрашивалась в радикально черный цвет.

АСМ изучение поверхности ПАОА после последовательного проведения процедуры утонения барьерного слоя и уширения пор показало, что применение ЭХО приводит к формированию наночастиц серебра, однородных по своему размеру, присутствующих не только в порах, но и в межпоровом пространстве на поверхности оксидного покрытия. Оценка размеров наночастиц в межпоровом пространстве дает величину от 15 до 30 нм, при этом поры оксида остаются открытыми (рис. 2).

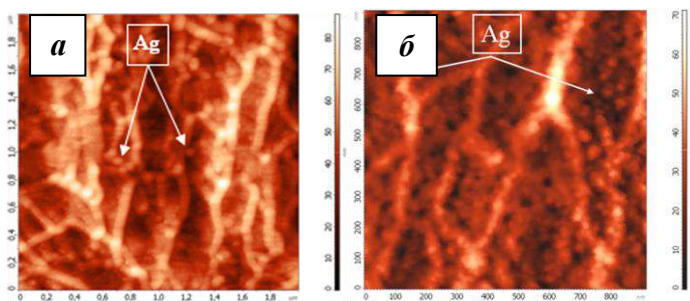


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пористого слоя ПАОА, сформированного анодированием Al проволоки в 3%  $C_2H_2O_4$ : после 2-х слоев модификации Ag фотохимическим способом (а); после утонения барьерного слоя и уширения пор, а также ЭХО модификации Ag (б)

В результате коррозионных испытаний образцов было установлено, что формирование ПАОА приводит к улучшению коррозионных свойств Al проволоки. При этом наилучшую коррозионную стойкость показали ПАОА, модифицированные наночастицами серебра по методике ЭХО. На поверхности данных образцов очагов коррозии не обнаружено.

Оценка антимикробной активности разработанных серебряносодержащих НКП на Al проволоке по отношению к патогенным бактериям, содержащимся в воде, показала, что ПАОА с осажденными в поры наночастицами Ag/Ag<sub>2</sub>O по методике ЭХО, проявляют высокую антимикробную активность, определенную по уменьшению общего количества микроорганизмов в 1 м<sup>3</sup> исследуемой воды до 0.2 КОЕ/м<sup>3</sup>, по сравнению с контрольными образцами, содержащими порядка (3–5) КОЕ/м<sup>3</sup>.

Таким образом, разработанные методики формирования ПАОА на алюминиевой проволоке (A7E) и их последующей электрохимической модификации могут быть эффективно использованы для создания коррозионностойких серебряносодержащих нанокompозитных покрытий с антимикробными свойствами.

## Литература

1. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов: обзор. Ч. 1. Наноструктурированные аноднооксидные пленки на Al и его сплавах / Н. М. Яковлева, А. Н. Кокачев, Е. А. Чупахина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т. 17, № 2. – С. 137–152.

2. Girginov S., Kozhukharov S, Kiradzhyska D., Mancheva R. Characterization of porous anodic alumina with AC-incorporated silver // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 292. – P. 614–627.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО АЭРОГЕЛЯ

**А. А. Колмакова<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>1</sup>, С. А. Лермонтов<sup>2</sup>,  
А. Г. Колмаков<sup>3</sup>, М. Л. Хейфец<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии  
имени Н. С. Курчатова РАН

<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ РАН

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения  
им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

<sup>4</sup>Институт прикладной физики НАН Беларуси, г. Минск  
a.k0lmak0va@yandex.ru

Одни из актуальных материалов будущего – углеродные наноструктурные материалы, в частности углеродные аэрогели. Благодаря мезопористой структуре, большой площади поверхности и одновременно высокой электрической проводимости они перспективны в качестве электродов для суперконденсаторов (хранят энергию в виде электрического заряда с достаточно высокой плотностью) – батарей нового поколения [1]. Несмотря на большой объем работ по углеродным аэрогелям их механические свойства практически не изучены, а ведь они являются одними из важнейших свойств при эксплуатации материала.

В данной работе были получены углеродные аэрогели с высокими механическими характеристиками, а также описаны их механические свойства.

Углеродные аэрогели получали пиролизом резорцин-формальдегидных аэрогелей, при синтезе прекурсоров которых использовался в качестве растворителя диметилсульфоксид.

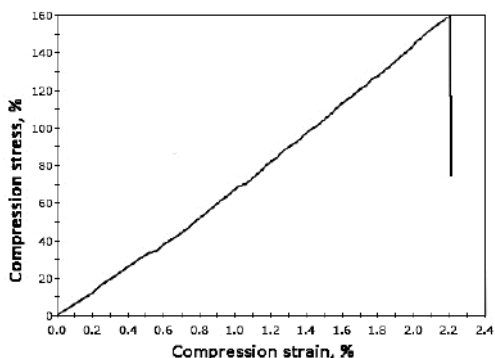


Рис. 1. Типичная кривая растяжения-сжатия для углеродных аэрогелей



Рис. 2. Общий вид образцов углеродного аэрогеля после разрушения

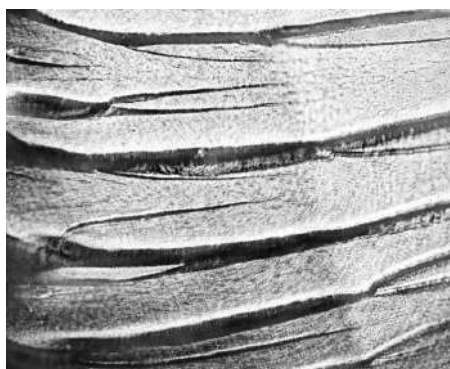


Рис. 3. Макрофотографии поверхности разрушения углеродного аэрогеля (увеличение в 40х)

Полученные углеродные аэрогели обладают прочностью на сжатие 159 МПа при объемной плотности 1,3 г/см<sup>3</sup> и пористости 37%, что выше, чем значения, полученные в работах других авторов [1–3].

С точки зрения структуры углеродные аэрогели являются аналогами разупорядоченного графена. Их



механические свойства зависят от густоты пространственной сетки. Они жесткие и разрушаются практически без деформации.

Была получена кривая одноосного растяжения-сжатия полученного материала, которая представлена на рис. 1.

Характер макроразрушения хрупкий. Общий вид материала после разрушения представлен на рис. 2. На рис. 3 показаны характерные типы поверхности разрушения образцов. Таким образом, полученный углеродный аэрогель имеет более высокие механические характеристики и одновременно обладает пористостью и плотностью подходящими для большинства применений: электроды для суперконденсаторов, носители катализаторов и адсорбенты [1–3].

### **Литература:**

1. Morphology controlled carbon aerogel with enhanced thermal insulation and mechanical properties: a simple route for the regulated synthesis / H. Liu, P. Wang, B. Zhang [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 564. – ID.120828.

2. Synthesis of monolithic carbon aerogels with high mechanical strength via ambient pressure drying without solvent exchange / Yang Z. [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – Vol. 50. – P. 66–74.

3. Enhanced thermal shrinkage behavior of phenolic-derived carbon aerogel-reinforced by HNTs with superior compressive strength performance / Liu H. [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 6487–6495.

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiAlSiN, TiAlSiCN

С. В. Константинов<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>,  
И. В. Чижов<sup>2</sup>, М. Н. Жукова<sup>1</sup>, В. А. Зайков<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск

*Сформированы образцы нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN на различных типах подложек. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены структурные свойства и морфология покрытий. С помощью метода спектрофотометрирования определены коэффициенты отражения  $R_{\text{сумм}}$  и  $R_{\text{дифф}}$  для покрытий TiAlSiN и TiAlSiCN в видимом, ближнем инфракрасном и ближнем ультрафиолетовом диапазонах излучения ( $\lambda = 200\text{--}2500$  нм). Построены зависимости коэффициентов отражения от длины волны. Проведены измерения поверхностного  $R_{\square}$  и удельного  $\rho$  сопротивления покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN четырёхзондовым методом при помощи цифрового прибора ИУС-3. На основании совместного анализа результатов спектрального коэффициента отражения  $R_{\text{сумм}}$ ,  $R_{\text{дифф}}$  и электрофизических измерений определены плазменная длина волны  $\lambda_p$ , концентрация свободных электронов  $N$  и значения подвижности электронов  $\mu$  в покрытиях TiAlSiN и TiAlSiCN.*

**Введение.** Наноструктурированные покрытия нитридов и карбонитридов переходных металлов, формируемые вакуумно-плазменными методами нанесения, обладают рядом уникальных свойств [1–3]. Они способны демонстрировать

высокую и сверхвысокую твердость, износостойкость, радиационную стойкость [1, 2]. Для надежной и эффективной эксплуатации малых космических аппаратов на околоземной орбите также необходимы материалы, способствующие стабилизации температурного режима работы. В этой связи актуальными являются исследования оптических и электрофизических свойств наноструктурированных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводились на образцах покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN, сформированных методом реактивного магнетронного распыления. В качестве подложек для нанесения покрытий использовались: монокристаллический кремний Si(100), монокристаллический кремний с термически выращенным оксидом SiO<sub>2</sub> толщиной до 1,5 мкм и ситалл марки СТ 50 1. Для контроля и управления процессом нанесения покрытий методом реактивного магнетронного напыления использован разработанный модульный комплекс управления расходом газов (МКУРГ). 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); № 2 (69 ат.% Ti, 23 ат.% Al, 8 ат.% Si).

Морфология и микроструктура полученных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi SU3400 в режиме вторичных электронов с энергией 15 кэВ, а также в режиме обратно рассеянных электронов. Спектры отражения покрытий регистрировались на установке LAMBDA-1050 UV-VIS (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн излучения  $\lambda = 190-2500$  нм. Спектры диффузного отражения регистрировались с помощью приставки «150 мм Интегрирующая сфера».

Поверхностное сопротивление покрытий измерялось четырёхзондовым методом при помощи цифрового прибора ИУС-3. Измерения производились в центре образца при комнатной температуре.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлена СЭМ-микрофотография поверхности покрытия TiAlSiN (образец 2N2-34).

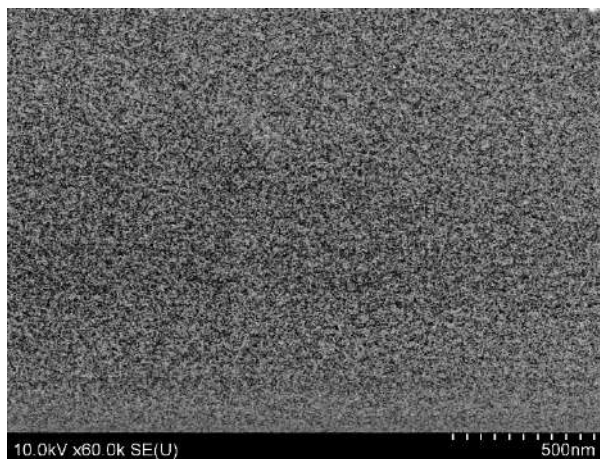


Рис. 1. СЭМ-микрофотография поверхности покрытия TiAlSiN (образец 2N2-34)

Исходя из анализа результатов СЭМ выявлено, что все сформированные покрытия являются однородными, сплошными без разрывов. Средний размер кристаллитов в сформированных нитридных покрытиях варьируется в диапазоне  $6-16 \pm 5$  нм. Для карбонитридных покрытий средний размер кристаллитов находится в диапазоне  $5-17 \pm 5$  нм. На рис. 2 представлены спектры суммарного  $R_{\text{сумм}}$  и диффузного  $R_{\text{дифф}}$  коэффициентов отражений от покрытия TiAlSiN (образец 2N2-34).

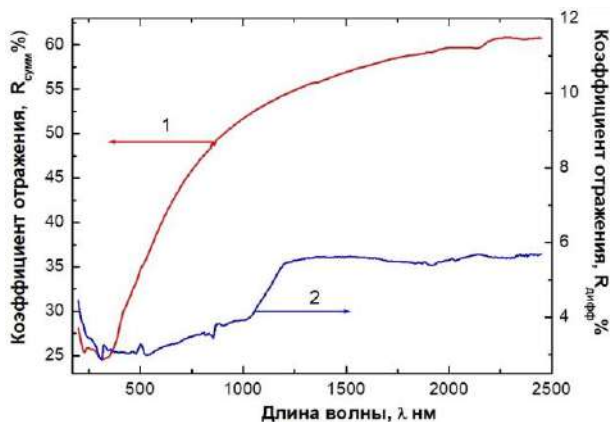


Рис. 2. Спектры суммарного  $R_{\text{сумм}}$  и диффузного  $R_{\text{дифф}}$  коэффициентов отражений от покрытия TiAlSiN (образец 2N2-34)

Обнаружено, что зависимость коэффициентов отражения покрытий демонстрирует металлический тип, который хорошо описывается теорией Друде–Лоренца. В таблице представлены измеренные величины поверхностного сопротивления  $R_{\square}$ , удельного сопротивления  $\rho$ , толщины  $h$ , а также рассчитанные величины плазменной длины волны  $\lambda_p$ , концентрации электронов  $N$ , подвижности электронов  $\mu$  для покрытий TiAlSiN и TiAlSiCN на подложках SiO<sub>2</sub>. Выявлено, что чем выше доля металла в составе покрытия (Ti + Al, ат.%), тем ниже сопротивление получаемой структуры. Обнаружено, что наименьшие значения  $R_{\square}$  и  $\rho$  наблюдались у образца 2CN2.33 с наибольшей концентрацией металлов титана Ti и алюминия Al в составе ( $R_{\square} = 4,2 \text{ Ом}/\square$ ,  $\rho = 5,63 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ ). Установлено, что формирование градиентного адгезионного подслоя не оказывает значительного влияния на поверхностное сопротивление нитридных и карбонитридных плёнок.

Характеристики образцов покрытий  
TiAlSiN и TiAlSiCN на подложках SiO<sub>2</sub>

Образец	$\alpha$	$R_{\square}$ , Ом/□	$h$ , мкм	$\rho$ , мкОм·см	$\lambda_p$ , мкм	$N$ , $\cdot 10^{22}$ см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с
1N1-30	0,605	21,1	1,37	2891	0,996	0,112	1,92
2N1-30	0,605	35,4	0,853	3020	0,581	0,315	0,66
2N2-34	0,474	7,5	0,823	617,3	0,402	0,644	1,57
2CN1-30	0,605	7,2	0,430	309,6	0,807	0,171	11,80
2CN2-33	0,474	4,2	0,823	345,7	0,602	0,307	5,88

**Заключение.** Сформированы образцы нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN на подложках из монокристаллического кремния (100), оксида кремния SiO<sub>2</sub> и ситалла марки СТ 50 1. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены структурные свойства и морфология покрытий. С помощью метода спектрофотометрирования определены коэффициенты отражения  $R_{\text{сумм}}$  и  $R_{\text{дифф}}$  для покрытий TiAlSiN и TiAlSiCN в видимом, ближнем инфракрасном и ближнем ультрафиолетовом диапазонах длин волн  $\lambda = 200\text{--}2500$  нм. Проведены измерения поверхностного  $R_{\square}$  и удельного  $\rho$  сопротивления нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN четырёхзондовым методом при помощи цифрового прибора ИУС-3. Установлено, что все сформированные покрытия нитрида TiAlSiN и карбонитрида TiAlSiN с добавлением кремния Si имеют небольшие значения поверхностных сопротивлений

$R_{\square} = 4,2 - 37,5 \text{ Ом}/\square$  и являются проводящими. Таким образом, оптические и электрофизические свойства сформированных нано- и микроструктурированных нитридных и карбонитридных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN являются пригодными для применения в изделиях космической техники.

## Литература

1. Konstantinov S. V., Komarov F. F. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coating TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNb)N under helium ion irradiation // *Acta Physica Polonica A*. – 2019. – Vol. 136 (2). – P. 303–309.

2. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pogrebnyak A. D. Effect of high-fluence ion irradiation on the structure and mechanical properties of coatings based on nanostructured nitrides of high-entropy alloys (Ti, Hf, Zr, V, Nb) // *Doklady Natsional'noj Akademii Nauk Belarusi*. – 2015. – Vol. 59 (5). – P. 24–30.

3. Konstantinov S. V., Komarov F. F., Pilko V. V., Kukareko V. A. Wear resistance and radiation tolerance of He<sup>+</sup>-irradiated magnetron sputtered TiAlN coatings // *High Temperature Material Processes*. – 2014. – Vol. 18 (1–2). – P. 135–141.

## ПОЛИНОМИАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ СТЕФАНА О ЗАТВЕРДЕВАНИИ СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЧАСТИЦЫ

**В. А. Кот**

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

Проблема построения математических моделей затвердевания сверхмалых частиц приобрела в настоящее время большую актуальность [1–4]. Уменьшение частиц до наноразмеров приводит к проявлению в них так называемых «размерных эффектов», когда их размеры становятся сравнимы с длиной дебройлевской волны электронов, фононов и экситонов. Одной из основных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размера является рост относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т. п.), чем атомы внутри объемной фазы [5–8].

Изменение температуры плавления металлов в зависимости от размера частиц является одним из первых эффектов, привлечших внимание исследователей [9–13]. При уменьшении размеров наночастиц изменяются не только их механические свойства, но также их основные термодинамические характеристики. У наночастиц золота наблюдается одно из самых больших падений температуры плавления (более чем на 773 К) [10].

Схема затвердевания наноразмерной частицы с жидким расплавленным ядром представлена на рис. 1.



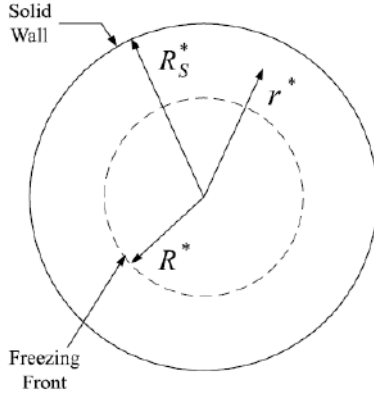


Рис. 1. Схематическое представление процесса за-  
твердевания сферической наноразмерной частицы

**Математическая постановка задачи.** Имеем следующую задачу: найти функцию  $\bar{R}(\bar{t})$  (граница фазового перехода твердое тело / расплав) для  $\bar{t} > 0$  и температуру  $\bar{T}(\bar{r}, \bar{t})$  в области  $\Omega = \bar{r} \in [\bar{R}(\bar{t}), R_0] \times t \in (0, t_1)$ , для которой выполняется дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = \frac{\kappa}{r^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left( \bar{r}^2 \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{r}} \right), \quad \bar{R}(\bar{t}) < \bar{r} < R_0, \quad 0 < \bar{t} < \bar{t}^*. \quad (1)$$

Здесь  $\bar{R}(\bar{t})$  – положение локальной поверхности раздела расплав / твердое ядро (рис. 1).

Допустим, что температура на поверхности сферы мгновенно упала до значения  $\bar{T}_s$  и поддерживается на постоянном уровне, т. е.

$$\bar{T}(R_0, \bar{t}) = T_0, \quad \bar{t} > 0. \quad (2)$$

При этом равновесная температура на межфазной границе  $\bar{r} = \bar{R}(\bar{t})$  отвечает условию Гиббса–Томсона

$$\bar{T} = T_m \left( 1 + \frac{\gamma}{L} \frac{2}{\bar{R}(\bar{t})} \right), \quad \bar{r} = S(\bar{t}). \quad (3)$$

Запишем уравнение теплового баланса (условие Стефана) для подвижной границы:

$$\bar{\lambda} \frac{\partial \bar{T}(\bar{R}(\bar{t}), \bar{t})}{\partial \bar{r}} = \rho L_s \frac{d\bar{R}(\bar{t})}{d\bar{t}}. \quad (4)$$

Начальным условием является  $\bar{R}(0) = R_0$ . Придадим задаче безразмерный вид, используя обозначения

$$T = \frac{\bar{T} - T_m}{T_0 - T_m}, \quad r = \frac{\bar{r}}{R_0}, \quad t = \frac{\bar{t}}{\tau}, \quad \tau = \frac{R_0^2}{\kappa}, \quad (5)$$

$$R(t) = \frac{\bar{R}(\bar{t})}{R_0}, \quad \text{Ste} = \frac{c(T_m - T_s)}{L}.$$

Произведя над (1)–(4) последовательные преобразования вида

$$u^* = rT \rightarrow \left\{ u = \frac{u^* + \sigma}{1 + \sigma}, \quad \text{Ste} = \frac{\text{Ste}}{1 + \sigma} \right\} \rightarrow (6)$$

$$\rightarrow \{ y = 1 - r, \quad s(t) = 1 - R(t) \},$$

в итоге мы приходим к следующей задаче:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad 0 < y < s(t), \quad (7)$$

$$u(0, t) = 1, \quad (8)$$

$$u(s(t), t) = 0, \quad s(0) = 0, \quad (9)$$

$$-\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{1}{St} (1-s) \frac{ds}{dt} - \frac{\sigma(1+\sigma)}{1-s}. \quad (10)$$

**Полиномиальное решение задачи.** Не останавливаясь на получении представленных ниже двух интегральных соотношений, сразу их запишем:

$$\int_s^0 dy \int_s^y u dy = t - \frac{1}{St} \frac{s^2}{2} \left(1 - \frac{s}{2}\right) + \sigma(1+\sigma) \int_0^t s \frac{dt}{1-s}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \int_s^0 dy \int_s^y dy \int_s^y dy \int_s^y u dy &= \frac{t^2}{2} - \frac{1}{St} \frac{s^4}{4!} \left(1 - \frac{4}{5}s\right) + \\ + \sigma(1+\sigma) \sigma \int_0^t \frac{s^3}{3!} \frac{dt}{1-s} - \frac{1}{St} \int_0^t \frac{s^2}{2} \left(1 - \frac{s}{2}\right) dt + \end{aligned} \quad (12)$$

$$+ \sigma(1+\sigma) \int_0^t \left( \int_0^t s \frac{dt}{1-s} \right) dt.$$

Опишем температурный профиль в расплаве полиномом

$$u = a \left( 1 - \frac{y}{s(t)} \right) + (1-a) \left( 1 - \frac{y}{s(t)} \right)^2, \quad (13)$$

Подставив (13) в соотношение (11), получаем уравнение

$$\frac{1+a}{12} s(t)^2 = t + \sigma(1+\sigma) \int_0^t \frac{s(t)}{1-s(t)} dt + \frac{s(t)^2(-3+2s(t))}{6Ste}, \quad (14)$$

откуда находим неизвестный коэффициент  $a$ :

$$a = -1 + \frac{2}{Ste} (2s(t) - 3) + \frac{12}{s(t)^2} \left( t + \sigma \int_0^t \frac{s(t)}{1-s(t)} dt + \sigma^2 \int_0^t \frac{s(t)}{1-s(t)} dt \right). \quad (15)$$

Используя (12), приходим к дифференциальному уравнению

$$\begin{aligned} & s \left( 270 (25 + 308s') + 27s(-50 - 9165s' + 88(s')^2) - \right. \\ & - s^3 \left( 81000s' - 23994(s')^2 - 3208(s')^3 + 24330s'' \right) + \\ & + 900s^5 \left( 2(s')^3 - 9s'' \right) + s^2 \left( 244890s' - 15516(s')^2 - \right. \\ & \left. - 704(s')^3 + 8088s'' \right) = 5400 + \\ & \left. + 2s^5 \left( 5400(s')^2 + 2152(s')^3 - 12171s'' \right). \right. \quad (16) \end{aligned}$$

Следуя работе [14], зададим параметры  $Ste = 0.1$ ,  $\sigma = 0.5$ . На рис. 2 представлен график  $R(t)$ , рассчитанный на основе решения дифференциального уравнения (16).

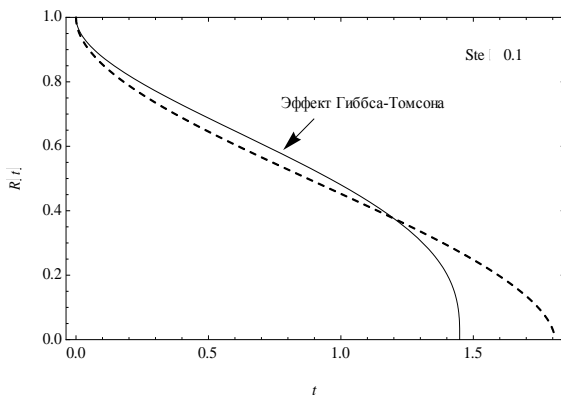


Рис. 2. Изменение во времени фронта кристаллизации  $R(t)$  в наноразмерной частице с учетом эффекта Гиббса–Томсона (сплошная линия) и без его учета (пунктирная линия):  $Ste = 0.1$

Сравнение зависимости  $R(t)$  с аналогичной кривой без учета эффекта Гиббса–Томсона показывает, что на начальном и промежуточном этапах данный эффект несколько замедляет процесс затвердевания, однако на дальних стадиях он начинает существенно сказываться. В итоге общее время затвердевания наночастицы становится существенно меньшим (примерно на 25%) по сравнению с классическим процессом. Подстановка (15) в (13) дает решение вида

$$u = \left(1 - \frac{y}{s(t)}\right) \left[ 1 - 2y \left( \frac{1}{s(t)} + \frac{1}{Ste} \left( \frac{3}{s(t)} - 2 \right) - \frac{6}{s(t)^3} \left( t + \sigma(1 + \sigma) \int_0^t \frac{s(t)}{1 - s(t)} dt \right) \right) \right]. \quad (17)$$

Теперь обратимся к известному численному решению данной задачи [14] для  $T(\eta)$ , где  $\eta = r/R(t)$  (рис. 3).

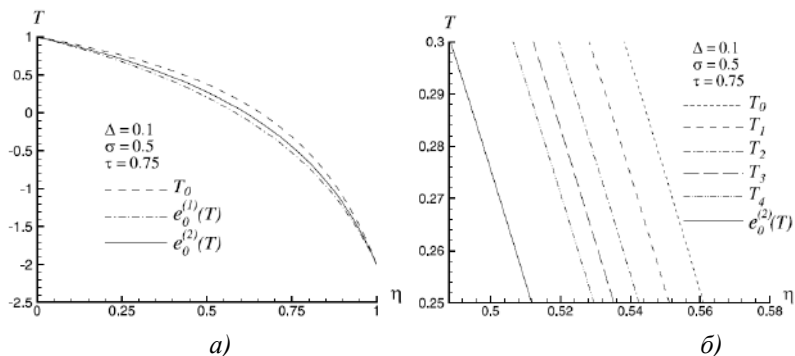


Рис. 3. Температурные профили на основе преобразования Шэнкса первого (штрихпунктирная линия) и второго (сплошная линия) порядка для фронта кристаллизации  $R(t) = 0.25$ :  $\sigma = 0.5$ ,  $Ste = 0.1$  [14]

На основе (13)–(17) получим аналогичное решение для того же момента времени, которому отвечает положение фронта кристаллизации  $R(t_1) = 0.25$ . Находим примерное время  $t_1 = 1.36295$ , при котором  $R(1.36295) \simeq 0.25$ . В итоге из (6.24) приходим к следующему решению задачи с новой переменной  $\eta$  для момента времени  $t_1 = 1.36295$ :

$$T = 1.8934614 \left( 1 - \frac{1}{1 - 0.75\eta} \right) - 0.3196128\eta. \quad (18)$$

График температурной функции согласно (18) представлен на рис. 4, а. Для сравнения на рис. 4, б представлена рассчитанная предложенным методом та же температурная кривая (рис. 3, б). Как видим, даже в первом приближении (полином второй степени) имеет место очень хорошее согласие с результатами численно-итерационного подхода на основе нелинейных преобразований Шэнкса [14].

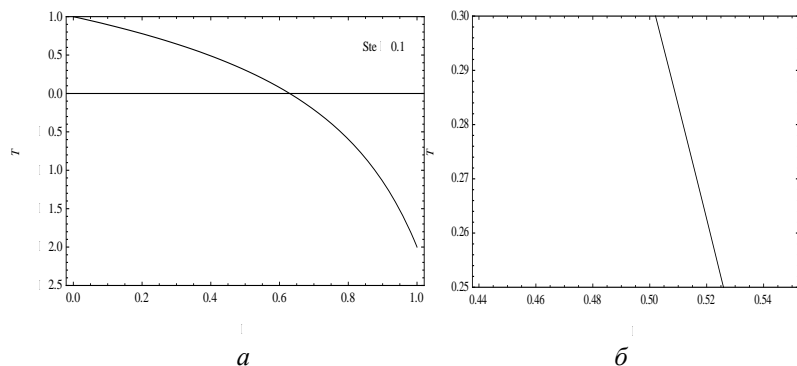


Рис. 4. Температурная кривая в сферической наноразмерной частице при  $R(t) = 0.25$  (а) и сравнение аналитически рассчитанной температурной функции  $T(\eta)$  с численным расчетом согласно [14]

**Заключение.** В настоящей работе нами рассмотрены некоторые теплофизические модели затвердевания наноразмерных сферических частиц. В итоге решена задача о затвердевании сферической наноразмерной частицы с учетом проявления эффекта Гиббса–Томсона при задании на поверхности частицы постоянной во времени температуры поверхности. Для скорости перемещения межфазной границы в сферических наночастицах можно условно выделить стадии с очень высокими скоростями затвердевания (начальная и конечная стадии) и с относительно низкой, примерно постоянной, скоростью затвердевания (промежуточная стадия процесса). Действие эффекта Гиббса–Томсона в наночастицах дает существенное приращение скорости перемещения межфазовой границы. В итоге общее время затвердевания наночастиц уменьшается примерно на 25–30%. Предложенный метод расчета позволяет находить аппроксимационные решения задачи Стефана с высокой точностью,

причем даже в первом приближении, когда температурный фронт моделируется полиномом второй степени,.

### **Литература**

1. Peters K. F. Surface melting on small particles / K. F. Peters, Y.-W. Chung, J. B. Cohen // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – No. 71. – P. 2391–2393.
2. Coombes C. J. The melting of small particles of lead and indium / C. J. Coombes // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1972. – No. 2. – P. 441–449.
3. Sun J. The melting behavior of aluminum nanoparticles / J. Sun, S. L. Simon // *Thermochimica Acta.* – 2007. – No. 463. – P. 32–40.
4. Puri P. Effect of particle size on melting of aluminum at nanoscales / P. Puri, V. Yang // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 11776–11783.
5. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения / С. Оно, С. Кондо. – М.: ИЛ, 1963. – С. 42–45.
6. Guisbiers G. Review on the analytical models describing melting at the nanoscale / G. Guisbiers // *J. Nanosci. Lett.* – 2012. – No. 2. – P. 1–13.
7. Сергеев Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
8. Samsonov V. M. On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles / V. M. Samsonov // *Central European Journal of Physics.* – 2003. – Vol. 1, No. 3. – P. 474–484.
9. Davis G. B. A moving boundary problem for the sphere / G. B. Davis, J. M. Hill // *IMA J. Appl. Math.* – 1982. – No. 29. – P. 99–111.
10. Andreucci D. The classical one-phase Stefan problem: A catalog of interface behaviors / D. Andreucci, M. A. Herrero, J. J. L. Velazquez // *Surveys Math. Indust.* – 2001. – Vol. 9. – P. 247–337.



11. Stewartson K. On Stefan's problem for spheres /K. Stewartson, R. T. Waechter / Proc. R. Soc. Lond. A. – 1976. – No. 348. – P. 415–426.
12. McCue S. Classical two-phase Stefan problem for spheres / S. W. McCue, B. Wu, J. M. Hill // Proc. R. Soc. Lond. A. – 2008. – No. 464. – P. 2055–2076.
13. Wu B. Nanoparticle melting as a Stefan moving boundary problem / B. Wu, P. Tillman, S. W. McCue, J. M. Hill // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2009. – No. 9. – P. 885–888.
14. Shanks D. Nonlinear transformation of divergent and slowly convergent sequences // J. Math. Phus. – 1955. – No. 34. – P. 1–42.

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ СТЕФАНА О ПЛАВЛЕНИИ НАНОРАЗМЕРНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ

В. А. Кот

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

Задачи Стефана для сферических тел являются одними из важнейших в обширном классе задач стефановского типа [1, 2]. Их большая актуальность общеизвестна и не вызывает сомнений [3–5]. Отметим, что данные задачи не имеют точных решений ни при каких законах изменения температуры поверхности. В настоящей работе на основе нового подхода [6, 7] дается новое полиномиальное решение задачи Стефана о плавлении сферических наноразмерных частиц с учетом проявления закона Гиббса–Томсона.

**Общий анализ проблемы.** Уменьшение частиц до наноразмеров приводит к проявлению размерных эффектов. Одной из основных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размера является рост относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях, чем атомы внутри объемной фазы [8–12]. Зависимость температуры плавления для наночастиц из золота получена в работах [13, 14] (рис. 1, *a*). В [15–18] исследовался процесс плавления алюминиевых наночастиц, в частности, с использованием сверхчувствительного тонкопленочного дифференциального сканирующего калориметра. На рис. 1, *б* приведены экспериментальные данные и их аппроксимации.

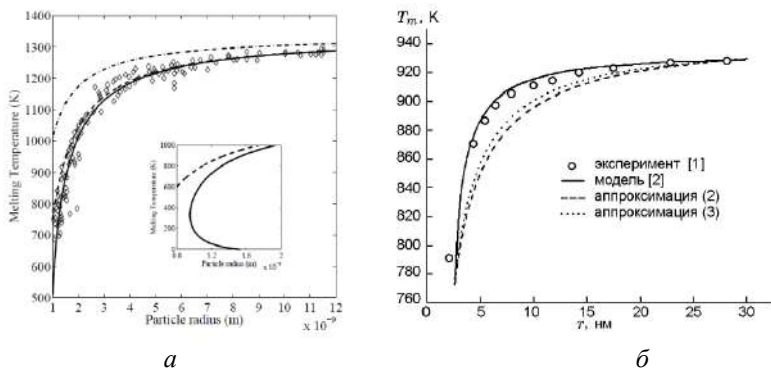


Рис. 1. Зависимость температуры плавления от радиуса частицы из золота (а) [13, 14] и радиуса алюминиевой частицы (б) [15–18]: штриховая линия (а) и сплошная линия (б) – расчет на основе уравнения Гиббса–Томсона

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления и ее размером. Для системы «твердое сферическое ядро–расплав» выделяем две фазы – жидкую и твердую, разделенные сферической поверхностью (рис. 2).

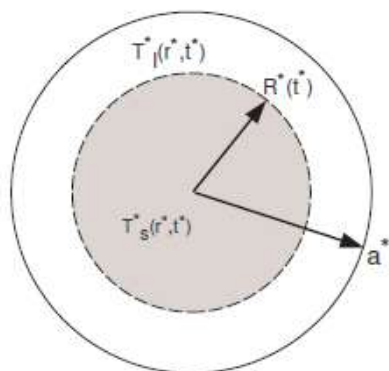


Рис. 2. Схема плавления сферической наночастицы

В условиях равновесия суммарное изменение энергии равно нулю, для чего необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы, а давление в твердой фазе ( $p_1$ ) превышало давление в расплаве ( $p_2$ ) с коэффициентом поверхностного натяжения  $\gamma$  на величину  $2\gamma/R$  (давление Лапласа) [15]:

$$p_1 - p_2 = 2\gamma/R. \quad (1)$$

Запишем формулу Гиббса для температуры плавления:

$$\frac{T_m(R) - T_m^{(\infty)}}{T_m^{(\infty)}} = -\left(\frac{V}{L}\right)\left(\frac{2\gamma}{R}\right), \quad (2)$$

где  $L$  – теплота плавления твердого тела,  $V$  – удельный объем (величина, обратная плотности). Отсюда следует

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left(1 - \frac{V}{L} \frac{2\gamma}{R}\right) = T_m^{(\infty)} \left(1 - \frac{\omega}{R}\right), \quad (3)$$

где  $\omega = 2\gamma/(\rho L)$ . При  $\omega = 0$  мы приходим к классической задаче Стефана, когда  $T_m = \text{const}$ .

**Математическая постановка задачи.** Сформулируем задачу Стефана для наночастицы. Имеем систему уравнений

$$c_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = \lambda_{\text{liq}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \bar{T}}{\partial R} \right), \quad R(t) < R < R_0, \quad (4)$$

$$c_s \rho_s \frac{\partial \bar{\Theta}}{\partial \bar{t}} = \lambda_s \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \bar{\Theta}}{\partial R} \right), \quad 0 < R < R(t) \quad (5)$$

с температурами  $T$  и  $\Theta$  для жидкой и твердой фаз соответственно. Граничные условия имеют вид [16–18]

$$T(R_0, t) = H(t), \quad T(R, t) = \Theta(R, t) = T_m, \quad \frac{\partial \Theta(0, t)}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

$$\rho \left[ (c_{\text{liq}} - c_s)(T_m - T_m^*) + L \right] \frac{dR}{dt} = \lambda_s \frac{\partial \Theta}{\partial r} \Big|_{r=R} - \lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad (7)$$

где  $R(0) = R_0$ , причем  $T_m$  задается уравнением (3) либо

$$T_m = T_m^* \left( 1 - \frac{2\gamma}{\rho_s L_m} \frac{1}{R(t)} \right). \quad (8)$$

Введя безразмерные переменные  $\bar{T} = [T - T_m^*(1 - \omega/R_0)] \Delta T^{-1}$ ,  $\bar{\Theta} = [\Theta - T_m^*(1 - \omega/R_0)] \Delta T^{-1}$ ,  $\Delta T = T_H - T_m^*(1 - \omega/R_0)$ ,  $\bar{r} = \frac{r}{R_0}$ ,  $R = \bar{R}/R_0$ ,  $\bar{t} = \lambda_{\text{liq}} / (\rho_{\text{liq}} c_{\text{liq}} R_0^2) t$  и опустив (для краткости) «шляпку», приходим к задаче [16–18]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad R < r < 1, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = k \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R(t), \quad (10)$$

$$T(1, t) = 1, \quad T(R(t), t) = \Theta(R(t), t) = T_m(t), \quad \frac{\partial \Theta(0, t)}{\partial r} = 0, \quad (11)$$

$$T_m = \sigma \left( 1 - \frac{1}{R(t)} \right), \quad r = R(t), \quad (12)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} - k \frac{\partial \Theta}{\partial r} = - \frac{dR(t)}{dt} \left[ (1 - \delta)T + \frac{1}{\text{Ste}} - \sigma(1 - \delta) \right]. \quad (13)$$

Здесь  $k = k_\lambda / k_c$ ,  $k_c = c_s / c_{\text{liq}}$ ,  $k_\lambda = \lambda_s / \lambda_{\text{liq}}$ ,  $\text{Ste} = c_{\text{liq}} \Delta T / L_m$ ,  $\sigma = \gamma / (c_{\text{liq}} \Delta T \rho_s R_0)$ . Данная задача была приближенно решена методом возмущений [19, 20]. Однако такой подход представляется достаточно ограниченным и неточным. Примем равномерное распределение температурного поля внутри нерасплавленного ядра:  $\Theta \approx T_m$ , поскольку это условие приближенно выполняется для многих металлов. Отсюда приходим к математической формулировке:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad R < r < 1, \quad (14)$$

$$T = 1, \quad r = 1, \quad (15)$$

$$T_m = \sigma(1 - 1/R), \quad r = R(t), \quad (16)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = - \frac{dR(t)}{dt} (T + \beta), \quad (17)$$

где  $\beta = \text{Ste}^{-1} - \sigma(1 - k_c) - k_c T_m$ .

**Полиномиальное решение задачи.** Произведя над (14)–(17) последовательные преобразования вида

$$\begin{aligned}
 u^* &= (T - \sigma) \rightarrow v = (ru^*) \rightarrow \\
 \rightarrow u &= (v + \sigma) \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y = 1 - r \\ s(t) = 1 - R(t) \end{array} \right\}, \quad (18)
 \end{aligned}$$

приходим в итоге к следующей задаче:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad 0 < y < s(t), \quad (19)$$

$$u(0, t) = 1, \quad u(s(t), t) = 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = ((\beta + \sigma)s - \beta) \frac{ds}{dt} + \frac{\sigma}{1-s}, \quad y = s. \quad (21)$$

Сформулированную задачу будем решать методом граничных характеристик [6, 7]. Опишем температурный профиль в расплаве внешней оболочки частицы параболой

$$u = a \left( 1 - \frac{y}{s} \right) + (1-a) \left( 1 - \frac{y}{s} \right)^2, \quad (22)$$

удовлетворяющей граничному условию (20). Подставив (22) в (21), находим

$$a = (\beta - (\beta + \sigma)s) s s' - \sigma \frac{s}{1-s}. \quad (23)$$

Опуская промежуточные выкладки, приведем определяющее интегральное соотношение

$$\frac{d}{dt} \int_s^0 dy \int_s^y u dy = 1 + ((\beta + \sigma)s - \beta)s s' - \sigma \frac{s}{1-s}. \quad (24)$$

Подстановка (23) в (24) дает дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} & 2s((1+6\beta)s') - 6(\sigma-2) + s^3((2+36\beta+26\sigma)s' - \\ & - 2(5\beta+2\sigma)(s')^2 + \beta s'') + s^4(-12(\beta+\sigma)s' + (11\beta+8\sigma)(s')^2 - \\ & - (3\beta+\sigma)s'') + s^5((3\beta+2\sigma)s'' - 4(\beta+\sigma)(s')^2) = \\ & = 12 + s^2((4+36\beta+15\sigma)s' - 12(\sigma-1) - 3\beta(s')^2) + (\beta+\sigma)s^6 s''. \end{aligned} \quad (25)$$

**Результаты расчетов и их обсуждение.** Численное решение уравнения (25) не вызывает затруднений. На рис. 3, а приведен график фронта плавления  $R(t) = 1 - s(t)$  при  $\beta = 10$  и  $\sigma = 1$ . Для сравнения здесь представлена кривая фронта плавления в классической задаче Стефана для сферической частицы (без учета закона Гиббса–Томсона). При сохранении общих закономерностей для межфазной границы  $R(t)$ , что выражается в ускоренном перемещении фронта  $R(t)$  на начальной и заключительной стадиях, имеет место более высокая скорость плавления наночастицы за счет эффекта Гиббса–Томсона. В итоге общее время плавления наночастицы сокращается примерно на 25%.

График для скорости перемещения фронта расплава  $R'(t)$  имеет характерные особенности. Примерно первую треть всего периода плавления скорости  $R'(t)$  для случаев учета и не учета закона Гиббса–Томсона практически совпадают. Для основного периода плавления отмечаем приближенное постоянство во времени скорости  $R'(t)$ . Влияние энергетического обобщенного параметра  $\sigma$  на ход процесса плавления наночастицы отражает рис. 3, б. С



увеличением  $\sigma$  процесс плавления наночастицы протекает более интенсивно и с существенно более высокой скоростью. Осуществив обратный переход к  $T(r, t)$ , запишем

$$T = \frac{u - \sigma}{r} + \sigma. \quad (26)$$

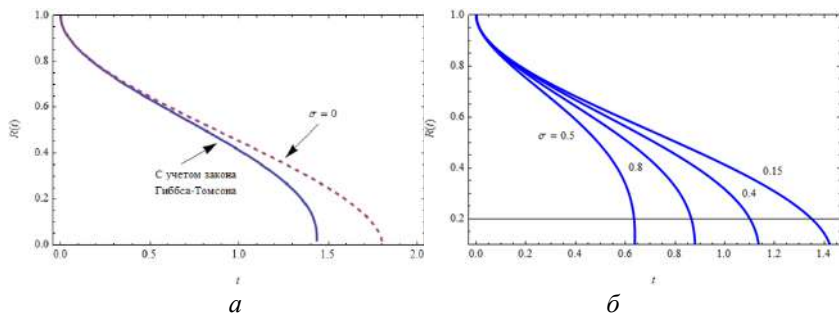


Рис. 3. Изменение во времени фронта плавления в наночастице при  $\beta = 10$ ,  $\sigma = 0.15$  (сплошная линия) и  $\sigma = 0$  (штриховая линия) (а) и влияние энергетического параметра  $\sigma$  на зависимость  $S(t)$  (б)

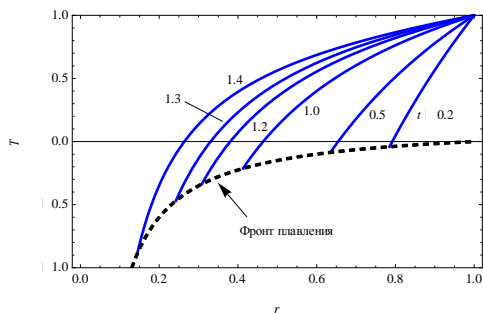


Рис. 4. Температурные профили в расплаве наночастицы в зависимости от времени при  $\sigma = 0.15$  и  $\beta = 10$

На рис. 4 приведены рассчитанные на основе формулы (26) графики для безразмерного температурного профиля в расплаве наночастицы в различные моменты времени. Здесь же представлена кривая (пунктирная линия), которая описывает изменение вдоль радиуса сферической наноразмерной частицы температуры плавления  $T_m(r = R)$ .

**Заключение.** Решена задача о плавлении сферических наноразмерных частиц с учетом формулы Гиббса–Томсона при граничном условии Дирихле с поддержанием постоянной температуры поверхности. Для скорости перемещения межфазной границы в сферических наночастицах можно условно выделить следующие стадии процесса плавления: 1 – с очень высокими скоростями плавления (начальная и конечная стадии), 2 – с относительно низкой, примерно постоянной, скоростью плавления (промежуточная стадия процесса). Установлено, что учет эффекта Гиббса–Томсона в наночастицах дает существенное приращение для скорости перемещения межфазовой границы. По сравнению с микрочастицами, для которых эффект снижения температуры плавления с уменьшением радиуса частицы отсутствует, время плавления наночастиц сокращается на 25–30%.

## Литература

1. Alexiades V. Mathematical Modelling of Melting and Freezing Processes / V. Alexiades, A. D. Solomon. – Washington, 1993.
2. Gupta S. C. The Classical Stefan Problem: Basic Concepts, Modelling and Analysis / S. C. Gupta. – Amsterdam: Elsevier, 2003.
3. Hill J. M. One-Dimensional Stefan Problems: An Introduction / J. M. Hill. – London: Chapman & Hall, 1989.

4. Chadam J. M. Free Boundary Problems Involving Solids, Pitman Research Notes in Mathematics Series 281 / J. M. Chadam, H. Rasmussen. – Longman, Essex, 1993.
5. Cannon J. R. The One-dimensional Heat Equation / J. R. Cannon: Addison Wesley, Menlo Park, 1984.
6. Кот В. А. Интегральный метод граничных характеристик в решении задачи Стефана: условие Дирихле / В. А. Кот // ИФЖ. – 2016. – Т. 89, № 5. – С. 1301–1327.
7. Kot V. A. High-accurate polynomial solutions of the classical Stefan problem / V. A. Kot // Journal of Physics: Conf. Series, 899. – 2017. – Vol. 052010. – P. 1–6.
8. Luo W. Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles / W. Luo, W. Hu, S. Xiao // J. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 112. – P. 2359–2369.
9. Lai S. L. Size dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements / S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen // Phys. Rev. Lett. – 1996. – No. 77. – P. 99–102.
10. Guisbiers G. Effects of shape on the phase stability of nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, G. Clement // J. Comput. Theor. Nanosci. – 2007. – No. 4. – P. 309–315.
11. McGaughey A. J. H. Phonon transport in molecular dynamics simulations: formulation and thermal conductivity prediction / A. J. H. McGaughey, M. Kaviani // Advances in Heat Transfer. – 2006. – Vol. 39. – P. 169–255.
12. Luckhaus S. Solutions for the two-phase Stefan problem with the Gibbs-Thomson law for the melting temperature / S. Luckhaus // Euro. J. Appl. Math. – 1990. – No. 1. – P. 101–111.
13. Ercolessi F. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects / F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti // Phys. Rev. Lett. – 1991. – No. 66. – P. 911–914.

14. Buffat P. Size effect on the melting temperature of gold particles / P. Buffat, J. P. Borel // *Phys. Rev. A.* – 1976. – No. 13. – P. 2287–2298.
15. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения / С. Оно, С. Кондо // М.: ИЛ, 1963. – С. 42–45.
16. Wu B. Nanoparticle melting as a Stefan moving boundary problem / B. Wu, P. Tillman, S. W. McCue, J. M. Hill // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – No. 9. – P. 885–888.
17. Font F. Spherically symmetric nanoparticle melting with a variable phase change temperature / F. Font, T. G. Myers // *J. Nanoparticle Research.* – 2013. – No. 15(12). – P. 1–13.
18. McCue S. W. Micro/nanoparticle melting with spherical symmetry and surface tension / S. W. McCue, B. Wu, J. M. Hill // *J. Appl. Math.* – 2009. – N 74. – P. 439–457.
19. Wu B. Single phase limit for melting nanoparticles / B. Wu, S. W. McCue, P. Tillman, J. M. Hill // *Appl. Math. Model.* – 2009. – No. 33. – P. 2349–2367.
20. Wu T. Thermal effect of surface tension on the inward solidification of spheres / T. Wu, H. C. Liaw, Y. Z. Chen // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2002. – No. 45. – P. 2055–2065.

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ СТЕФАНА О ПЛАВЛЕНИИ СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЧАСТИЦЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕПЛОвого ПОТОКА

В. А. Кот

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

В настоящей работе рассмотрен процесс плавления сферической наночастицы под воздействием теплового потока. Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления и ее размером. Для системы «твердое сферическое ядро с жидкой оболочкой» (рис. 1), запишем формулу Гиббса, описывающую зависимость температуры плавления частицы  $T_m(R)$  от ее радиуса [1–3]:

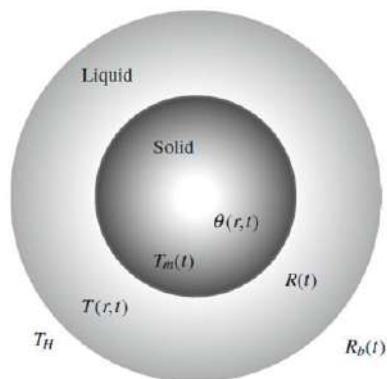


Рис. 1. Расчетная схема плавления сферической наночастицы

$$\frac{T_m(R) - T_m^{(\infty)}}{T_m^{(\infty)}} = - \left( \frac{V}{L} \right) \left( \frac{2\gamma}{R} \right), \quad (1)$$

где  $L$  – теплота плавления массивного твердого тела,  $V$  – удельный объем вещества (величина, обратная плотности). Отсюда следует формула Гиббса–Томсона

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left( 1 - \frac{V}{L} \frac{2\gamma}{R} \right) = T_m^{(\infty)} \left( 1 - \frac{\omega}{R} \right), \quad (2)$$

где  $\omega = 2\gamma / (\rho L)$ . При  $\omega = 0$  приходим к классической задаче Стефана, когда  $T_m = \text{const}$ .

**Математическая постановка задачи.** Сформулируем задачу Стефана для наночастицы под действием внешнего теплового потока, который может изменяться во времени. Дифференциальные уравнения для данной задачи с частицей радиусом  $R_0$  имеют вид [3–8]:

$$c_l \rho_l \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_l \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad R(t) < r < R_0, \quad (3)$$

$$c_s \rho_s \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \lambda_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R(t), \quad (4)$$

где  $T$  и  $\Theta$  – температура в жидкой и твердой фазах.

Запишем граничные условия:

$$T(R, t) = \Theta(R, t) = T_m, \quad \frac{\partial \Theta(0, t)}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

$$\lambda \frac{\partial T(R_0, t)}{\partial r} = Q_H(t), \quad (6)$$

с условием Стефана

$$\rho \left[ (c_l - c_s)(T_m - T_m^*) + L \right] \frac{dR}{dt} = \lambda_s \left. \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right|_{r=R} - \lambda_l \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R}, \quad (7)$$

где  $R(0) = R_0$  и  $T_m$  определяется согласно соотношению (2).

Введем безразмерные переменные

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \frac{T - T_m^*(1 - \omega / R_0)}{\Delta T}, & \bar{\Theta} &= \frac{\Theta - T_m^*(1 - \omega / R_0)}{\Delta T}, \\ \Delta T &= T_H - T_m^* \left( 1 - \frac{\omega}{R_0} \right), & \bar{r} &= \frac{r}{R_0}, & R &= \frac{\bar{R}}{R_0}, \\ \bar{t} &= \frac{\lambda_l}{\rho_l c_l R_0^2} t, & q(t) &= \frac{R_0}{\lambda \Delta T} Q_H(t). \end{aligned} \quad (8)$$

Произведя последовательные преобразования вида

$$\begin{aligned} u^* &= (T - \sigma) \rightarrow v = (r u^*) \rightarrow \\ \rightarrow u &= (v + \sigma) \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y = 1 - r \\ s(t) = 1 - R(t) \end{array} \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

приходим к следующей задаче:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad 0 < y < s(t), \quad (10)$$

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial r} + u(0, t) = \sigma - q(t), \quad u(s, t) = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = ((\beta + \sigma)s(t) - \beta) \frac{ds}{dt} + \frac{\sigma}{1 - s(t)}, \quad y = s(t). \quad (12)$$

**Полиномиальное решение задачи.** Сформулированную задачу о плавлении сферической наноразмерной частицы под действием внешнего теплового потока решим интегральным методом граничных характеристик [9–13]. Опишем температурный профиль в расплаве внешней оболочки частицы полиномом второй степени, который автоматически удовлетворяет граничному условию  $u(s) = 0$ .

$$u = a_1 \left(1 - \frac{y}{s(t)}\right) + a_2 \left(1 - \frac{y}{s(t)}\right)^2. \quad (13)$$

Учитывая граничное условие (12), находим

$$a_1 = (\beta - (\beta + \sigma)s) s s' - \sigma \frac{s}{1 - s}. \quad (14)$$

Граничное условие (11) дает уравнение

$$\left(1 - \frac{1}{s}\right) a_1 + \left(1 - \frac{2}{s}\right) a_2 = \sigma - q(t), \quad (15)$$

из которого, с учетом (14), находим

$$a_2 = \frac{s}{2 - s} (q(t) - (1 - s)(\beta - (\beta + \sigma)s) s'). \quad (16)$$

Проинтегрируем дифференциальное уравнение (19) по области  $y \in [0, s(t)]$ . С учетом теоремы Лейбница получаем



$$\frac{d}{dt} \int_0^s u dy = \frac{\partial u(s,t)}{\partial y} - \frac{\partial u(0,t)}{\partial y}, \quad (17)$$

откуда следует

$$\frac{\partial u(0,t)}{\partial y} = -\frac{d}{dt} \int_0^s u dy + \frac{\partial u(s,t)}{\partial y}. \quad (18)$$

Умножив уравнение (10) на  $y$  и далее его проинтегрируем по той же области:

$$\frac{d}{dt} \int_0^s u y dy = s \frac{\partial u(s,t)}{\partial y} + u(0,t), \quad (19)$$

откуда следует

$$u(0,t) = \frac{d}{dt} \int_0^s u y dy - s \frac{\partial u(s,t)}{\partial y}. \quad (20)$$

Подстановка (18) и (20) в граничное условие (10) приводит к следующему соотношению:

$$\frac{d}{dt} \int_0^s u y dy - s \frac{\partial u(s,t)}{\partial y} - \frac{d}{dt} \int_0^s u dy + \frac{\partial u(s,t)}{\partial y} = \sigma - q(t), \quad (21)$$

которое после упрощения принимает вид:

$$\frac{d}{dt} \int_0^s u(1-y) dy = (1-s) \frac{\partial u(s,t)}{\partial y} + q(t) - \sigma. \quad (22)$$

Воспользовавшись граничным условием (11), вместо (21) запишем граничное соотношение

$$\frac{d}{dt} \int_0^s u(1-y) dy = q(t) + (1-s)((\beta + \sigma)s - \beta)s'. \quad (23)$$

Теперь проинтегрируем (23), учитывая условие  $s(0) = 0$ :

$$\int_0^s u(1-y) dy - s \left[ \left( \beta + \frac{\sigma}{2} \right) s - (\beta + \sigma) \frac{s^2}{3} - \beta \right] = Q_1(t). \quad (24)$$

Подстановка полинома (15) в (24) дает уравнение

$$\begin{aligned} & 12\beta(1-s) - 2s(3\sigma - 2(\beta + \sigma)s) + \\ & + (6 - 2s)a_1 + (4 - s)a_2 = 12s^{-1}Q_1(t). \end{aligned} \quad (25)$$

С учетом найденных выше коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$ , определяемых соответственно выражениями (14) и (16), уравнение (25) переходит в следующее

$$\begin{aligned} & (\beta + \sigma)s^5s' - 4s(15\beta + 6\sigma - q(t) - 2\beta s') + \\ & + s^4[4(\beta + \sigma) - (7\beta + 6\sigma)s'] + \\ & + s[56\beta + 36\sigma - 5q(t) - (21\beta + 8\sigma)s'] - \\ & - s^2[4(6\beta + 5\sigma) - q(t) - (19\beta + 13\sigma)s'] = \\ & = 12s^{-1}(2 - 3s + s^2)Q_1(t) - 24\beta. \end{aligned} \quad (26)$$

Численное решение (26) не вызывает затруднений. На рис. 2, а представлен график положения фронта плавления

$R(t) = 1 - s(t)$  при  $\beta = 1$  ( $Ste = 1$ ) и разных значениях энергетического параметра  $\sigma$ . Для сравнения приведена кривая фронта плавления для классической задачи без учета закона Гиббса–Томсона. Как видим, при сохранении общих закономерностей для временного закона  $R(t)$ , что выражается в ускоренном перемещении фронта  $R(t)$  на начальной и заключительной стадиях, обращает внимание более высокая скорость плавления наночастицы с учетом проявления закона Гиббса–Томсона. В итоге время плавления наночастицы заметно сокращается.

Осуществив обратный переход к  $T(r, t)$ , запишем выражение для температурной функции

$$T = \frac{u - \sigma}{r} + \sigma. \quad (27)$$

На рис. 2, б приведены температурные профили в расплаве оболочки, рассчитанные на основе (27). Здесь же приведена кривая, отражающая изменение вдоль радиальной координаты наночастицы температуры плавления  $T_m(r = R)$ .

Теперь рассмотрим воздействие на наночастицу переменного во времени теплового потока согласно закону  $Q(t) = 1/2 + 1/2 \sin(2\pi t)$ . Из представленных графиков (рис. 3, 4) видно, что с увеличением параметра  $\sigma$  все более сильно проявляется данный эффект. Это находит свое отражение во все большем отхождении друг от друга кривых  $S(t)$  для каждого из значений энергетического параметра  $\sigma$ . В свою очередь, это приводит к существенному снижению времени плавления наночастицы.

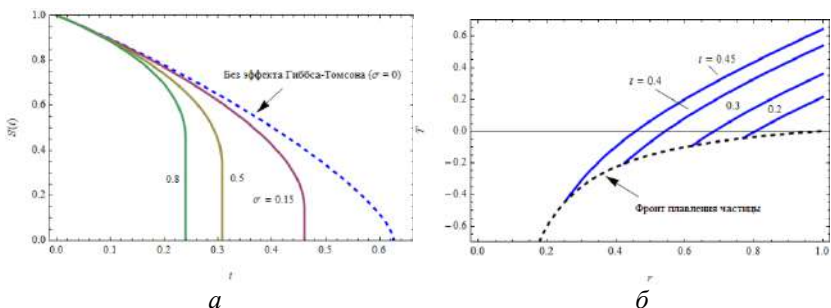


Рис. 2. Фронт плавления сферической наночастицы с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховая линия) эффекта Гиббса–Томсона при  $Ste = 0.1$ ,  $\sigma = 0.15$  (а) и температурные профили в расплаве наночастицы при  $\sigma = 0.15$ ,  $Ste = 0.1$

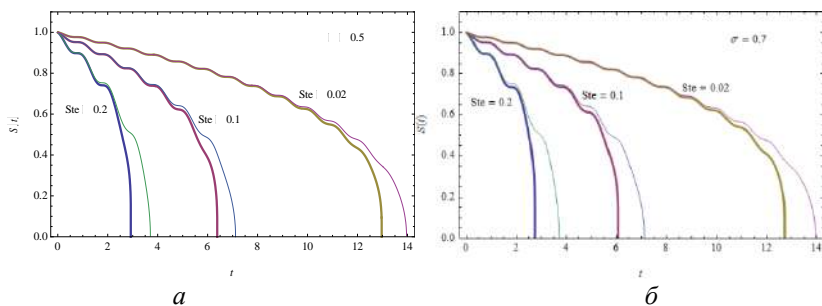


Рис. 3. Межфазный фронт  $S(t)$  в сферической наночастице при  $Q(t) = 1/2 + 1/2 \sin(2\pi t)$  с учетом (жирные кривые) и без учета (тонкие кривые) эффекта Гиббса–Томсона:  $\sigma = 0.5$  (а) и  $\sigma = 0.7$  (б)

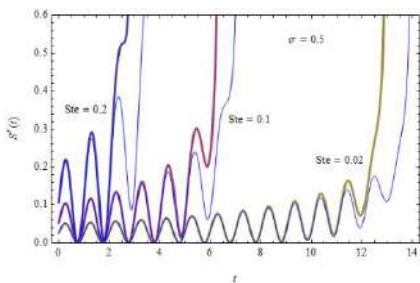


Рис. 4. Скорость перемещения межфазной границы  $S'(t)$  при плавлении наночастицы при  $Q(t) = 1/2 + 1/2 \sin(2\pi t)$  и  $\sigma = 0.5$  (жирные кривые) в сравнении с наночастицей без эффекта Гиббса–Томсона (тонкие синие кривые)

**Заключение.** В большинстве случаев для учета малости радиуса наночастиц вполне достаточна формула Гиббса–Томсона. Рассмотрены и решены задачи о плавлении сферических наночастиц под действием постоянного и переменного во времени (периодически-гармонического) теплового потока с учетом формулы Гиббса–Томсона, согласно которой температура плавления с уменьшением радиуса частицы существенно падает. Построена модель плавления наноразмерных частиц с учетом эффекта Гиббса–Томсона при граничном условии Неймана. Данный эффект приводит к существенному росту скорости перемещения межфазной границы. С увеличением энергетического параметра  $\sigma$  этот эффект все более сильно проявляется, что приводит к существенному уменьшению времени плавления наночастицы. Установлен факт опережения плавления частицы в случае проявления действия эффекта Гиббса–Томсона.

## Литература

1. Wu B. Nanoparticle melting as a Stefan moving boundary problem / B. Wu., P. Tillman, S. W. McCue, J. M. Hill // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – No. 9. – P. 885–888.
2. Font F. Spherically symmetric nanoparticle melting with a variable phase change temperature / F. Font, T. G. Myers // *J. Nanoparticle Research.* – 2013. – No. 15(12). – P. 1–13.
3. McCue S. W. Micro/nanoparticle melting with spherical symmetry and surface tension / S. W. McCue, B. Wu, J. M. Hill // *J. Appl. Math.* – 2009. – N 74. – P. 439–457.
4. Wu B. Single phase limit for melting nanoparticles / B. Wu, S. W. McCue, P. Tillman, J. M. Hill // *Appl. Math. Model.* – 2009. – No. 33. – P. 2349–2367.

5. Font F. Mathematical model for nanoparticle melting with density change / F. Font, T. G. Myers, S. L. Mitchell // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2014. – P. 1–11.
6. Font F. A mathematical model for the melting of spherical nanoparticles / F. Font, T. G. Myers, M. MacDevette // *In Progress in Industrial Mathematics // ECMI*. – 2012. – P. 301–308.
7. McCue S. W. Micro/nanoparticle melting with spherical symmetry and surface tension / S. W. McCue, B. Wu, J. Hill // *J. Appl. Math.* – 2009. – No. 74. – P. 439–457.
8. Ribera H. A mathematical model for nanoparticle melting with size-dependent latent heat and melt temperature / H. Ribera, T. G. Myers // *Microfluid, Nanofluid*, 2016. – Doi 10.1007/s10404-1810-6.
9. Кот В. А. Граничные характеристики для обобщенного уравнения теплопроводности и их эквивалентные представления / В. А. Кот // *ИФЖ*. – 2016. – Т. 89. – № 4. – С. 983–1006.
10. Kot V. A. Integral Method of Boundary Characteristics: The Dirichlet Condition. Principles / V. A. Kot // *Heat Transfer Res.* – 2016. – Vol. 47. – No. 10. – P. 927–944.
11. Kot V. A. Integral Method of Boundary Characteristics: The Dirichlet Condition. Principles / V. A. Kot // *Heat Transfer Res.* – 2016. – Vol. 47. – No. 10. – P. 927–944.
12. Кот В. А. Интегральный метод граничных характеристик в решении задачи Стефана: условие Дирихле / В. А. Кот // *ИФЖ* – 2016. – Т. 89. – № 5. – С. 1301–1327.
13. Kot V. A. High-accuracy polynomial solutions of the classical Stefan problem / V. A. Kot // *Journal of Physics: Conf. Series*, 899. – 2017. – Vol. 052010. – P. 1–6.

## **МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ИЗ ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ФОСФОРЕНА**

**А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Двумерные полупроводниковые дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ) являются перспективными материалами для создания нового класса приборов и структур. Возможность создания гетероструктур с контролируемым числом атомных слоев требует всестороннего изучения изменения свойств составляющих материалов в зависимости от толщины слоев, их взаимного расположения и наличия примесей. Вопросы о том, как взаимодействие между слоями влияет на свойства материала, представляют обширное поле для исследований [1].

Хотя в объеме двумерные ДТМ являются, как правило, непрямозонными полупроводниками, их отдельные слои характеризуются прямым переходом. Было обнаружено, что путем чередования отдельных определенным образом ориентированных слоев  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  можно сформировать двойные слои с прямым переходом в диапазоне от 0,79 до 1,16 эВ [2]. Легирование ДТМ различными примесями может приводить к появлению магнитного момента, в частности, сильный магнетизм был обнаружен в структуре однослойного  $\text{MoS}_2$ , легированного атомами Cu [3]. Таким образом, существует необходимость как в экспериментальных, так и в теоретических исследованиях взаимодействий между слоями ДТМ, легированными

элементами, которые могут привести к появлению в системе магнитного момента, что даст возможность использовать такие материалы в спинтронике.

В последние несколько лет возник интерес к такому материалу, как фосфорен (Ph), который представляет собой двумерные слои черного фосфора. К настоящему времени уже появились сведения о магнитных свойствах фосфорена, легированного 3d элементами [4, 5]. Однако исследования легированных гетероструктур из слоев халькогенидов и фосфорена пока отсутствуют.

В данной работе моделирование электронных и магнитных свойств легированных гетероструктур из двумерных кристаллов дисульфида молибдена и фосфорена проводили с помощью метода псевдопотенциала с базисом на плоских волнах (программный код VASP [6]). Рассматривались варианты замещения одного из атомов молибдена атомами переходных металлов (Cr, Fe, Mn), одного из атомов серы в слое  $\text{MoS}_2$  – атомами C, N, P, а также одного из атомов фосфора в слое фосфорена – атомами C, N, S. Подобная методика моделирования была опробована на гетероструктурах из ДТМ и показала хорошее согласие с имеющимися данными [7].

Сначала был проведен расчет магнитных свойств отдельных слоев фосфорена и дисульфида молибдена, затем была разработана модель гетероструктуры Ph/ $\text{MoS}_2$  (рис. 1). Она представляет собой слой  $\text{MoS}_2$ , расположенный над слоем фосфорена. Оптимизированное расстояние между слоями составило порядка  $3,52 \text{ \AA}$ .

Зонная диаграмма гетероструктуры Ph/ $\text{MoS}_2$  показана на рис. 2. Очевидно, что исследуемая система является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $0,5 \text{ эВ}$ . В результате моделирования электронных и спиновых свойств было установлено, что слои как фосфорена, так и дисульфида молибдена являются



немагнитными материалами; в системе Ph/MoS<sub>2</sub> также наблюдается отсутствие магнитного порядка. Таким образом, без введения примесей или дефектов структура является немагнитным полупроводником.

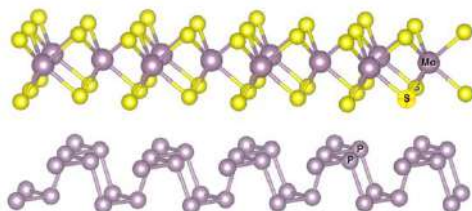


Рис. 1. Модель гетероструктуры Ph/MoS<sub>2</sub>: символы S, P, Mo обозначают атомы, которые замещались в процессе исследования

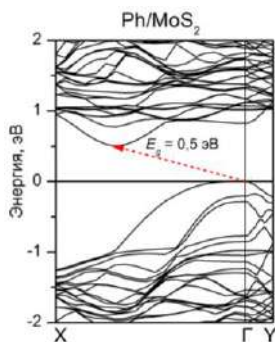


Рис. 2. Зонная диаграмма гетероструктуры Ph/MoS<sub>2</sub>

Спин-поляризованные расчеты легированных гетероструктур позволили установить, что наличие магнитного момента наблюдалось лишь в случаях замещения в слое MoS<sub>2</sub> атомов серы атомами углерода, либо атомов молибдена атомами марганца. Магнитный момент составил при этом 0,8–0,9  $\mu_B$  в случае замещения углеродом и 1,0  $\mu_B$  в случае замещения марганцем. Все остальные из рассмотренных примесей не приводят к появлению магнитного

упорядочения в легированных гетероструктурах из двумерных кристаллов дисульфида молибдена и фосфорена.

Спектры плотностей электронных состояний (ПЭС) гетероструктуры Ph/MoS<sub>2</sub> с разными вариантами легирования как слоя MoS<sub>2</sub>, так и слоя фосфорена представлены на рис. 3–5.

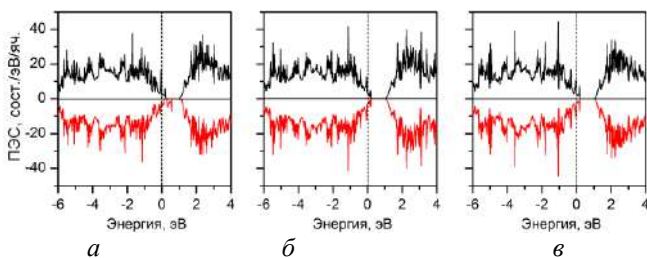


Рис. 3. ПЭС гетероструктуры Ph/MoS<sub>2</sub> с замещением в слое MoS<sub>2</sub> атома S атомами C (а), N (б) и P (в)

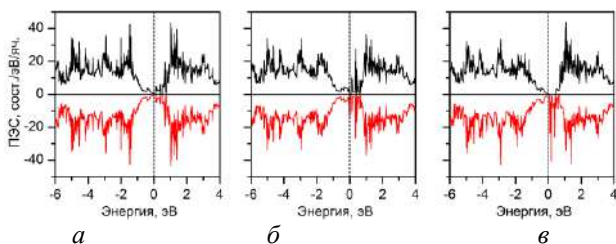


Рис. 4. ПЭС гетероструктуры Ph/MoS<sub>2</sub> с замещением в слое MoS<sub>2</sub> атома Mo атомами Cr (а), Fe (б) и Mn (в)

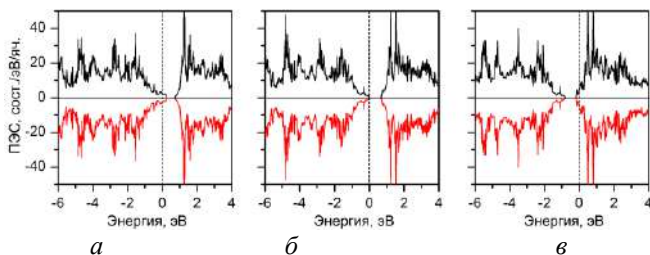


Рис. 5. ПЭС гетероструктуры Ph/MoS<sub>2</sub> с замещением в слое фосфорена атома P атомами C (а), N (б) и S (в)

Анализ представленных спектров позволяет установить следующее: 1) при замещении в слое  $\text{MoS}_2$  атома S атомами S, N или P уровень Ферми пересекает валентную зону; 2) при замещении в слое  $\text{MoS}_2$  атома Mo атомами Cr или Fe соединение становится металлом, а в случае замещения атомом Mn – полуметаллом, при этом ширина запрещенной зоны составляет порядка 0,4 эВ в одном спиновом канале и отсутствует в другом; 3) замещение в слое фосфорена атома P атомами N сохраняет полупроводниковый характер соединения, в то время как в случае замещение атома P атомами S или S уровень Ферми пересекает либо валентную зону, либо зону проводимости.

Анализ парциальных ПЭС показал, что основной вклад в состояния вблизи уровня Ферми вносят *d*-электроны атомов Mo, а также *p*-электроны атомов P и S. В случае легирования атомами переходных металлов (например, Mn) добавляется вклад *d*-электронов замещающих атомов. При этом вклад *p*-электронов атомов P из слоя фосфорена в «спин-вверх» и «спин-вниз» каналах оказывается практически одинаков, т. е. слой фосфорена в формировании магнитного упорядочения не участвует.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана модель гетероструктуры из дисульфида молибдена и фосфорена и показаны способы получения магнитного упорядочения в ней путем легирования ее различными элементами, что свидетельствует о возможности использования таких гетероструктур для создания новых спинтронных приборов.

## Литература

1. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102, 10451 (2005).

2. Terrones H., López-Urías F., Terrones M. Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides / *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1549–1–7.
3. Yunab W. S., Lee J. D. Unexpected strong magnetism of Cu doped single-layer MoS<sub>2</sub> and its origin / *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 8990–8996.
4. High efficiency spin filtering in magnetic phosphorene / P. Kumari, S. Majumder, S. Rani [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P. 5893–5901.
5. Srivastava P., Hembram K. P. S. S., Mizuseki H., Lee K.-R., Han S. S., Kim S. Tuning the electronic and magnetic properties of phosphorene by vacancies and adatoms / *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 6530–6538.
6. 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, № 16. – P. 11169–11186.
7. 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 / *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 54. – P. 73–79.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР «СЕРЕБРО–ПЕРОВСКИТЫ–ПОЛИМЕР»

**В. В. Крюков, А. А. Романенко,  
О. С. Кулакович, С. В. Гапоненко**

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

Полностью неорганические металл-галогенидные перовскиты широко исследуются последние годы как потенциальные активные элементы светодиодов. Интерес связан с высокоэффективными люминесцентными характеристиками нанокристаллов перовскитов, относительной простотой и низкой стоимостью синтеза. Получение перовскитных нанокристаллов (НК) с высоким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ) требует наличия исходных реагентов высокой степени чистоты, а также наличия инертной атмосферы. Повысить интенсивность ФЛ можно с помощью плазмонных наночастиц (НЧ) [1], однако в случае перовскитов данные зачастую противоречивы [2]. В данной работе исследовалось влияние серебряных НЧ на фотостабильность и люминесцентные свойства НК перовскита  $\text{CsPbBr}_3$  в составе полимерной плёнки.

**Материалы и методы.** Синтез НК перовскитов  $\text{CsPbBr}_3$  проводили методом горячей инъекции [3]. Раствор  $\text{PbBr}_2$ , олеиламина и олеиновой кислоты в 1-октадеcene нагревали до  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Далее к нему впрыскивали раствор олеата цезия в 1-октадеcene и полученную смесь охлаждали до комнатной температуры на ледяной бане. Для выделения НК из смеси и отмывки их от оставшихся

реагентов к раствору добавляли 1:1 по объёму ацетонитрил. После центрифугирования полученный осадок редиспергировали в толуоле. Затем раствор перовскитов в толуоле ещё раз центрифугировали и собирали надосадочный насыщенный раствор.

Серебряные НЧ первого типа ( $\text{Ag@cit}$ ) были получены методом цитратного восстановления, после чего осаждены на поверхность стекла, покрытого полиэлектролитом [4]. Наночастицы серебра второго типа ( $\text{Ag@PVP}$ ) были синтезированы методом боргидридного восстановления в хлороформе и стабилизированы оболочкой поливинилпирролидона [5]. Раствор наночастиц  $\text{Ag}$  второго типа (50 мкл) наносили на поверхность стекла и высушивали при 60 °С. Следующий слой на каждой серебряной подложке был сформирован НК  $\text{CsPbBr}_3$  в матрице коммерческого силиконового компаунда ЭТМ.

Спектры ФЛ и кинетики затухания ФЛ образцов записывались на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA Scientific, США).

**Результаты и обсуждение.** Синтезированные кубические НК перовскита размером грани 4.8 нм в растворе толуола характеризовались максимумом ФЛ на длине волны 509 нм [3]. Спектр экстинкции серебряных НЧ первого типа на подложке характеризовался пиком плазмонного резонанса с максимумом на длине волны 420 нм и перекрывался со спектром ФЛ перовскитов, что потенциально позволяет обеспечить условия плазмонного усиления ФЛ. При измерении спектра ФЛ образца  $\text{Ag@cit/CsPbBr}_3$ +ЭТМ наблюдалось усиление интенсивности ФЛ в 1.4 раза относительно образца сравнения без серебра (рис. 1, *а*). Значимой разницы в спектрах флуоресценции образца  $\text{Ag@PVP/CsPbBr}_3$ +ЭТМ и образца сравнения не наблюдалось (рис. 1, *б*).

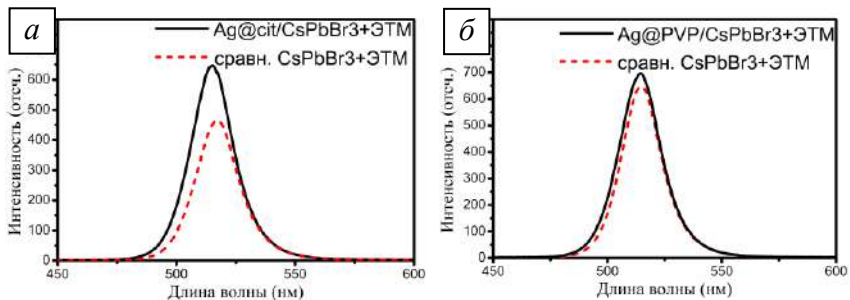


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов  $\text{Ag@cit/CsPbBr}_3+\text{ЭТМ}$  (а) и  $\text{Ag@PVP/CsPbBr}_3+\text{ЭТМ}$  (б) в сравнении со спектрами ФЛ соответствующих контрольных образцов без НЧ серебра,  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм

При этом в образцах с НЧ серебра наблюдалось замедление кинетик затухания ФЛ (рис. 2), что приводило к увеличению среднего времени жизни возбуждённого состояния. Среднее время затухания ФЛ образца  $\text{Ag@cit/CsPbBr}_3+\text{ЭТМ}$  составило 10.1 нс, что больше, чем 8.8 нс у образца сравнения (таблица). Время жизни образца  $\text{g@PVP/CsPbBr}_3+\text{ЭТМ}$  в возбуждённом состоянии составило 15.3 нс (образец сравнения – 10.4 нс).

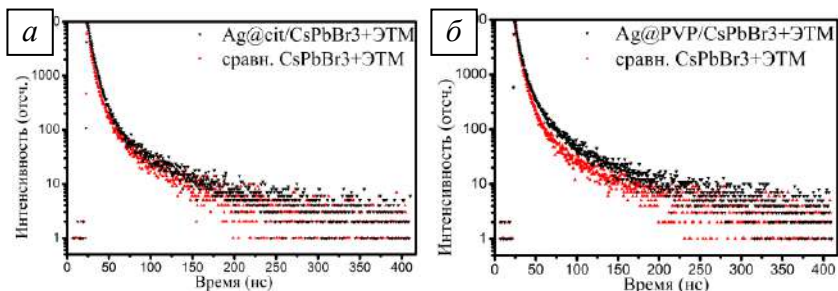


Рис. 2. Кинетики затухания ФЛ образцов  $\text{Ag@cit/CsPbBr}_3+\text{ЭТМ}$  (а) и  $\text{Ag@PVP/CsPbBr}_3$  (б) вместе с образцами сравнения при  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм,  $\lambda_{\text{рег}}$  – в максимуме спектров ФЛ

Компоненты экспоненциальных аппроксимаций  
кинетик затухания ФЛ образцов

Ag@cit/ CsPbBr <sub>3</sub> +ЭТМ		Образец сравнения CsPbBr <sub>3</sub> +ЭТМ		Ag@PVP/ CsPbBr <sub>3</sub> +ЭТМ		Образец сравнения CsPbBr <sub>3</sub> +ЭТМ	
t <sub>i</sub> , нс	Отн. ампл. %	t <sub>i</sub> , нс	Отн. ампл. %	t <sub>i</sub> , нс	Отн. ампл. %	t <sub>i</sub> , нс	Отн. ампл. %
4.0	58.5	2.3	44.3	2.2	34.8	2.3	44.5
10.6	34.0	7.7	45.5	11.1	46.8	8.5	43.3
55.9	7.5	41.8	10.2	50.7	18.4	46.8	12.2
t <sub>ср</sub> , нс	10.1	t <sub>ср</sub> , нс	8.8	t <sub>ср</sub> , нс	15.3	t <sub>ср</sub> , нс	10.4
χ <sup>2</sup>	1.12	χ <sup>2</sup>	1.14	χ <sup>2</sup>	1.36	χ <sup>2</sup>	1.32

При плазмонном усилении ФЛ обычно отмечается сокращение времени жизни ФЛ флуорофора за счёт роста вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, однако у перовскитов CsPbBr<sub>3</sub> может наблюдаться и замедление кинетик затухания ФЛ [1]. Так, при непосредственном нанесении перовскитов на слой серебряных НЧ в образце Ag@cit/CsPbBr<sub>3</sub> (рис. 3) наблюдается более чем двукратное увеличение среднего времени жизни ФЛ.

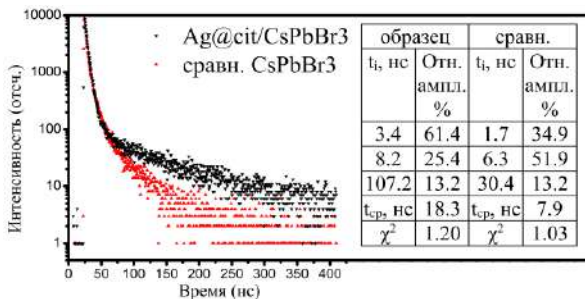


Рис. 3. Кинетики затухания ФЛ Ag@cit/CsPbBr<sub>3</sub> и образца сравнения при  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм,  $\lambda_{\text{рег}}$  – в максимуме спектров ФЛ



При облучении образцов в течение 10 мин ( $400 \text{ нм}$ , плотность мощности на образце  $\sim 15 \text{ мВт/см}^2$ ) было отмечено положительное влияние НЧ серебра на их фотостабильность. ФЛ образцов с серебряными НЧ в отличие от образца сравнения характеризовалась незначительным увеличением интенсивности (фоторазгорание) в первую минуту облучения, а затем выходила на постоянный уровень (рис. 4). Поскольку причины нестабильности флуоресцентного сигнала перовскитов связывают с процессами миграции галогенид-ионов [6], то можно предположить, что формирование барьерного слоя в месте контакта перовскитов с серебром препятствует дальнейшим фотоиндуцированным процессам перемещения ионов.

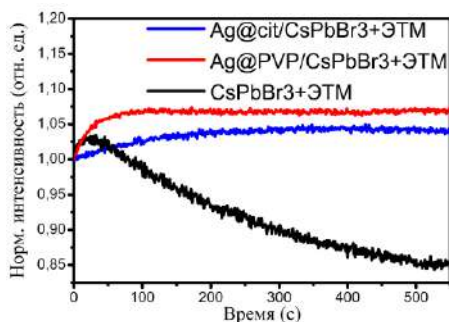


Рис. 4. Изменение интенсивности образцов в процессе экспозиции ( $\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}}$  – в максимуме спектров ФЛ)

В ходе работы установлено улучшение фотостабильности образцов НК перовскитов, находящихся в плёнке ЭТМ, при их контакте с плазмонными НЧ серебра. Также обнаружено отсутствие негативного влияния наночастиц серебра на интегральную интенсивность ФЛ перовскитов в гибридных пленочных структурах «серебро–перовскит–ЭТМ».

Работа выполнена в рамках БРФФИ Ф22ТУРЦ-002.

## Литература

1. Dadi S. Plasmon Enhanced Emission of Perovskite Quantum Dot Films / S. Dadi [et al.] // *MRS Advances*. – 2018. – Vol. 3, № 14. – P. 733–739.
2. Svanstrom S. Degradation mechanism of silver metal deposited on lead halide perovskites / S. Svanstrom [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. – 2020. – Vol. 12, №. 6. – P. 7212–7221.
3. Крюков В. В. Влияние условий постсинтетической обработки нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> на их спектральные характеристики / В. В. Крюков, А. А. Романенко, О. В. Серая // Молодежь в науке – 2022 : тезисы докладов XIX Междунар. научн. конф. «Молодежь в науке»: аграрные, биологические, гуманитарные науки и искусства, медицинские, физико-математические, физико-технические, химия и науки о Земле, Минск, 25–28 октября 2022 г. / НАН Беларуси, Совет молодых ученых; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.] – Минск, 2022. – С. 583–585.
4. Kulakovich O. S. Challenges in surface-enhanced Raman scattering detection of pesticide carbendazim and ways to overcome / O. S. Kulakovich, A. S. Matsukovich, L. L. Trotsiuk // *Journal of Nanophotonics*. – 2022. – Vol. 16, № 4. – С. 046002.
5. Trotsiuk L. Direct synthesis of amphiphilic polyvinylpyrrolidone-capped gold nanoparticles in chloroform / L. Trotsiuk, A. Antanovich, A. Lizunova, O. Kulakovich // *Colloid and Interface Science Communications*. – 2020. – Vol. 37. – P. 100289.
6. DeQuilettes D. W. Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films / D. W. DeQuilettes [et al.] // *Nat Commun*. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 11683.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ОЛОВО–МЕДЬ–УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ**

**И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа, Л. К. Кушнер,  
А. Ю. Бадьков, Г. А. Бразаускас**

Учреждение образования «Белорусский государственный  
университет информатики и радиоэлектроники»,  
г. Минск, kushner@bsuir.by

В работе представлены результаты исследования влияния частиц ультрадисперсного алмаза на процесс формирования функциональных электрохимических покрытий на основе олова из сульфатно-тиомочевинного электролита. Установлены зависимости влияния состава электролита на кинетику, зародышеобразование и рост покрытий, скорость осаждения осадков, их способность к пайке, контактное электросопротивление.

При сборке изделий электронной промышленности широко используются паяемые покрытия сплавами на основе олова. Их качество во многом определяет надежность работы электронных приборов. Переход производства на бессвинцовые технологии ставит задачу разработки новых технологических процессов формирования покрытий для электрических контактов, обладающих стабильностью электрических свойств, высокой способностью к пайке, сохраняющейся длительное время. Кинетические закономерности процесса электроосаждения покрытий на основе олова изучены методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» при линейной

скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Результаты исследований представлены на рис. 1–4 и в таблице.

Электроосаждение покрытий на основе олова подчиняется уравнениям смешанной кинетики [1]. На поляризационных кривых видны два участка предельных токов. Появление первого обусловлено активационной поляризацией, связанной с разрядом ионов, а второго – диффузионным перенапряжением, так как его величина изменяется при перемешивании.

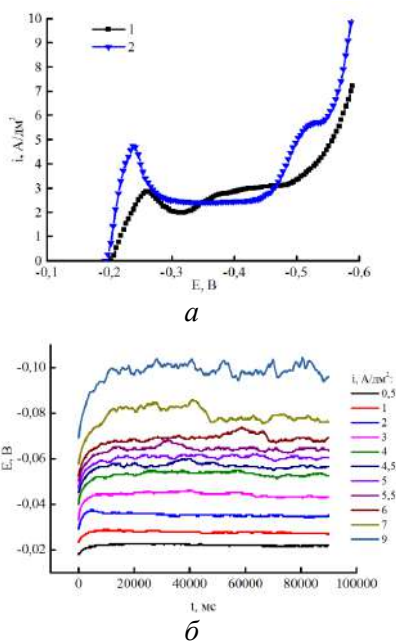


Рис. 1. Кинетические закономерности процесса осаждения покрытий оловом (а, кривая 1) и олово–медь–ультрадисперсный алмаз (а, кривая 2 и б), полученных при перемешивании электролита

В составе электролитов присутствуют ПАВ, которые, адсорбируясь на поверхности катода, способствуют образованию пассивирующей пленки, увеличению поляризации

электрода и возникновению «плато», в течение которого происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному току. Увеличение поляризации электрода в присутствии ПАВ объясняется уменьшением его активной поверхности в результате адсорбции и увеличением истинной плотности тока на свободных областях. В точке максимального потенциала часть электрода покрыта плотной пленкой молекул неонала АФ9-10 и наночастиц УДА (в случае осаждения из электролита-сuspension). Во время электролиза растущие области катода непрерывно меняются. Использование механического перемешивания электролита с помощью магнитной мешалки снимает диффузионные ограничения, уменьшает поляризацию катода и повышает предельный ток осаждения. В результате этого возможно осаждение сплава при больших плотностях тока, но покрытие имеет более крупнокристаллическую структуру в связи с тем, что скорость образования зародышей ниже скорости их роста.

При электроосаждении на постоянном токе с плотностью  $i_{cp} = 1,0 \text{ А/дм}^2$  получен сплав с 0,55 мас.% углерода и 0,95 мас.% меди. Методом EDX-анализа получены карты распределения меди (рис. 2, *a*) и углерода (рис. 2, *б*) по поверхности покрытий сплава олово–медь–ультрадисперсный алмаз и по сколу (рис. 3). Частицы УДА выталкиваются от подложки растущим осадком и равномерно распределены по его поверхности. Медь растет «кучками» и сконцентрирована в приповерхностном слое.

При электроосаждении покрытий на постоянном токе на поверхности подложки возникают отдельные неоднородные по размерам кристаллиты. В процессе дальнейшего электролиза наблюдается линейный рост ранее появившихся кристаллитов и их слияние в более крупные, однородные по размеру образования. После полного заполнения подложки формируются крупные кластеры (рис. 4).

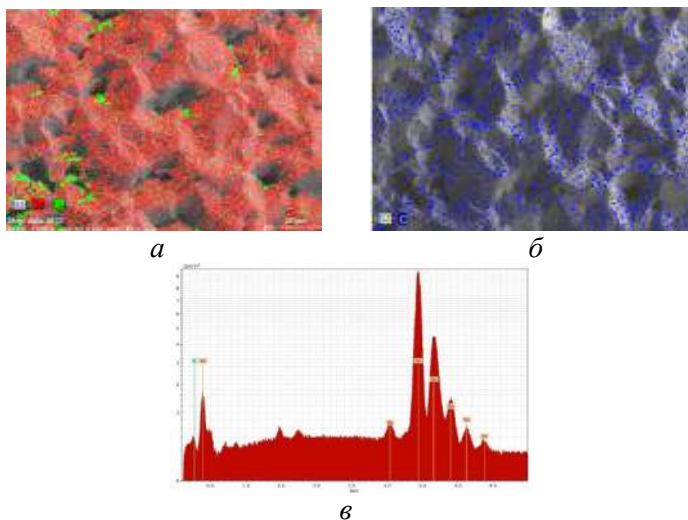


Рис. 2. Карты распределения элементов по поверхности (красным цветом – олово, зеленым – медь, синим – углерод) и состав покрытия сплава олово–медь–ультрадисперсный алмаз по результатам EDX анализа

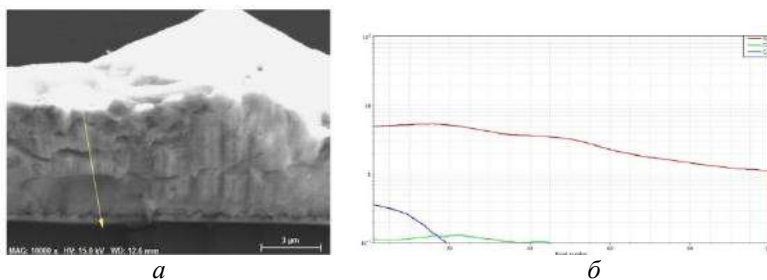


Рис. 3. Распределения элементов сплава по сколу покрытия олово–медь–ультрадисперсный алмаз по результатам EDX-анализа

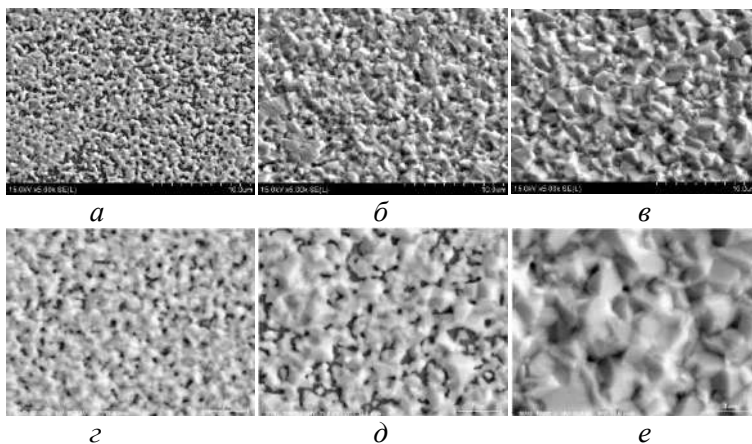


Рис. 4. Стадии роста покрытий оловом ( $a - v$ ) и сплавом олово–медь–ультрадисперсный алмаз ( $z - e$ ). Время осаждения, с:  $a, z - 10$ ;  $b, d - 30$ ;  $v, e - 60$

Сплав олово–медь–углеродные частицы – сплав смешанного типа, представляющий собой сочетание механических смесей и твердых растворов, и он меняет свои физические свойства по смешанному закону. В таблице представлены зависимости выхода по току, скорости осаждения, контактного электросопротивления ( $R_1$  – свежесозажденного,  $R_2$  – после хранения) и коэффициента растекания припоя от плотности тока. С увеличением катодной плотности тока скорость электроосаждения увеличивается и для покрытий оловом и сплавом олово–медь и олово–медь–УДА. Способность к пайке сплава Sn–Cu–УДА лучше, чем у покрытий оловом и сплавом Sn–Cu, которая сохраняется после хранения.

Контактное электросопротивление сплава Sn–Cu–УДА выросло по сравнению с электросопротивлением оловянного покрытия от 1,47–1,87 мОм до 8,46–9,00 мОм, но относительное изменение после месяца хранения для оловянных покрытий 11,98 %, а для сплава 1,47 %.

## Результаты исследования

Покрытие	$i_k$ , / дм <sup>2</sup>	ВТ, %	V, мкм/ мин	R, МОм			$K_p$ , %
				R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\Delta R$	
Sn	1	109,81	0,555	1,47	3,00	1,53	93,27
	2	83,48	0,840	1,67	1,87	0,20	79,06
	3	79,83	1,210	1,87	3,8	1,93	79,47
Sn-Cu-УДА	1	100,00	0,538	8,46	8,73	0,27	93,87
	2	99,70	0,840	8,87	9,00	0,13	85,73
	3	71,40	1,112	9,00	9,20	0,20	61,13

Исследование выполнено в рамках задания 4.01 «Разработка процессов и оборудования для формирования функциональных электрохимических покрытий на основе меди и сплавов олова с улучшенными защитными и эксплуатационными свойствами методами программно-управляемого импульсного электролиза и ультразвукового стимулирования для применения в производстве радиоэлектронной аппаратуры» ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограмма «Гальванотехника», договора № Т22МВ-027 «Исследование процессов зародышеобразования при электроосаждении сплавов олова» Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ).

## Литература

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники; под ред. А. П. Достанко и В. Л. Ланина. – Минск: Бестпринт, 2021. – 270 с.



**ВЛИЯНИЕ ТИПА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ  
СИСТЕМЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ  
ЗОЛОТА НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТА  
И ВЫХОД РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

**О. С. Кулакович**

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

*Получение анизотропных наночастиц золота одновременно с высоким выходом реакции восстановления и морфологическим выходом с управляемыми оптическими характеристиками является актуальной фундаментальной и практической задачей. Использование смешанной восстановительной системы “аскорбиновая кислота–гидрохинон” позволяет обеспечить контроль процесса роста и получить наностержни золота, характеризующиеся большими значениями монодисперсности и меньшим содержанием примеси сферических частиц, чем при использовании индивидуальных восстановителей – аскорбиновой кислоты и гидрохинона. При этом, выход реакции восстановления достигает 48%, что сопоставимо с выходом при восстановлении аскорбиновой кислотой и значительно выше, чем при восстановлении гидрохиноном.*

Наностержни золота (НСЗ) характеризуются уникальными оптическими свойствами – наличием двух полос поглощения в видимой области спектра, обусловленных поперечным и продольным локализованными поверхностными плазмонными резонансами (ЛППР). Продольный ЛППР сильно зависит от соотношения размера сторон наностержней и показателя преломления окружающей среды, поэтому

НСЗ можно использовать в различных сенсорных приложениях, основанных на плазмонном резонансе, в качестве ГКР-активных подложек, для оптического хранения информации и в катализе. В медицине НСЗ перспективны в качестве контрастных агентов для визуализации, реализации фототермического эффекта для уничтожения опухолевых клеток, адресной доставки медицинских препаратов [1].

К недостаткам классической двухстадийной методики синтеза НСЗ [2, 3] можно отнести: низкий выход восстановления Au (III) (10–15%), наличие после синтеза значительного количества наночастиц другой формы (чаще – сферической), чувствительность процесса синтеза к наличию в растворах примесей. Так, наличие вторичных взаимодействий между различными параметрами реакционной смеси усложняет процесс контроля морфологии НСЗ. Поэтому актуальными остаются задачи усовершенствования методик синтеза НСЗ с управляемыми оптическими свойствами.

*Эксперимент.* Идеей, лежащей в основе усовершенствования классической методики синтеза НСЗ, являлось замедление процесса роста НСЗ с целью сделать процесс более кинетически контролируемым и получать НС одновременно с большим морфологическим выходом и выходом реакции восстановления. Для этого нами было предложено использовать смешанный восстановитель «аскорбиновая кислота + гидрохинон» [4] вместо аскорбиновой кислоты (АК), применяемой в классической методике.

К 5 мл 0,1 М бромиды цетилтриметиламмония (ЦТАВ) добавляется 0,0155 М  $\text{HAuCl}_4$ , затем 30 мкл 0,1 М раствора  $\text{NaBH}_4$  в 0,2 М  $\text{NaOH}$ . Раствор перед использованием оставляли при перемешивании 30 мин для разложения остатков  $\text{NaBH}_4$ . К 5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 4,35 мл дистиллированной воды и 460 мкл 0,1 М гидрохинона (ГХ). Затем добавляли 65 мкл 0,01 М  $\text{AgNO}_3$ , перемешивали 5 мин. Далее к

полученному раствору добавляли 325 мкл 0,0155 М раствора  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{pH} = 2.2$ ), раствор оставляли при перемешивании 10–15 мин. Затем добавляли 30 мкл 0,1 М АК и одновременно 12 мкл раствора зародышей. Раствор перемешивали в течение ещё 30 с и оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее 12 ч.

Для сравнения эффективности смешанной восстановительной системы и индивидуальных восстановителей, были также синтезированы НСЗ с близким положением полос ЛППР при использовании однокомпонентных восстановителей АК и ГХ. Для определения выхода реакции восстановления 5 мл коллоидного раствора наностержней золота, дважды промытого переосаждением, центрифугировали, растворяли в 1 мл царской водки и после 100-кратного разбавления определяли концентрацию ионов золота с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Q, Thermo Scientific. Выход реакции определяли как отношение полученной в результате анализа концентрации ионов золота к их концентрации в растворе роста.

*Результаты.* Спектры оптической плотности золей НСЗ золота (рис. 1, *a*) показывают, что значения максимумов продольного ЛППР находятся в диапазоне  $726 \pm 11$  нм. Наиболее информативными, с точки зрения получения данных о морфологии НСЗ, являются следующие характеристики спектров оптической плотности: полуширина пика продольного ЛППР (характеризует полидисперсность полученных НСЗ) и соотношение высот «продольного» (длинноволнового) и «поперечного» (коротковолнового) пиков (качественно характеризует примесь сферических наночастиц согласно данным [5]: чем выше соотношение – тем ниже примесь наносфер, а, значит, выше морфологический выход). Результаты анализа этих характеристик для трех типов восстанови-

тельных систем, а также результаты статистического анализа формы и размера НСЗ из данных электронной микроскопии (рис. 1, *а*) представлены в таблице.

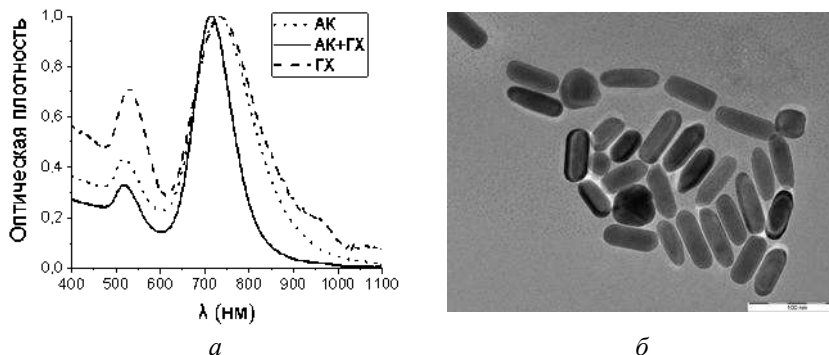


Рис. 1. Нормированные спектры оптической плотности золы наностержней золота, синтезированных при использовании трех видов восстановительных систем (АК, АК+ГХ, ГХ) (*а*); изображение просвечивающей электронной микроскопии НСЗ, синтезированных с применением смешанного восстановителя АК+ГХ (*б*)

Результаты свидетельствуют о более высокой степени монодисперсности по длине и диаметру НСЗ, полученных с применением смешанного восстановителя и меньшем содержании частиц других форм. Выход реакции восстановления золота для трех типов восстановительных систем также показан в таблице. Видно, что использование АК и смешанного восстановителя приводит к примерно одинаковым результатам (45–48%); ГХ – к заметно худшему.

**Выводы.** Смешанный восстановитель АК+ГХ для получения НСЗ показал преимущество с точки зрения монодисперсности продукта реакции, а также меньшего содержания

**Форма, размер и оптические характеристики НСЗ  
при разных типах восстановительных систем**

Характеристики НСЗ	Тип восстановительной системы		
	АК	АК+ГХ	ГХ
L/d	2.5	2.7	2.6
Полуширина полосы продольного ЛППР, нм	143	98	159
Соотношение высот продольного ЛППР к поперечному	5,5	7,0	2,7
Выход реакции восстановления Au (III), %	47	48	34
Длина НСЗ (L), нм (отн. станд. откл., %)	55.7±7.4 (13,3%)	64.3±5.7 (8.9%)	91.0±13.8 (15,2%)
Диаметр НСЗ (d), нм (отн. станд. откл., %)	22.3±2.1 (9,4%)	23.4±1.6 (6,8%)	35.3±4.3 (12,2%)
Сферические и другие нестерженьевидные частицы (%)	до 20	3–13	30–40

примеси сферических частиц, чем использование индивидуальных восстановителей – аскорбиновой кислоты и гидрохинона. Выход реакции восстановления ионов золота выше, чем при использовании индивидуальных восстановителей и достигает 48%.

### **Литература**

1. Дыкман Л. А., Хлебцов Н. Г. Золотые наночастицы в биологии и медицине: достижения последних лет и перспективы // Acta Naturae (русскаяязычная версия). – 2011. – № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zolotyie-anochastitsy->

v-biologii-i-meditsine-dostizheniya-poslednih-let-i-perspektivy –  
Дата обращения: 05.04.2023.

2. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template / N. R. Jana [et al.] // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, N 18. – P. 1389–1393.

3. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method / B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed // *Chem. Mater.* – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 1957–1962.

4. Синтез наностержней золота с применением смешанного восстановителя “гидрохинон–аскорбиновая кислота / О. С. Кулакович, П. Д. Раецкий, О. В. Серая, Л. Л. Троцюк // *Изв. НАН Беларуси. Серия хим. наук* (в печати).

5. Bomm, J. Von Gold Plasmonen und Exzitonen – Synthese, Charakterisierung und Applikationen von Gold Nanopartikeln: diss. Dr. rer. nat. / J. Bomm. – Potsdam, 2012. – P. 151.

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ «ПЛЕНКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КРЕМНИИ»**

**А. А. Курапцова, А. Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Представлены результаты моделирования оптических свойств структуры «пленка одностенных углеродных нанотрубок на кремниевой подложке» при облучении солнечным светом.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают все больший интерес в научных исследованиях благодаря возможности изменения их оптических, электрических и механических свойств. В зависимости от диаметра, длины, типа и ориентации трубок УНТ показали себя перспективными кандидатами для использования в различных областях науки и техники. Среди наиболее многообещающих примеров использования одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) можно отметить прозрачные электроды, интеллектуальные текстильные материалы, ультрачувствительные фотодетекторы, высокоэффективные солнечные элементы, светодиоды и ультрабыстрые лазеры для ближнего и среднего инфракрасного диапазонов. [1, 2, 3].

Эффективность фотодетекторов зависит как от интенсивности падающего излучения, так и от его спектрального состава. При прохождении через атмосферу фотоны поглощаются газами, частицами пыли и аэрозолями. Содержащиеся в атмосфере озон ( $O_3$ ), углекислый газ ( $CO_2$ ) и пары воды ( $H_2O$ ) хорошо поглощают фотоны с энергиями, близкими к энергиям их химических связей. В результате такого погло-

нения, а также в зависимости от атмосферных явлений (наличие водяного пара, облаков или загрязнений), широты места, времени года и дня, 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 [4]. Он представляет собой усредненное значение плотностей мощности излучения для длин волн в ближнем ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Плотность мощности суммарного потока энергии для всего диапазона длин волн спектра приблизительно равна  $970 \text{ Вт/м}^2$ , но на практике для удобства используют значение, равное  $1 \text{ кВт/м}^2$ .

Целью данной работы является моделирование оптических свойств гетероструктуры «пленка ОУНТ толщиной 50 нм на кремниевой подложке толщиной 10 мкм». Моделирование было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics на основании решения уравнений Максвелла для электромагнитных волн. Моделирование проводилось на основании двумерной модели. Длины волн падающего на структуру излучения задавались в диапазоне 300–1400 нм. Для ОУНТ и кремния таблично задавался комплексный показатель преломления, его действительная и мнимая части [5, 6] представлены на рис. 1.

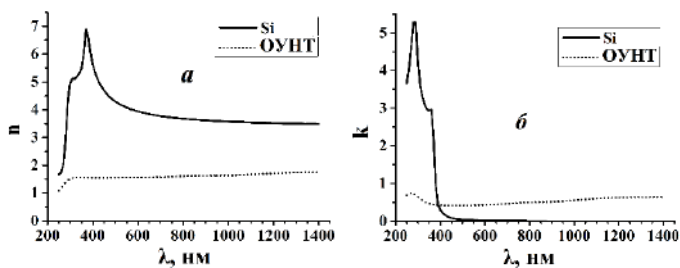


Рис. 1. Комплексный показатель преломления кремния и ОУНТ; действительная (а) и мнимая (б) части



Плотность мощности излучения для каждой длины волны в исследованном диапазоне задавалась согласно спектру AM1.5g [4]. В таблице приведена плотность мощности  $P$  солнечного излучения для каждой длины волны, используемой при моделировании оптических параметров структуры.

Таблица

Плотность мощности излучения

Длина волны, нм	$P$ , Вт/м <sup>2</sup>
300	0,17
350	28,86
400	55,49
450	83,62
500	86,03
550	86,03
600	81,78
650	78,14
700	71,99
750	69,02
800	60,35
850	53,59
900	39,32
950	18,74
1000	41,00
1050	36,47
1100	27,86
1150	10,57
1200	23,77
1250	25,34
1300	20,70
1350	1,17
1400	0,00

В результате моделирования были получены значения коэффициентов пропускания  $T$ , поглощения  $A$  и отражения  $R$ , а также коэффициент поглощения кремниевой подложки  $A(\text{Si})$  (рис. 2) в зависимости от длины волны падающего излучения.

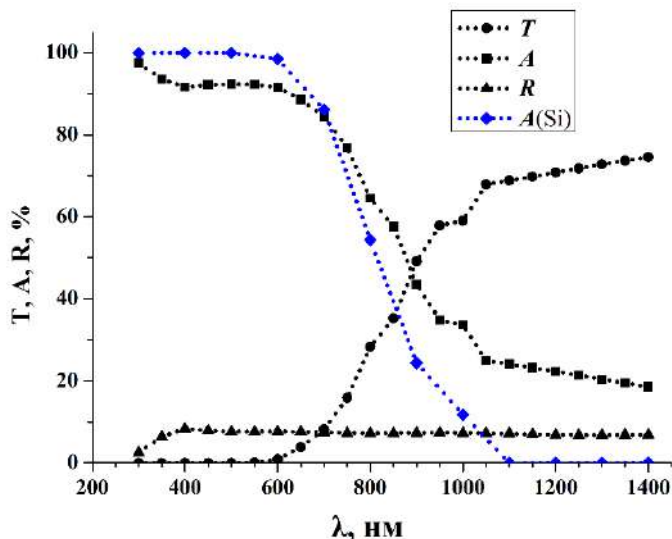


Рис. 2. Коэффициенты пропускания  $T$ , поглощения  $A$ , отражения  $R$  гетероструктуры и коэффициент поглощения кремниевой подложки  $A(\text{Si})$

В результате проведенных расчетов установлено, что коэффициент отражения гетероструктуры  $R$  достигает максимальной величины при длине волны  $\lambda = 400$  нм, равной 8,3%, и монотонно убывает при увеличении длины волны до 6,8%.

Коэффициент поглощения  $A$  гетероструктуры при увеличении длины волны убывает от 97,5% при 300 нм и принимает минимальное значение 18,6% при длине волны 1400 нм. В то же время коэффициент поглощения  $A(\text{Si})$  кремниевой подложки практически равен 100% в диапазоне

длин волн от 300 до 600 нм и падает до нуля при повышении длины волны до 1100 нм.

Таким образом, использование пленки ОУНТ на кремниевой подложке обеспечивает высокий коэффициент поглощения (от 18,5 до 97,5%) солнечного света во всем диапазоне длин волн от 300 до 1400 нм.

На рис. 3 представлена плотность мощности излучения, приходящаяся на каждую из исследованных длин волн, прошедшая через гетероструктуру, поглощенная в структуре и отраженная от структуры.

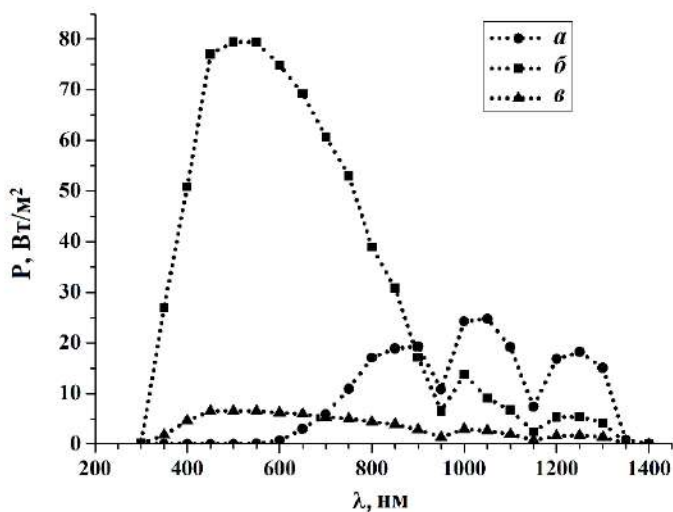


Рис. 3. Зависимости прошедшей ( $a$ ), поглощенной ( $b$ ) и отраженной ( $в$ ) частей плотности мощности от длины волны солнечного света

Таким образом, показано, что через гетероструктуру без потерь проходит 21,3%, поглощается 71,2% и отражается 7,4% всей падающей на структуру мощности солнечного света.

Полученные результаты показывают, что использование пленок ОУНТ на кремнии благодаря низкому коэффициенту отражения и высокому коэффициенту поглощения в широком диапазоне длин волн может обеспечить эффективное функционирование фотоэлектрических устройств, в частности фотодетекторов солнечного излучения.

## Литература

1. Rahman M. M., Younes H., Ni G., Zhang T., Al Ghaferi A. Synthesis and optical characterization of carbon nanotube arrays // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 77. – P. 243–252.

2. Optical Properties of Single-walled Carbon Nanotube / L Zhang. [et al.] // *ournal of Physics: Conference Series*. – 2022. – Vol. 2381.– P. 012083.

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

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

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

6. Ermolaev G. A., Tsapenko A. P., Volkov V. S., Anisimov A. S., Gladush Y. G., Nasibulin A. G. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116. – P. 231103.

## **ПЕРЕСТРОЙКА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНОТОЧЕК И МИКРОФЛЕЙКОВ ГРАФЕНА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ, НАПРАВЛЕННЫМ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**С. А. Кутень<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>1,2</sup>, Т. С. Пивоварчик<sup>1</sup>,  
А. А. Хрущинский<sup>1</sup>, А. Г. Поддубская<sup>1</sup>, Н. И. Вольнец<sup>1</sup>,  
Dmitry Lyakhov<sup>3</sup>, Dominik Ludewig Michels<sup>3</sup>,  
К. Г. Батраков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, kuten@inp.bsu.by, kgbatnikov@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, alexp51@bk.ru

<sup>3</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology, Saudi Arabia

Перестраиваемые по частоте источники и детекторы терагерцового (ТГц) излучения востребованы во многих областях науки и техники [1]. Для компактизации соответствующих приборов необходимо, чтобы рабочий материал обладал высокой интенсивностью взаимодействия с ТГц излучением. Одним из таких материалов является графен – слой графита атомной толщины, который может поглотить >30% падающего излучения в широком диапазоне электромагнитного спектра – от микроволнового до ТГц [2], что очень востребовано для многих приложений. Однако такой широкий диапазон отклика является недостатком при определении спектрального состава падающего излучения. Одной из причин широкого диапазона взаимодействия является отсутствие запрещенной электронной зоны у графена. В результате

поглощение излучения в ТГц и микроволновом диапазоне определяется внутризонными переходами и зависит от значения уровня Ферми, определяющего поверхностную проводимость графена. В оптическом диапазоне, при энергии гамма-квантов больше удвоенной величины модуля химического потенциала, основной вклад в поглощение, наоборот, вносят межзонные переходы и коэффициент поглощения равен  $\sim \pi\alpha \sim 2,3\%$  ( $\alpha$  – постоянная тонкой структуры).

С другой стороны, если поперечные размеры или даже один из поперечных размеров графенового слоя меньше длины пробега электронов  $l_F$ , то размерные квантовые эффекты приводят к ограничению поперечного движения и дискретным значениям поперечного импульса  $p_{\perp} \sim \hbar/L$ , где  $L$  – поперечный размер образца графена. Соответственно в микрофлейках и нанографене возникает дискретный энергетический спектр. С другой микроскопической стороны увеличение размеров структуры, начиная с одного атома, приводит к тому, что дискретные уровни постепенно сближаются и превращаются в энергетические зоны, а валентные электроны и электроны зоны проводимости становятся коллективными и принадлежат всему образцу. Таким образом, увеличение поперечных размеров должно приводить к уменьшению запрещенной зоны. С другой стороны, должна увеличиваться возможность управления уровнями и расстоянием между ними внешним электрическим полем. При действии поля на коллективизированный электрон, изменение энергии должно характеризоваться параметром  $EL$  (работа поля над электроном), где  $E$  – напряженность электрического поля. Таким образом, при увеличении размеров ширина запрещенной зоны должна уменьшаться, доходя до ТГц диапазона при 1 мкм, а влияние поля усиливаться, приводя к возможности перестройки ширины зоны с помощью относительно небольших полей. Целью данной работы является

изучение этих эффектов с микроскопической стороны методами квантово-химических расчетов.

В работе для расчета электронных и спектроскопических характеристик использовался полуэмпирический квантово-химический метод ZINDO/S (*Zerner's intermediate-neglect-of-differential-overlap-for-spectroscopy*). Данный метод учитывает однократно возбужденные электронные конфигурации и был параметризован для воспроизведения спектроскопических данных, а также может быть использован для расчета электронных спектров. ZINDO/S воспроизводит спектры ультрафиолетовых и видимых переходов [3] и хорошо согласуется с экспериментальными данными [4].

Спектры поглощения были рассчитаны с учетом 6 высших занятых и 6 низших незанятых орбиталей (НОМО и LUMO соответственно). Кроме того, в рамках этого же метода были рассчитаны разности энергий  $\Delta E_{HL}$  между высшей занятой и низшей свободной, которая определяется следующим образом:

$$\Delta E_{HL} = E_{НОМО} - E_{LUMO}. \quad (1)$$

В терминах квантовой химии рассчитанная энергетическая щель  $\Delta E_{HL}$  для графеновой квантовой точки (ГКТ) образуется между энергетическим положением НОМО и LUMO орбиталей. Следует отметить, что при исследовании твердотельных объектов в кластерном приближении эта величина трансформируется в запрещенную зону  $E_g$  в макроскопическом пределе, а энергетические позиции НОМО и LUMO рассматриваются как край валентной зоны  $E_V$  и потолок зоны проводимости  $E_C$  соответственно.

В работе [5] мы исследовали зависимости в одночастичном приближении зависимость  $\Delta E_{HL}$  и многочастичном приближении зависимости оптических пиков поглощения  $\Delta E_{opt}$  от размера ГКТ.

В данной работе мы исследуем те же величины в зависимости от размера ГКТ, а также от величины напряженности приложенного внешнего электрического поля (ЕЕФ) при фиксированном стандартном расстоянии С–С. Все расчеты производились с помощью программного пакета Gaussian 16 [6] с использованием стандартных критериев сходимости. Для визуализации результатов квантово-химических вычислений использовалось программное обеспечение ChemCraft [7]. В работе размерные эффекты вместе с эффектами воздействия внешнего электрического поля анализируются в диапазоне поперечных длин ГКТ ~ от одного до десяти нанометров и для напряженностей электрического поля 0.01 и 0.001 AU.

Рассчитываемые модели графеновых квантовых точек (ГКТ)  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $C_{30}H_{16}$ ,  $C_{90}H_{28}$ ,  $C_{234}H_{48}$ ,  $C_{462}H_{64}$  изображены на рис. 1. Расстояния С–С полагались равными стандарт-

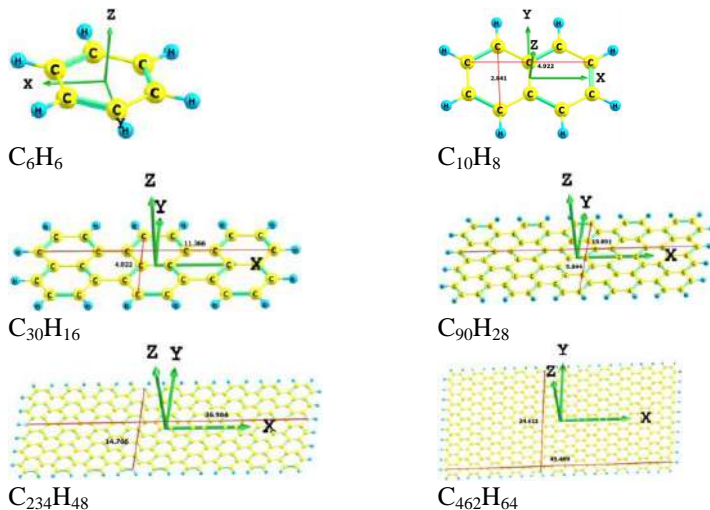


Рис.1. Набор рассчитываемых моделей ГКТ: цифры над красными линиями обозначают расстояния между граничными атомами углерода в Å



ным в графене значениям  $1,421\text{Å}$ . Оборванные связи на границах ГКТ насыщались атомами водорода с последующей оптимизацией их положения методами молекулярной механики.

Результаты исследования зависимости величин  $\Delta E_{\text{HL}}$  от размеров ГКТ, а также от величины EEF показаны на рис. 2 и табл. 1. На рис. 3 для сравнения приведены результаты зависимости величин  $\Delta E_{\text{HL}}$  от размеров ГКТ без приложения EEF.

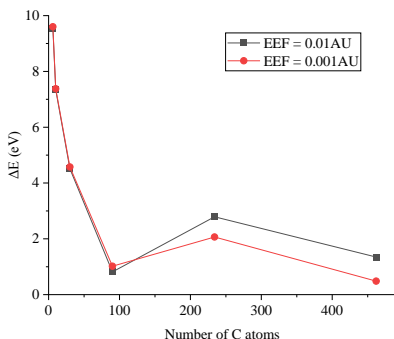


Рис. 2. Величина  $\Delta E_{\text{HL}}$  в зависимости от размера ГКТ

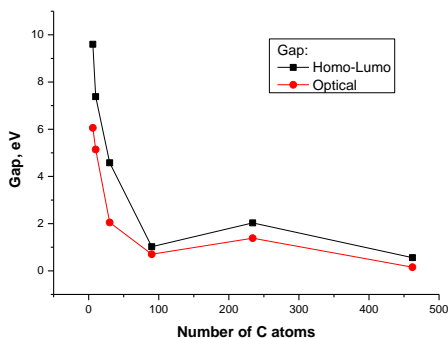


Рис. 3. Величина энергетических щелей ( $\Delta E_{\text{HL}}$ ) и пиков поглощения ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ) в зависимости от размера ГКТ

Таблица 1

Изменение ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_{\text{HL}}$ ) ГКТ  
в зависимости от размера и величины приложенного  
электрического поля (EEF)

Набор ГКТ	$\Delta E_{\text{HL}}$ , eV, EEF = 0.01AU	$\Delta E_{\text{HL}}$ , eV, EEF = 0.001AU
C Н 6 6	9.543	9.600
C Н 10 8	7.342	7.380
C Н 30 16	4.511	4.576
C Н 90 28	0.816	1.020
C Н 234 48	2.790	2.066
C Н 462 64	1.347	0.485

Полученные выше результаты правильно передают такие особенности ГКТ, как темная природа низших синглетных состояний, вырождение наименьшего оптически яркого перехода, батохромный сдвиг полос поглощения с увеличением размера молекулы и сходимость оптической запрещенной зоны к нулю. Кроме того, была обнаружена количественная корреляция между энергией перехода и размером ГКТ. Значения  $\Delta E_{\text{HL}}$  обратно пропорциональны ширине образца и могут изменяться от ультрафиолетового для ГКТ до ТГц для микрофлейков спектрального диапазона. Проведенные квантово-химические расчеты продемонстрировали, что изменение значений уровней и запрещенной зоны при действии электрического поля  $0.01E_a$  и поперечном размере  $\sim$  нескольких нанометров составляет порядка 1 эВ (табл. 1).

Тогда изменение ширины запрещенной зоны на 1 ТГц при использовании микрофлейков можно добиться электрическими полями порядка 50–500 В/см (см. выше параметр  $EL$ , определяющий изменение уровней энергии). Таким обра-

зом, рассматриваемую схему можно использовать в перестраиваемой ТГц электронике.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция 2025» и белорусского фонда фундаментальных исследований № Ф23МЭ-023, D. L. and D. M. were partially supported by KAUST baseline funding. All Gaussian16 package computations were performed on KAUST's Ibex HPC The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Sky-lake nodes

## Литература

1. The 2023 Terahertz Science and Technology Roadmap / A. Leitenstorfer [et al.] // J. Phys. D. – 2023 – Vol. 56. – P. 131707.
2. Enhanced microwave-to-terahertz absorption in graphene / Batrakov K. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 108, No. 12. – P. 123101.
3. Adachi M. Comparison of the INDO/S and the CNDO/S Method for the Absorption Wavelength Calculation of Organic Dyes / M. Adachi, S. Nakamura // Dyes Pigm. – 1991. – Vol. 17. – P. 287–296.
4. Eshimbetov A. G. [et al.]. Spectrochimica Acta, Part A 65. – 2006. – P. 299–307.
5. Quantum-chemistry simulation of size effects in the graphene quantum dot spectra / Kuten S. A. [et al.] // Proc. X International Scientific Conference «ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS» (APSSP-2023) Minsk, Belarus, 22–26 May 2023. – P. 602–605.
6. Frisch M. J. [et al.]. Gaussian, Inc. – 2016.
7. Chemcraft – graphical program for working with quantum chemistry computations. – <https://www.chemcraftprog.com/>.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА В НАНОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ**

**Д. В. Логинов, Д. В. Кононов, А. В. Кочаков**

ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет

*В работе представлены результаты исследования шунгитового углерода, полученного из шунгитовой породы путем механоактивации. Сканирующая электронная микроскопия и анализ ближнего порядка показал возможность получения материала с количеством примеси менее 5%.*

За последнее столетие интерес к углеродсодержащим материалам резко вырос на фоне повышенного спроса на внутреннем и международном сырьевом рынке. Россия занимает 6 место в рейтинге по добыче, а на первом Китай.

На территории России достаточно большое количество месторождений шунгита. Но главным недостатком сырья является присутствие в породе жильного кварца.

Открытия новых методов очистки от жильного кварца, а также возможное использование современных методов исследования, в частности, методы рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии позволят достоверно определить структуру экстрагированного шунгитового углерода.

Получение чистого углерода из шунгитовой породы позволит открыть новые сферы его применения, например, как замену технического углерода в металлургии или как замена графита в триботехнических веществах и машинных агрегатах.

Графит – самая распространённая модификация углерода и один из самых ранних материалов, которые начали исследовать при помощи рентгеновской дифракции. [1, 2]. В общем виде его структура представляет собой «плоский слой», как бы паркет из гексагонов, в вершинах которых расположены центры атомов углерода» [3]. Имеется множество видов графитов, которые отличаются между собой множеством механических, тепловых, структурных и прочих параметров [3, 4, 5]. Особенно интересны структурные параметры и характеристики, которые позволяют понять большинство свойств материала [6].

Целью работы является анализ получения шунгитового углерода в нанодисперсном состоянии с минимальным количеством примесей.

В литературе практически не встречается работ по очистке шунгитовой породы от примесей. Образец, исследованный в данной работе, получен модифицированным способом, который изложен в работе [7] методики экстракции. Но, проведенные исследования полученного материала показывают высокую степень чистоты конечного материала.

**Методика приготовления образца.** Исходная порода шунгита (шунгит, месторождение Шуньга с содержанием кварца ~ 70%) по данным сканирующей электронной микроскопии, изначально была промыта водой, и далее подвергалась измельчению посредством помола агатовыми шарами диаметром 5 мм в планетарной мельнице Fritch Pulversette 7 premium line в течении 1 ч (550 об/мин). Далее в порошок добавлялся этиловый спирт, и помол продолжался еще 10 ч.

В полученную черную массу дополнительно добавлялась дистиллированная вода и составу давалось время на отстой несколько суток. После жидкая фаза сливалась и высушивалась.

**Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных.** Исследования проводились на дифракто-

метре ДРОН-6 в  $\text{Mo-K}_\alpha$  излучении в геометрии на просвет в интервале углов  $2-145^\circ$  с шагом угла сканирования  $0.2^\circ$  в лаборатории Петрозаводского государственного университета.

Расчёт характеристик ближнего порядка проводился по методу Уоррена–Фимбака. [6]. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния  $I(2\theta)$ , полученные на дифрактометре ДРОН, усреднялись по 5 съёмкам, из масштаба углов рассеяния  $2\theta$  переводились в масштаб длины дифракционного вектора. Подробнее методика расчёта описана в работе [8].

**Результаты исследования.** Сканирующая электронная микроскопия показала присутствие в образе частиц размеров в большом диапазоне от 500 нм до 1 мкм.

Видно, что на кривой  $I(S)$  (рис. 1) присутствует максимум в области  $1.76 \text{ \AA}$ , характеризующий рассеяние пакетом графеновых сеток и имеющий на рентгенограмме графита индексы интерференции (002).

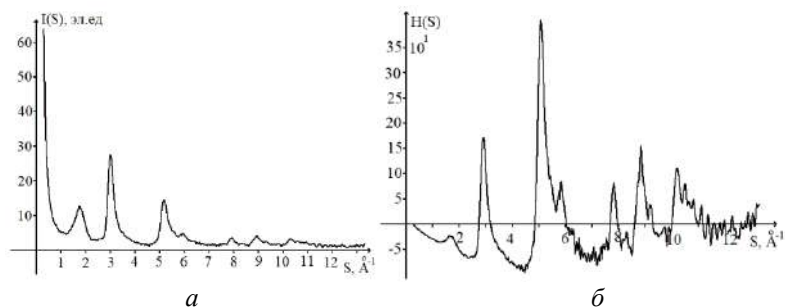


Рис. 1. Кривая распределения интенсивности рассеяния  $I(S)$  (а),  $S$ -взвешенной интерференционной функции  $H(S)$  (б)

В первом приближении при расчете характеристик ближнего порядка по методу Уоррена–Финбака, были выбраны значения для гексагонального графита. Также в расчете учитывались и характеристики ближнего порядка для

кварца. Расчёт был произведен до пятнадцатой координационной сферы, но в таблице представлены значения до 10 сферы.

Таблица

Значения радиусов и размытий координационных сфер и координационные числа.  $\Delta r_i = \pm 0.01$ ,  $\Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$ . Степень уточнения 96.4%

Тип сферы	Графит Н + SiO <sub>2</sub>		Шунгит промытый водой			Исследуемый образец, очищенный		
	r <sub>i</sub> , Å	N <sub>i</sub>	r <sub>i</sub> , Å	σ <sub>i</sub> , Å	N <sub>i</sub>	r <sub>i</sub> , Å	σ <sub>i</sub> , Å	N <sub>i</sub>
C-C	1.42	3.0	1.53	0.00	2.7	1.43	0.08	3.8
C-Si	1.60	1.0	1.71	0.17	0.8	1.59	0.20	0.5
C-C	2.47	6.0	2.54	0.25	6.0	2.52	0.14	12.0
C-C	2.84	3.0	2.88	0.19	2.3	2.86	0.15	9.7
C-C	3.35	1.0	3.17	0.15	9.7	3.32	0.05	4.6
C-C	3.75	15.0	3.74	0.21	19.2	3.76	0.17	20.6
C-C	4.27	21.0	4.29	0.25	31.6	4.27	0.29	28.1
O-O	4.80	6.0	4.81	0.15	4.6	4.8	0.23	2.9
Si-O	5.00	2.0	4.97	0.05	0.3	4.95	0.00	0.2
C-C	5.01	30.0	5.20	0.14	18.7	5.1	0.20	31.1

Из анализа характеристик ближнего порядка видно, что углеродные кольца в слоях глобул стремятся к значениям для гексагонального графита. В то же время координационное число на третьей сфере сильно завышено, что может свидетельствовать о присутствии свободного углерода в межслоевом пространстве. Также это подтверждает и завышенное число на пятой сфере, которое характеризует межслоевое расстояние. Сканирующая электронная микроскопия показала, что количество остаточного SiO<sub>2</sub> менее 5%. Также отмечается понижение значений координационных чисел для сфер оксида кремния.

Отжиг образца по методу [9] в воздушной среде и сравнение массы до и после термообработки также позволило подтвердить низкое содержание  $\text{SiO}_2$  – 3.2%.

**Выводы.** Таким образом, в ходе исследования было установлено, что удалось получить образец очищенного шунгитового углерода с примесью менее 5%. Размер частиц варьируется в широком диапазоне от 500 нм до 1 мкм.

## Литература

1. Bernal J. D. The structure of graphite // Proc. Roy. Soc. London A. 1924. – Vol. 106. – N. 740. – P. 749–773.
2. Hall A. W. A new method of X-ray crystal analysis // Phys. Rev. 1917. – Vol.10. – No. 6. – P. 661–697.
3. Графит и его соединения включения / Дядин Ю. А. // НГУ – 2000. – С. 43–49.
4. ГОСТ 17022–81. Графит. Типы, марки и общие технические требования = Graphite. Types, marks and general technical requirements: межгосударственный стандарт : издание официальное: утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.07.81 № 3326: введен впервые : дата введения 1982–01–01 / разработан Министерством промышленности строительных материалов СССР. – М.: Стандартиформ, 2010. – 7 с. – Текст непосредственный.
5. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: под ред. Соседова В. П. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
6. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Фофанов А. Д., Глазкова С. В., Подойникова М. В. Анализ структурного состояния целлюлозы на основе представлений об ее аморфном строении // Исследовано в России. – 2003. – №. 6.
7. Способ получения водной дисперсии наночастиц углерода из шунгита: пат. 2642632 Российская Федерация,



МПК C01B32/15 B01J13/00 B82B3/00 B82Y40/00 / Н. Н. Рожкова, С. С. Рожков, А. С. Лошилов ; заявитель и патентообладатель КарНЦ РАН. – № 2016128648; заявл. 13.07.16 ; опубл. 25.01.18, Бюл. № 3.

8. Кластерная структура нанопористого углерода, полученного из карбида кремния / Л. А. Алешина, Д. В. Логинов, А. Д. Фофанов, Р. Н. Кютт // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1651–1657. – EDN RCSLQF.

9. ГОСТ 17818.4–90. Графит. Метод определения зольности = Graphite. Method for determination of ash content : Государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.02.90 № 684: введен впервые : дата введения 1991–07–01 / разработан концерном «Союзминерал». – М.: Стандартиформ, 1990. – 3 с. – Текст непосредственный.

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ШУНГИТОВЫЙ УГЛЕРОД: СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ**

**С. В. Логинова, В. Б. Пикулев, В. В. Киселев**

ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия, svlog@petsru.ru

В работе показана возможность использования шунгитового углерода для получения углеродных частиц, обладающих фотолюминесцентной активностью, и обобщены результаты построения моделей структуры термически модифицированного шунгитового углерода.

Объектом исследования был обогащенный шунгит, подвергнутый кислотной интеркаляции с последующим отжигом [1]. В результате описанной в [1] обработки, увеличился объем порового пространства в исследуемом образце. Суммарный объем пор (измеренный по воде) составил  $0.205 \text{ см}^3/\text{г}$ . В целом необработанные шунгиты обладают низкой и слаборазвитой пористостью, в то время как термическая модификация позволяет ее повысить.

Структура шунгита продолжает оставаться интересным объектом исследования. Авторы [2] для описания структуры шунгитового углерода предлагают использовать глобулярную композицию (размером порядка  $60 \text{ \AA}$ ) турбостратных стопок листов оксида графена.

В нашей работе представлены результаты построения моделей структуры термически модифицированного шунгитового углерода. Достоверность построенных моделей подтверждалась данными рентгеновской дифракции. Как известно [3, 4], сравнение кривых s-взвешенных интерференционных функций  $H(s)$ , рассчитанных для исследуемого

образца и для модели, позволяет судить о достоверности построенной 3D-модели, так как кривые  $H(s)$  являются более контрастными по сравнению с кривыми распределения интенсивности рассеяния. В ходе поиска модели варьировались размеры слоев графена, число слоев, образующих стопки, углы разориентировки и положения слоев, расстояния между слоями в стопках, размеры глобулы.

Структуру термически модифицированного шунгитового углерода можно описать кластером (линейный размер порядка  $70 \text{ \AA}$ ), состоящим из 7–8 турбостратных стопок искаженных и разориентированных друг относительно друга графеновых листов. Размеры стопок в представленном на рис. 1 кластере составляют  $24 \text{ \AA} \times 24 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$  и  $29 \text{ \AA} \times 39 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ . Углы разориентировки слоев изменяются от  $-10^\circ$  и до  $10^\circ$ . Расстояние между слоями от  $3.35 \text{ \AA}$  до  $3.55 \text{ \AA}$ . Ранее было показано [1], что порядка 3% атомных позиций в слоях должна быть вакантна. Это было учтено при построении кластера. Такое же количество атомов углерода размещалось в межслоевом пространстве. Расчеты показали, что в сформированном кластере объем порового пространства вдвое превышает таковой в исследуемом образце. Поэтому половина порового пространства кластера была заполнена искаженными и разупорядоченными слоями графена. Общее количество атомов в кластере составило 7485.

На рис. 1 показано сравнение кривых s-взвешенных интерференционных функций  $H(s)$  и радиальных функций распределения атомов  $W(r)$  для исследуемого образца и предложенной модели. Значение фактора недостоверности, рассчитанное по кривым s-взвешенных интерференционных функций, составило 10%.

Низкое значение фактора недостоверности и качественное совпадение кривых радиальных функций распределения атомов позволяет говорить о корректности предложенной модели.

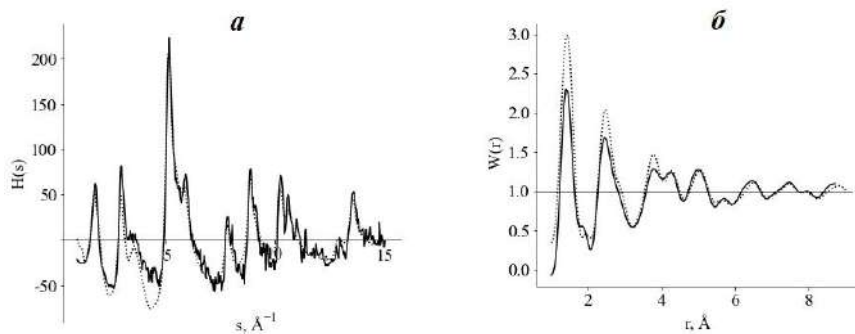


Рис. 1. Сравнение кривых  $s$ -взвешенных интерференционных функций  $H(s)$  (а) и радиальных функций распределения атомов  $W(r)$  для образца и модели (пунктир) (б)

Шунгит обладает селективным поглощением, что находит большое число применений данному материалу. В настоящее время наблюдается интерес к использованию пористых материалов в качестве контейнеров для длительного удержания веществ с сохранением их физико-химических свойств, в качестве матриц для получения наноразмерных частиц.

Термически модифицированный шунгитовый углерод может быть использован как контейнер для хранения наночастиц. Известно [5], что при нахождении частиц кремния на воздухе происходит деградация люминесцентного сигнала. Нами в [6] была показана возможность длительного удержания наночастиц кремния и углерода (C-dots) в поровом пространстве шунгитового углерода. При этом изменения физико-химического состояния частиц не происходит, сохраняются их фотолюминесцентные свойства (рис. 2).

Мы использовали шунгитовый углерод как матрицу для получения наноразмерных частиц углерода. В настоящее время в литературе описано большое число способов получения углеродных наночастиц, различающихся применяемы-

ми методами и видом исходного сырья. Интересным представляется получение наночастиц углерода из целлюлозы – широко распространенного, возобновляемого и экологически чистого сырья. В литературе описаны способы получения C-dots из целлюлозы [7, 8].

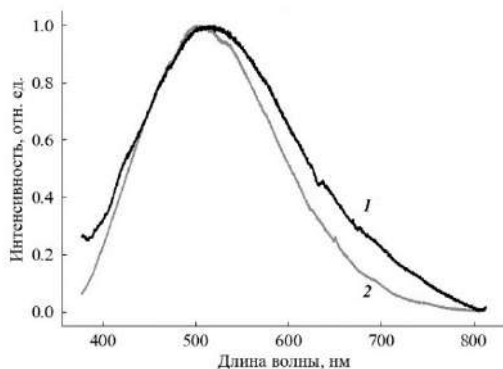


Рис. 2. Нормированные на максимум спектры фотолюминесценции C-dots, высаженных на кремниевую пластину (1), композита «шунгит–наночастицы углерода» (2)

Нами была использована измельченная в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette 7 premium line микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). Время размола составило 6 ч. Исходная микрокристаллическая целлюлоза относится к целлюлозе I. Измельченная целлюлоза имеет дифракционную картину, характерную для аморфных материалов.

Степень кристалличности, оцененная методом ИК-спектроскопии (по методу Нельсона-О’Коннора), составила 85% для исходной МКЦ и 55% – для размола. В суспензию измельченной целлюлозы в изопропиловом спирте помещали частицы шунгита размером порядка 1–3 мм. Высушенные образцы подвергали отжигу при температуре 350 °С.

Спектры фотолюминесценции регистрировались с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором. Источником фотовозбуждения был непрерывный He-Cd лазер с длиной волны возбуждения 325 нм и мощностью 15 мВт.

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции шунгитового углерода до и после сорбции и после отжига.

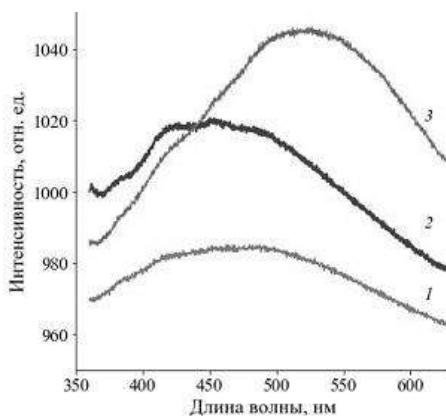


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции шунгитового углерода до (1) и после сорбции (2), после отжига (3)

В результате сорбции суспензии появляется пик в области 450 нм, характерный для фотолюминесценции, наблюдаемой на микрокристаллической целлюлозе [9]. Последующий отжиг в течение 30 с приводит к появлению пика в области 520 нм, что может соответствовать люминесценции углеродных частиц [6], образовавшихся в результате карбонизации целлюлозы.

Таким образом, термическая модификация шунгитового углерода приводит к увеличению объема порового пространства в образце и позволяет использовать его как контейнер для хранения веществ и как матрицу для получения новых материалов.

## Литература

1. Пикулев В. Б., Логинова С. В., Логинова Д. В. Сорбция углеродных и кремниевых наночастиц на шунгитовом углероде // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 9. – С. 87–92.
2. Шека Е. Ф., Рожкова Н. Н. Шунгит – природный источник наноразмерного восстановленного оксида графена // Тр. Карельского научного центра РАН. – 2016. – № 2. – С. 89–104.
3. Логинов Д. В., Алешина Л. А., Фофанов А. Д. // Ученые записки Петрозавод. гос. ун-та. – 2010. – № 8. – С. 99–104.
4. Алешина Л. А., Логинов Д. В., Фофанов А. Д. [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 8. – С. 16–20.
5. Пикулев В. Б. Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокompозитов «кремний–целлюлоза» / В. Б. Пикулев, С. В. Логинова, В. А. Гуртов / Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 15. – С. 74–81.
6. Пикулев В. Б., Спектроскопический анализ углеродных и кремниевых наночастиц, сорбированных на шунгите / В. Б. Пикулев, С. В. Логинова, Д. А. Мокеев, О. А. Маккоева / Modern Electrochemical Technologies and Equipment: International scientific and technical conference. – Минск: БГТУ. – 2021. – С. 67–70.
7. Liwei Yu, Daisuke Tatsumi, Tetsuo Kondo. Preparation of carbon nanoparticles from activated carbon by aqueous counter collision // Journal of Wood Science. – 2022. – Vol. 68, № 29.
8. Marpongahtun, Saharman Gea, Yugia Muis, Andriayani, Tengku Novita, Averroes F Piliang. Synthesis of Carbon Nanodots from Cellulose Nanocrystals Oil Palm Empty

Fruit by Pyrolysis Method // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – 1120 – 012071.

9. 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.



## ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОВИСКЕРОВ

У. К. Махманов<sup>1</sup>, Ш. А. Эсанов<sup>1</sup>, К. Н. Мусурмонов<sup>1</sup>,  
Б. А. Аслонов<sup>1</sup>, Т. А. Чулиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий  
АН РУз., г. Ташкент, Узбекистан, urol\_m@mail.ru

<sup>2</sup>Гулистанский государственный университет,  
г. Гулистан, Узбекистан

В нанонауке нановискерами принято считать нитевидные кристаллы с поперечным размером до ~100 нм и длиной, на порядок и более превышающей поперечный размер. Полупроводниковые нановискеры сегодня широко используются для создания миниатюрных элементов устройств микроэлектроники, оптоэлектроники, нанотехники, солнечной энергетики, биомедицины и наноэлектромеханики [1–2]. На сегодняшний день существуют различные методы [3–4] получения нановискеров из широкого круга полупроводниковых материалов, такие как выращивание методом молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждение из паровой фазы, лазерная абляция, магнетронное осаждение, химическая эпитаксия в высоком вакууме и др.

Углеродные наноматериалы (фуллерены, углеродные нанотрубки и графен) становятся ключевыми компонентами нанотехнологий для создания сложных функциональных наноструктур. Легкие фуллерены ( $C_{60}/C_{70}$ ) представляют собой полую сферическую/эллипсоидную молекулу углерода диаметром менее ~1 нм, состоящую из атомов углерода, расположенных на поверхности в вершинах усеченного икосаэдра. Они обладают отличным акцептором электронов, высокой фоточувствительностью и высокой подвижностью

электронов [5]. Последнее приводит их к ряду приложений, включая фотодетекторы, датчики, солнечные элементы, светодиоды и доставку лекарств [6–8].

Целью данной работы является получение наноструктурированных вискероов фуллеренов и контроль их геометрических размеров и тонких наноструктурированных слоев на гладкой поверхности плоской подложки.

В экспериментах использовались методы УФ-видимой и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, рефрактометрии и динамического рассеяния света. Предложен и реализован метод синтеза нано- и микроразмерных вискероов из молекул фуллеренов, основанный на самоорганизации молекул фуллеренов при термическом испарении растворителя из капель растворов фуллеренов.

Нами был исследован процесс испарения капли раствора  $C_{70}$  на поверхность подложки при различных температурах подложки с целью синтеза одномерных структур  $C_{70}$ . При нагреве подложки из оптического стекла марки К-8 до  $\sim 28^\circ\text{C}$  на поверхности подложки были синтезированы наноструктурированные нити (нановискероов) фуллерена  $C_{70}$  оптимальной формы (рис. 1). Температурный градиент в процессе интенсивного испарения растворителя из микрокапли при температуре  $\sim 28^\circ\text{C}$  позволяет преодолеть часть энергетических трудностей при формировании нановискероов  $C_{70}$ . При этом X- и V-образные нановискероов  $C_{70}$  в основном синтезировались в объеме испаряющейся капли молекулярного раствора  $C_{70}$  на гладкой поверхности подложки. Средние геометрические размеры нановискероов составляют  $\sim 110$  нм в ширину и  $\sim 1200$  нм в длину (рис. 1).

Таким образом, показано, что геометрическими размерами и морфологией вискероов можно управлять, изменяя как температуру используемой подложки, так и начальную кон-

центрацию раствора фуллерена. Был проведен селективный синтез фуллереновых нановискеров на поверхности подложки.

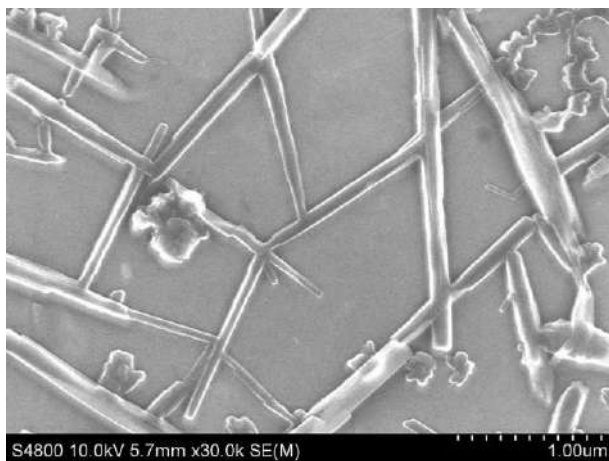


Рис. 1. СЭМ-изображение наноструктурированных вискеро́в фуллерена  $C_{70}$ , синтезированных в объеме испаряющейся капли молекулярного раствора  $C_{70}$  на гладкой поверхности подложки. Температура подложки была  $\sim 28^\circ\text{C}$

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для прогнозирования и управления геометрическими размерами наноструктурированных вискеро́в, которые будут иметь большой потенциал в нано- и микроэлектронике, солнечной энергетике, нелинейной оптике третьего порядка, сенсорах и электромеханике.

### Литература

1. Salhi B. Nanowires: a new pathway to nanotechnology-based applications / B. Salhi, M. K. Hossain, A. W. Mukhaimer, F. A. Al-Sulaiman // J. Electroceramics. – 2016. – Vol. 37. – P. 34–49.

2. Kausar A. Fullerene nanowhisker nanocomposite - current stance and high-tech opportunities / A. Kausar // *Polym.-Plast. Technol. Mater.* – 2022. – Vol. 61. – P. 1908–1923.
3. Zhang X. Growth of Inclined GaAs Nanowires by Molecular Beam Epitaxy: Theory and Experiment / X. Zhang, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G. E. Cirlin, C. Sartel, M. Tchernycheva, J. C. Harmand, F. Glas // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5. – P. 1692–1697.
4. Correa S. D. Ultrafast Laser Pulses for Structuring Materials at Micro/Nano Scale: From Waveguides to Superhydrophobic Surfaces / S. D. Correa, J. M. P. Almeida, G. F. B. Almeida, M. R. Cardoso, L. De Boni, C. R. Mendonça // *Photonics* – 2017. – Vol. 4. – P. 8.
5. Yao S. Recent Progress on Fullerene-Based Materials: Synthesis, Properties, Modifications, and Photocatalytic Applications / S. Yao, X. Yuan, L. Jiang, T. Xiong, J. Zhang // *Materials (Basel)*. – 2020. – Vol. 13. – P. 2924.
6. Wang H. A Review of Perovskite-Based Photo-detectors and Their Applications / H. Wang, Y. Sun, J. Chen, F. Wang, R. Han, C. Zhang, J. Kong, L. Li, J. Yang // *Nanomater.* – 2022. – Vol. 12. – P. 4390.
7. Paukov M. Functionalized Fullerenes and Their Applications in Electrochemistry, Solar Cells, and Nano-electronics / M. Paukov, C. Kramberger, I. Begichev, M. Kharlamova, M. Burdanova // *Mater.* – 2023. – Vol. 16. – P. 1276.
8. Rahman H. The recent advancement of low-dimensional nanostructured materials for drug delivery and drug sensing application: A brief review / H. Rahman, Md.R. Hossain, T. Ferdous // *J. Mol. Liq.* – 2020. – Vol. 320. – P. 114427.

## ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЛОЯ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ, СОДЕРЖАЩЕГО МОНОСЛОЙ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

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

Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

*Получено решение задачи описания оптического отклика слоя поглощающей среды, содержащего монослой сферических частиц, учитывающее многократное рассеяние волн, при падении под произвольным углом плоской волны с произвольной поляризацией. Исследовано влияние параметров монослоя на поглощающие свойства системы.*

**Введение.** В последние годы большое внимание уделяется исследованию композитных структур, состоящих из слоёв частиц, внедрённых в *светопоглощающие* среды (матрицы). Такие структуры находят всё большее применение при разработке и создании солнечных элементов, светодиодов, оптических покрытий, поляризаторов, химических фотореакторов и т. д. Однако к настоящему времени недостаточно развиты методы описания оптического отклика таких систем. Ранее нами были разработаны методы, позволяющие описывать оптические свойства монослоёв сферических частиц, находящихся в *непоглощающих* средах [1–3]. В данной работе методы [1–3] развиты на случай описания оптического отклика системы «монослой сферических частиц в *поглощающей* среде» и исследовано влияние параметров монослоя на поглощение света системой (рис. 1). Полученное решение основано на

использовании квазикристаллического приближения (ККП) [4], приближения среднего поля и разложения полей и функции Грина по векторным сферическим волновым функциям (ВСВФ). Оно учитывает многократное рассеяние волн и не имеет ограничений на расстояние между частицами.

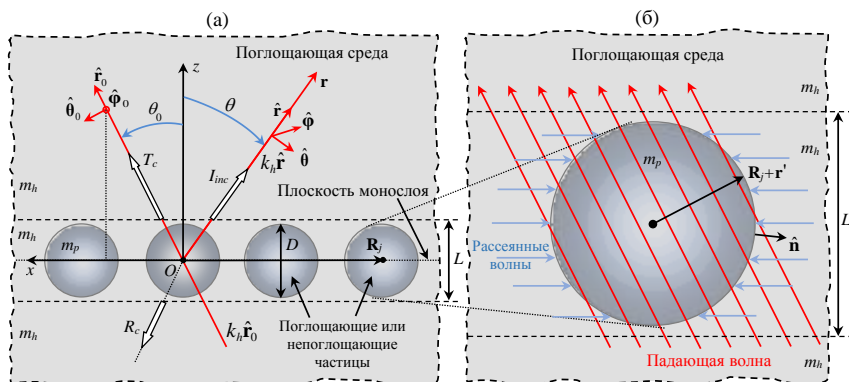


Рис. 1. Монослой сферических частиц в поглощающей среде (а), отдельная частица монослоя, находящаяся в «эффективном» поле (б)

**Основные соотношения.** Пусть плоскость, в которой находятся центры частиц монослоя, совпадает с плоскостью  $(x, y)$  декартовой системы координат  $(x, y, z)$ , начало  $O$  которой находится в центре произвольно выбранной частицы (рис.1). Положения центров частиц определяются радиус-векторами  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_j, \dots$  ( $j$  – номер частицы). На монослой падает плоская электромагнитная волна с электрическим вектором  $\mathbf{E}_0$ , волновым вектором  $k_h \hat{r}_0$  и единичным вектором поляризации  $\hat{\epsilon}_0 = \varepsilon_\theta \hat{\theta}_0 + i\varepsilon_\varphi \hat{\phi}_0$ :  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = E_0 \hat{\epsilon}_0 e^{ik_h \hat{r}_0 \cdot \mathbf{r}}$ . Здесь  $\hat{r}_0$ ,  $\hat{\theta}_0$  и  $\hat{\phi}_0$  – единичные векторы ( $\hat{r}_0 = \hat{\theta}_0 \times \hat{\phi}_0$ ), определяемые волновым вектором падающей волны,  $k_h = k_0 m_h$  – комплексное волновое число,  $m_h = n_h + ik_h$  –

комплексный показатель преломления среды,  $k_0 = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения в вакууме,  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор точки наблюдения,  $E_0$  – амплитуда падающей волны в плоскости  $\mathbf{z} = 0$ . Поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  в любой точке  $\mathbf{r}$  является суммой полей падающей волны и волн, рассеянных слоем частиц определённой конфигурации. Для нахождения внутренних и рассеянных полей ансамбля частиц с заданной статистикой распределения проводится усреднение полей и функции Грина по возможным конфигурациям ансамбля в ККП. В результате получаем уравнение для усреднённого рассеянного поля  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{F}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \frac{(k_p^2 - k_h^2)}{4\pi} \rho_0 \int d\mathbf{R} \int_{V_p} d\mathbf{r} \ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{r}) \cdot \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}') \rangle_1 e^{ik_h \hat{\mathbf{r}}_0 \cdot \mathbf{R}} \quad (1)$$

и уравнение для усреднённого поля  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}') \rangle_1$  в частице (усреднённого внутреннего поля), центр которой находится в начале координат  $O$  (рис. 1):

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}') \rangle_1 = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') + \frac{(k_p^2 - k_h^2)}{4\pi} \int_{V_p} d\mathbf{r}'' \ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \cdot \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}'') \rangle_1 + \frac{(k_p^2 - k_h^2)}{4\pi} \rho_0 \int d\mathbf{R} g(R) \int_{V_p} d\mathbf{r}'' \ddot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{R} + \mathbf{r}'') \cdot \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}'') \rangle_1 e^{ik_h \hat{\mathbf{r}}_0 \cdot \mathbf{R}}. \quad (2)$$

Здесь  $k_p = k_0 m_p$  – комплексное волновое число в частице,  $m_p = n_p + ik_p$  – её комплексный показатель преломления,  $\rho_0$  – средняя плотность числа частиц,  $g(R)$  – радиальная функция распределения [1–3], описывающая вероятность нахождения центра частицы на расстоянии  $R$  относительно начала координат,  $R = |\mathbf{R}|$ ,  $V_p$  – объём частицы,  $0 \leq |\mathbf{r}'| \leq D/2$ ,  $D$  – диаметр частицы,  $\ddot{\mathbf{G}}$  – диадная (тензорная) функция Грина свободного пространства. При выводе уравнений (2) и (3) полагалось, что усреднённые поля в частицах отличаются от

поля  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}') \rangle_1$  частицы с центром в начале координат множителем  $e^{ik_r \hat{\mathbf{r}}_0 \cdot \mathbf{R}}$ , как и поля падающей волны  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{R} + \mathbf{r}') \rangle = \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}') \rangle e^{ik_r \hat{\mathbf{r}}_0 \cdot \mathbf{R}}$ . Для нахождения поля  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}') \rangle_1$  используется его представление в виде мультипольного разложения по ВСВФ. Интегрирование (2) приводит к системам алгебраических уравнений относительно искомых коэффициентов  $d_{mlM,E}^{(e),(o)}$  [5]. На основе этих коэффициентов нами получены формулы для описания углового распределения рассеянного света  $I_{inc}^{rd}(\hat{\mathbf{r}}) = I_{inc,0}^{rd}(\hat{\mathbf{r}}) e^{-2xq\beta_h(1/\mu_0 + 1/|\mu|)}$ , коэффициентов когерентного пропускания  $T_c = T_{c,0} e^{-4xq\beta_h/\mu_0}$  и отражения  $R_c = R_{c,0} e^{-4xq\beta_h/\mu_0}$ , некогерентного рассеяния  $F_{inc} = \int d\varphi \int I_{inc}^{rd}(\hat{\mathbf{r}}) \sin\theta d\theta$ , поглощения  $A = 1 - T_c - R_c - F_{inc}$  слоя среды толщины  $L$  (рис. 1), содержащего монослой, где

$$I_{inc,0}^{rd}(\mathbf{r}) = \frac{16\pi\eta S_2 SE_0^2}{x^2(1+\beta_h^2)r^2} \left\{ \left[ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \alpha_{ml} \begin{bmatrix} i\varepsilon_\varphi \sin(m\varphi) a_{ml}(\mu) \\ +\varepsilon_\theta \cos(m\varphi) b_{ml}^+(\mu) \end{bmatrix} \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \alpha_{ml} \begin{bmatrix} i\varepsilon_\theta \sin(m\varphi) c_{ml}(\mu) \\ +\varepsilon_\varphi \cos(m\varphi) d_{ml}^+(\mu) \end{bmatrix} \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

$$T_{c,0} = \left| \varepsilon_\theta \left\{ 1 - \frac{8\pi\eta}{x^2(1+i\beta_h)^2\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \alpha_{ml} \left[ m\pi_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlM}^{(o)} + \tau_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlE}^{(e)} \right] \right\} \right|^2 + \\ + \left| \varepsilon_\varphi \left\{ 1 - \frac{8\pi\eta}{x^2(1+i\beta_h)^2\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \alpha_{ml} \left[ m\pi_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlE}^{(o)} + \tau_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlM}^{(e)} \right] \right\} \right|^2, \quad (4)$$

$$R_{c,0} = \left| \frac{\varepsilon_\theta 8\pi\eta}{x^2(1+i\beta_h)^2\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l (-1)^{l-m} \alpha_{ml} \left[ m\pi_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlM}^{(o)} - \tau_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlE}^{(e)} \right] \right|^2 + \\ + \left| \frac{\varepsilon_\varphi 8\pi\eta}{x^2(1+i\beta_h)^2\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l (-1)^{l-m} \alpha_{ml} \left[ m\pi_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlE}^{(o)} - \tau_l^{(m)}(\mu_0) d_{mlM}^{(e)} \right] \right|^2, \quad (5)$$

а также коэффициента поглощения  $A_p$  частиц монослоя



$$A_p = -\frac{2\eta n_h e^{-2\beta_h q/\cos\theta_0}}{x^2 \cos\theta_0} \operatorname{Re} \left[ \frac{i}{m_p} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \frac{l(l+1)(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \left[ |a_{ml}^{(e)}|^2 (1+\delta_{0m}) + |a_{mlM}^{(o)}|^2 (1-\delta_{0m}) \right] \tilde{\psi}_l \tilde{\psi}_l^* - \left[ |a_{mlE}^{(e)}|^2 (1+\delta_{0m}) + |a_{mlE}^{(o)}|^2 (1-\delta_{0m}) \right] \tilde{\psi}_l^* \tilde{\psi}_l \right\} \right] \quad (6)$$

и среды  $A_h = A - A_p$ , в которой они расположены. В (3)–(6)  $q = L/D$ ,  $\mu = \cos\theta$ ,  $\mu_0 = \cos\theta_0$ ,  $\beta_h = \kappa_h/n_h$ ,  $\eta$  – фактор заполнения монослоя,  $x = \pi D n_h / \lambda$  – параметр дифракции частицы,  $\lambda$  и  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\varphi$  – длина и компоненты вектора поляризации падающей волны,  $r = |\mathbf{r}|$ ,  $S_2$  и  $S$  – структурный фактор и площадь монослоя, «видимая» приёмником,  $\pi_l^{(m)}$ ,  $\tau_l^{(m)}$  – угловые функции,  $\psi_l$ ,  $\tilde{\psi}_l$  – функции Риккати–Бесселя, коэффициенты  $a_{ml}(\mu)$ ,  $c_{ml}(\mu)$ ,  $b_{ml}^+(\mu)$ ,  $d_{ml}^+(\mu)$  и  $a_{mlM(E)}^{(e,o)}$  находятся через коэффициенты  $d_{mlM(E)}^{(e,o)}$  [5].

**Результаты.** На рис. 2 показаны спектры коэффициентов  $A$ ,  $A_p$ ,  $A_h$  и отношения  $A_h / A_h^{et}$  системы, состоящей из монослоя наночастиц золота (Au), внедрённых в фуллереновую ( $C_{60}$ ) матрицу, где  $A_h^{et}(L) = 1 - e^{-4\pi\kappa_h L/\lambda}$  – коэффициент поглощения однородного слоя среды той же толщины  $L$ , что и композитный слой (рис. 1).

Видно, что в области плазмонного резонанса золотой наночастицы ( $\sim 0.6 \leq \lambda \leq \sim 0.73$  мкм) основной вклад в общее поглощение  $A$  даёт монослой частиц (рис. 2, *а, б*), тогда как в области вне этого резонанса величина вклада зависит от  $\eta$  и соотношения показателей преломления  $m_h$  и  $m_p$ . Из вставки на рис. 2, *б* следует, что при малых  $\eta$  коэффициент  $A_h$  может быть в  $\sim 80$  раз больше, чем  $A_p$ . Максимум пика поглощения имеет немонотонную зависимость от  $\eta$  (рис. 2, *а, б*) в отличие от отношения  $A_h / A_h^{et}$  (рис. 2, *в*), максимум которого монотонно увеличивается с  $\eta$  и достигает значения 45 при

$\eta = 0.65$ . На рис. 2,  $z$  показаны зависимости длины волны  $\lambda_{\max}$  максимумов спектров  $A$ ,  $A_p$ ,  $A_h$  и  $A_h / A_h^{et}$  от  $\eta$ .

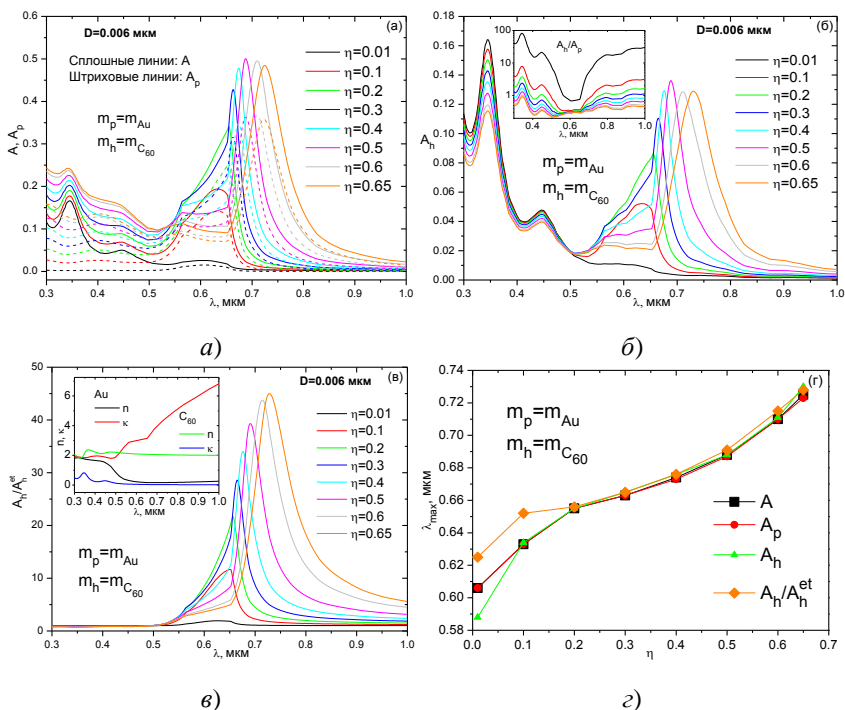


Рис. 2. Спектры  $A$ ,  $A_p$  (а),  $A_h$  (б) и  $A_h / A_h^{et}$  (в) системы, состоящей из частично упорядоченного монослоя наночастиц Au в матрице  $C_{60}$ , вставка на (б) – отношения  $A_h/A_p$  (г). Зависимости  $\lambda_{\max}(\eta)$  для спектров (а)–(в). Вставка на (в) – спектры показателей преломления Au и  $C_{60}$

Значения  $\lambda_{\max}$  практически совпадают при  $0.2 \leq \eta \leq 0.65$ , а при  $\eta < 0.2$  имеют незначительные различия. Значения  $\lambda_{\max}$  для  $A$  и  $A_p$  практически совпадают для всех рассмотренных  $\eta$ , что свидетельствует о том, что основной вклад в формирование оптического отклика системы в области

плазмонного резонанса вносит монослой частиц даже при малых  $\eta$ .

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № Ф23КИ-020).

### **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. Light scattering and absorption by two-dimensional arrays of nano- and micrometer monodisperse spherical silver particles // JQSRT. – 2021. – Vol. 266. – P. 107571-1-20.

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

5. 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.

**ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ Si,  
ГИПЕРДОПИРОВАННЫХ In И As,  
МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ  
И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОТЖИГА**

**М. А. Моховиков<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>2</sup>,  
О. В. Мильчанин<sup>2</sup>, Н. С. Нечаев<sup>1</sup> И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>,  
E. Wendler<sup>3</sup>, О. В. Королик<sup>1</sup>, Н. Н. Коваль<sup>4</sup>, А. Д. Тересов<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет,  
г. Минск, M.Mohovikov@gmail.com

<sup>2</sup>Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных  
физических проблем им. А. Н. Севченко» БГУ, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany

<sup>4</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Целью работы было создание наноразмерных кластеров InAs в слоях диоксида кремния на кремнии с использованием высокодозной ионной имплантации с последующим электронно-лучевым импульсным отжигом.

В качестве объектов исследования использовались структуры SiO<sub>2</sub>(40 нм)/Si, имплантированные ионами As<sup>+</sup> (170 кэВ,  $3,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In<sup>+</sup> (250 кэВ,  $2,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при повышенной (550 °С) температуре. Для проплавления имплантированного слоя были выбраны различные режимы импульсного электронного отжига с плотностями энергии микросекундных импульсов (20 – 100 мкс), равных  $W = 8 – 12 \text{ Дж/см}^2$ . Кроме того, был выбран режим электронного отжига с временем воздействия в течение одной минуты, не сопровождающийся плавлением приповерхностной области.

Распределение внедренных примесей в образцах контролировалось методом резерфордского обратного рассеяния

(POP) ионов гелия с энергией  $E = 1,5$  МэВ. Структурно-фазовые превращения исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в геометрии “plan-view” и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при помощи твердотельного лазера ( $\lambda = 473$  нм) мощностью 80 мкВт. Спектры зеркального отражения получены с помощью спектрометра Lambda 1050 WB (Perkin Elmer).

На рис. 1 приведены концентрационные профили распределения In и As, полученные путем моделирования в программе SIMNRA до полного совпадения экспериментальных и моделированных спектров.

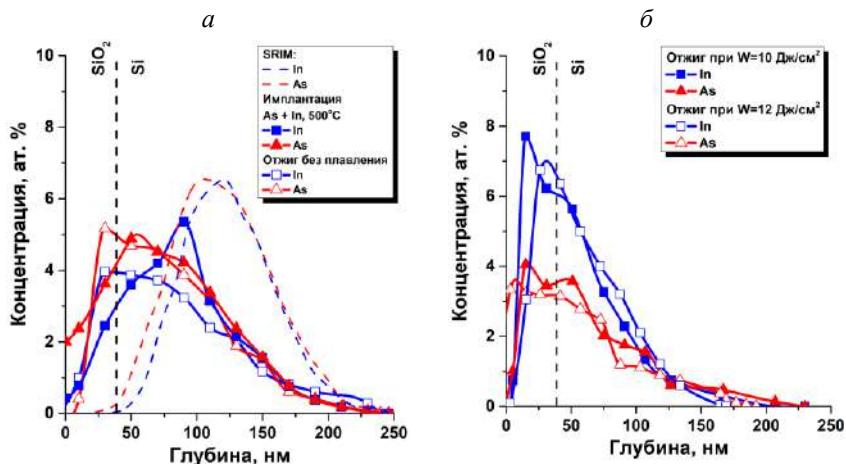


Рис. 1. Моделированные (SRIM'2013) (а) и рассчитанные из спектров POP глубинные профили атомов As и In в структуру SiO<sub>2</sub>(40 нм)/Si, имплантированного при температуре 550 °С, после электронных термообработок (а, б)

Как видно из рис. 1, а, «горячие» условия имплантации приводят к уширению профилей In и As, при этом концентрация имплантированной примеси в пике заметно снижает-

ся (до 5,5 ат.% – для In, до 5 ат.% – для As) по сравнению с расчетными данными. Максимумы профилей In и As также смещаются к поверхности из-за неравновесной диффузии. Потеря примеси в процессе имплантации для In и As составляет 12%. Последующие электронные обработки (рис. 1, а, б) приводят к значительному перераспределению атомов примеси и смещению максимумов профилей In и As на глубину 20 – 30 нм в слой SiO<sub>2</sub>. В случае отжига с расплавлением имплантированного слоя наблюдается сужение глубинных примесных профилей с возрастанием концентрации In в максимуме до 9 и 7 ат.% при отжиге с  $W = 10$  и  $12$  Дж/см<sup>2</sup> соответственно. Наибольшие потери примеси (~ 50%) зарегистрированы для мышьяка после отжига с плотностью энергии  $W = 10$  Дж/см<sup>2</sup>.

Результаты ПЭМ-исследований представлены на рис. 2. Для всех образцов после электронных обработок регистрируется слой вторичных дефектов, преимущественно дислокационных образований (размерами от 100 нм до 2 мкм) вдоль кристаллографических плоскостей семейства (001). При отжиге с плотностью энергии  $W = 10$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается контраст светлых и темных пятен, что может свидетельствовать о перераспределении примеси в образце и формировании зон с различной плотностью. Стоит добавить, что формирование нанокластеров InAs не наблюдается, однако можно предположить, что размеры нанокластеров слишком малы для регистрации на микроскопе с данной разрешающей способностью.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света отожжённых структур. Интенсивная полоса при  $520$  см<sup>-1</sup> – сигнал от кремниевой подложки, тогда как при  $218$  см<sup>-1</sup> и  $238$  см<sup>-1</sup> проявились полосы, обусловленные TO и LO фононами InAs. Стоит отметить, что наибольшая интенсивность полос от InAs проявилась для образца без плавления. После

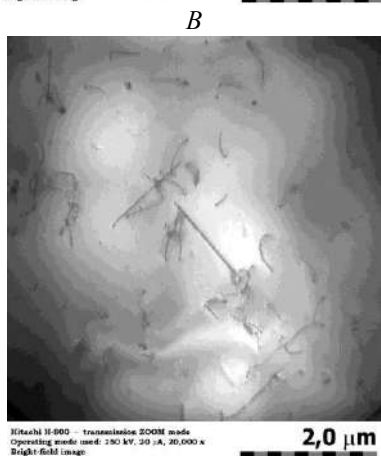
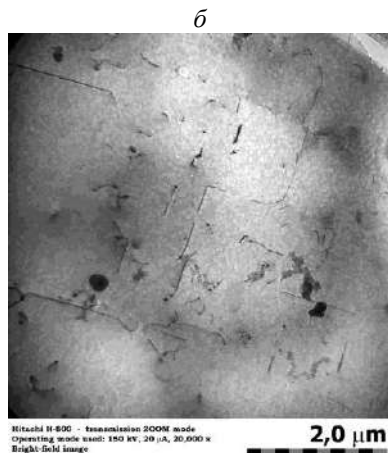
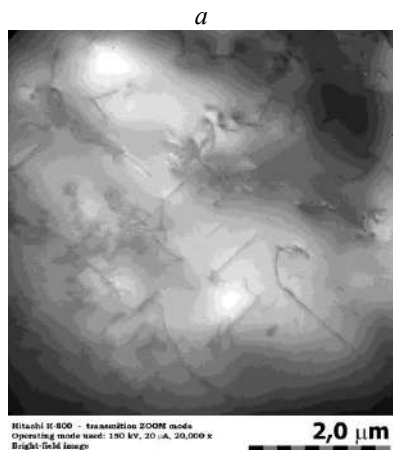


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-микрофотографии в геометрии “plan-view” структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имплантированных ионами As и In, после электронно-лучевых обработок

импульсного электронного отжига при плотностях энергии 10 – 12 Дж/см<sup>2</sup> также получен сигнал от кристаллического InAs, однако интенсивность его слабее. Согласно данным РОР количество примеси в образцах после отжига при  $W = 10 - 12$  Дж/см<sup>2</sup> не меньше, чем в образце после отжига без плавления. Следовательно импульсный лазерный отжиг при 10 – 12 Дж/см<sup>2</sup> приводит к растворению и/или “аморфизации” синтезированных нанокристаллов InAs. Уменьшение сигнала

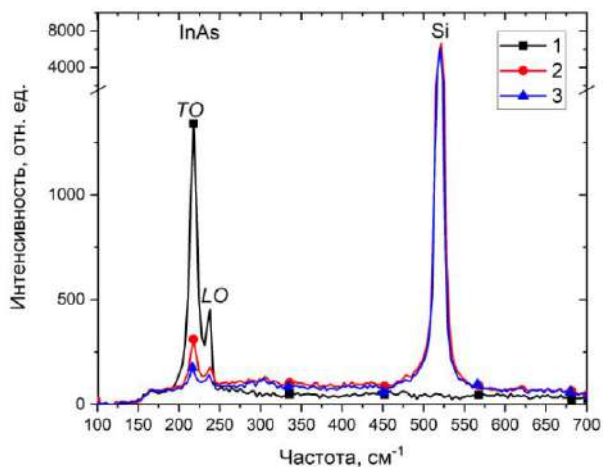


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имплантированных ионами As и In, после электронно-лучевых обработок: 1 – без проплавления; 2 –  $W = 10 \text{ Дж/см}^2$ ; 3 –  $W = 12 \text{ Дж/см}^2$

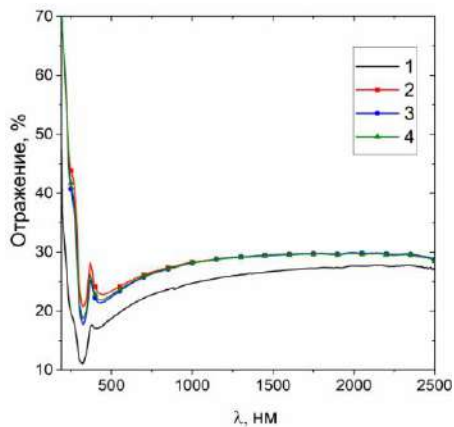


Рис. 4. Спектры отражения структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имплантированных ионами As и In, после электронно-лучевых обработок: 1 – без плавления, 2 –  $W = 8 \text{ Дж/см}^2$ , 3 –  $W = 10 \text{ Дж/см}^2$ , 4 –  $W = 12 \text{ Дж/см}^2$



от InAs при увеличении плотности энергии вероятнее всего обусловлено снижением концентрации примеси в максимуме распределения.

На рис. 4 представлены спектры отражения отожжённых структур. Максимум при 370 нм, соответствующий критической точке зонной структуры кремния, свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя кремния. Наибольшее падение интенсивности отражения (11%) в УФ области было зарегистрировано для образца, который был отожжен без расплавления имплантированного слоя. Такой эффект возможно связан с увеличением его показателя преломления вследствие диффузии примесей из кремния в оксидный слой, а также наличием мелкоразмерных кристаллов InAs, что подтверждается данными КРС.

В ходе работы были изучены структурные и оптические свойства образцов  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ , имплантированных индием и мышьяком до концентраций  $\sim 6 \text{ ат.}\%$  с последующим электронно-лучевым микросекундным отжигом. Было показано, что электронный отжиг приводит к сдвигу максимумов концентрации In и As в слой  $\text{SiO}_2$  с одновременным сужением глубинных профилей распределения примесей и увеличением концентрации примеси In в максимуме до 9 ат.%. По данным ПЭМ, после электронных обработок формируется слой дефектов дислокационного типа. Методом КРС обнаружено формирование нанокластеров InAs в имплантируемых слоях. Причем интенсивность сигнала от InAs в образцах после электронного отжига без плавления заметно выше, чем после отжига при плотностях энергии 10 – 12 Дж/см<sup>2</sup>.

## ПОГЛОЩЕНИЕ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЯХ Si/SiC

**А. И. Мухаммад, Н. В. Полонский,  
М. В. Лобанок, П. И. Гайдук**

**Введение.** Эффективные поглотители инфракрасного излучения применяются во множестве важных устройств в разных областях от тепловизионной съемки до инфракрасной спектроскопии [1]. В качестве поглотителей можно использовать периодически структурированные слои высоколегированного кремния [2]. Известно, что при вакуумно-термическом выращивании SiC на кремнии происходит формирование пустот микронных размеров на границе раздела SiC/Si [3]. Образующийся при этом «окошечный» слой кремния может быть эффективным поглотителем в инфракрасном диапазоне спектра. При этом в среднем ИК-диапазоне в слоях SiC происходит возбуждение фононных поляритонов [3], что также может быть использовано в микроболометрических устройствах. В настоящей работе методами FDTD моделирования получены спектры поглощения структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC, а также исследована зависимость спектров поглощения структур SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC от состава подложки.

**Материалы и методы.** На Si-подложку осаждались слои SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной 165 и 150 нм соответственно, после чего осаждался слой поликристаллического кремния (ПКК) толщиной 500 нм, легированного до  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

На слое ПКК методом быстрой вакуумно-термической карбидизации был сформирован слой карбида кремния (SiC) толщиной 70 нм (рис. 1, а). В ходе формирования SiC в слое ПКК образовывались пустоты (поры) [3], размер которых

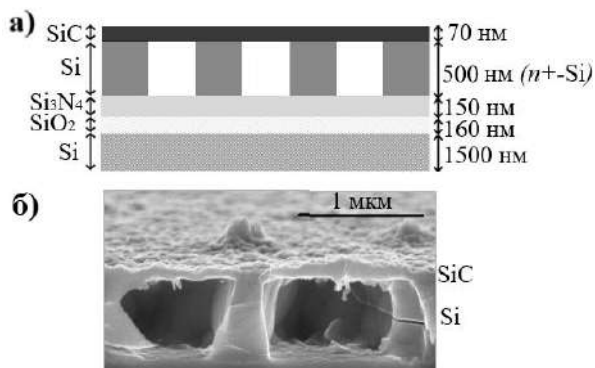


Рис.1. Схема исследуемой структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC (а), РЭМ-изображение слоев Si/SiC с пустотами в слое Si, образованными в процессе карбидизации (б)

составлял около 2 мкм. Размер оставшихся перегородок кремния варьировался от 0.5 мкм до 2 мкм (рис 1, б).

Спектры поглощения инфракрасного излучения исследуемых структур были получены методом конечных разностей во временной области [2]. Интенсивность поглощения рассчитывалась исходя из соотношения  $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ , где  $R(\lambda)$  – доля отраженного и  $T(\lambda)$  – доля прошедшего излучения. Оптические характеристики диоксида кремния и нитрида кремния были взяты в литературе, а оптические характеристики SiC и  $n^+$ -Si рассчитывались с помощью подхода Друде [2, 4]. Для упрощения расчетов использовались периодические граничные условия.

**Результаты и обсуждения.** На рис. 2 приведены теоретически рассчитанные спектры поглощения структуры подложка/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC в зависимости от типа подложки. Толщина подложки – кремния (Si или  $n^+$ -Si) составляла 1500 нм, тогда как подложка Ti была более тонкой (200 нм), поскольку спектры поглощения структуры Ti/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC при дальнейшем увеличении толщины слоя Ti не изменялись [2].

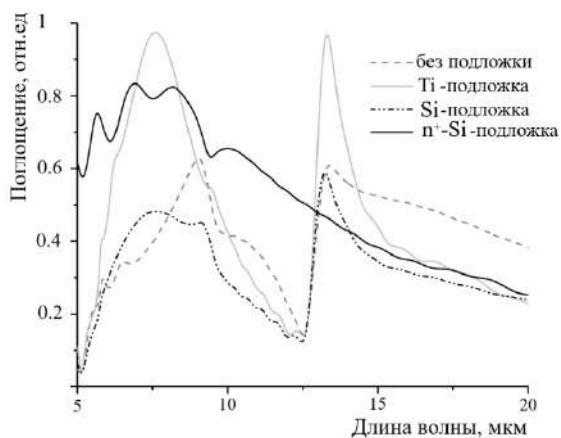


Рис. 2. Спектры поглощения структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$  в зависимости от типа подложки

В спектре поглощения структуры без подложки, как и в спектрах поглощения структур  $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$  и  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$ , наблюдается два пика поглощения на длинах волн 8 мкм и 13 мкм. Но интенсивность поглощения в этих пиках для разных структур значительно различается. Так, структура с подложкой из титана поглощает около 97%, тогда как структура без подложки поглощает меньше 60% в пике на длине волны 13 мкм. Для структуры с Si-подложкой также характерен пик поглощения на длине волны 13 мкм, который почти полностью совпадает с пиком поглощения в спектре структуры без подложки. В диапазоне 14–20 мкм поведение кривой поглощения структуры с Si-подложкой схоже с поведением кривых поглощения структур с p<sup>+</sup>-Si-подложкой и подложкой из титана. В спектре поглощения структуры с p<sup>+</sup>-Si-подложкой пик поглощения на длине волны 13 мкм не наблюдается, в то время как интенсивность пика поглощения на длине волны 8 мкм составляет более 80%.

На рис. 3 представлены теоретически рассчитанные

спектры поглощения структур  $n^+$ -Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC в зависимости от размера перегородок Si. На выносном рисунке приведена схема слоя ПКК с пустотами размером  $a$  и перегородками размером  $b$ .

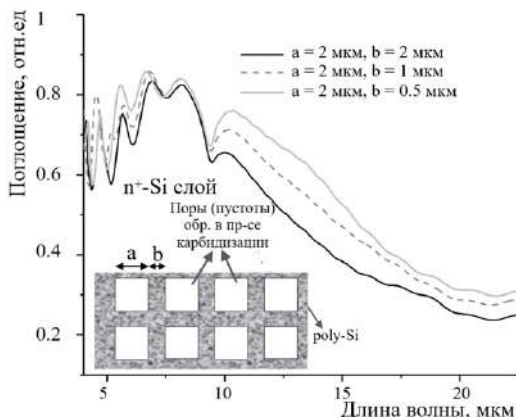


Рис. 3. Спектры поглощения структур Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si/SiC с разным размером перегородок Si

Для всех кривых поглощения на рис. 3 характерно наличие пиков на длинах волн 6 мкм, 7 мкм, 8 мкм, которые вероятнее всего связаны с интерференционными эффектами [2]. Интенсивность поглощения в этих пиках отличается меньше, чем на 10%, но с увеличением размера перегородок интенсивность поглощения уменьшается. В диапазоне 10–20 мкм интенсивность поглощения также увеличивается с уменьшением перегородок в слое ПКК. Так, например, на длине волны 12.5 мкм интенсивность поглощения увеличивается от 50% для структуры с  $b = 2$  мкм и до 70% для структуры с  $b = 0.5$  мкм. Увеличение уровня поглощения при уменьшении размера перегородок в слое кремния может свидетельствовать о возникновении плазмон-поляритонных колебаний в порах, поскольку уменьшение размера перегородо-

док ведет к уменьшению количества вещества, что в свою очередь должно приводить к уменьшению уровня поглощения.

Некоторые из полос поглощения могут быть объяснены колебаниями валентных связей в диэлектрическом слое. Небольшой пик поглощения на длине волны около 9–9.5 мкм связан вероятнее всего с такими колебаниями в слое диоксида кремния [2], наиболее заметен этот пик в спектре поглощения структуры  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$ . Пик поглощения на длине волны 13 мкм, характерный для всех исследованных структур, кроме структуры с высоколегированной подложкой, может быть связан с поглощением в слоях  $\text{Si}/\text{SiC}$ . Мы предполагаем, что этот пик не наблюдается в структуре с  $\text{n}^+$ - $\text{Si}$ -подложкой, поскольку в диапазоне 12–15 мкм происходит сильное поглощение в относительно толстом слое легированного кремния.

**Заключение.** Таким образом с помощью метода конечных разностей во временной области были получены спектры поглощения структур  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$  в диапазоне 4–23 мкм. Установлено, что уровень поглощения структуры без подложки составляет менее 60% во всем исследованном диапазоне. Структура  $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$  поглощает более 80% падающего на нее излучения в диапазоне 7–8.5 мкм, а структура  $\text{n}^+$ - $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$  – в диапазоне 6–8.5 мкм. Показано, что структура с подложкой из титана обеспечивает узкополосное поглощение на длине волны около 13 мкм. Установлено, что с уменьшением размера перегородок кремния в структуре  $\text{n}^+$ - $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{SiC}$  в 4 раза, интенсивность поглощения в этой структуре в диапазоне 10–15 мкм увеличивается почти в полтора раза.

Исследования выполнены в рамках проекта Т22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052).

## Литература

1. Tan C. L. Emerging technologies for high performance infrared detectors / C. L. Tan, H. Mohseni // *Nanophotonics*. – 2018. – Vol. 8. – P. 169–197.
2. Мухаммад А. И. Влияние толщины n-Si подложки и уровня ее легирования на поглощающие свойства кремниевых плазмонных структур в инфракрасном диапазоне / А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук // *ЖПС*. – 2021. – Т. 88. – № 6. – С. 923–930.
3. Лобанок М. В. Температурная зависимость роста 3С–SiC при быстрой вакуумно-термической обработке кремния / М. В. Лобанок, П. И. Гайдук // *Доклады БГУИР*. – 2023. – Т. 21. – № 4.
4. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids / E. D. Palik // Academic Press. 1985. – Vol. 2. – 665 p.

**СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КЛАСТЕРАХ  
АЛМАЗА С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ  
«ЭЛЕМЕНТ IV ГРУППЫ–ВАКАНСИЯ»:  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**А. П. Низовцев<sup>1,2\*</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>2,3</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>,  
D. Lyakhov<sup>5</sup>, D. Michels<sup>5</sup>, Н. И. Каргин<sup>2</sup>, С. Я. Килин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>НИЯУ «МИФИ», г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем БГУ, г. Минск, Беларусь

<sup>5</sup>King Abdullah University of Science and Technology (KAUST),  
Thuwal, Saudi Arabia

Одной из наиболее перспективных платформ для реализации квантовых технологий являются связанные электронно-ядерные спиновые системы в твердых телах, в которых электроны играют роль «быстрых» кубит, а ядерные спины могут долго хранить квантовую информацию из-за их исключительно высокой изолированности от окружения. Наиболее известным и хорошо изученным представителем таких систем является центр «азот-вакансия» (NV– центр) в алмазе [1], связанный сверхтонким взаимодействием (СТВ) с собственным ядерным спином  $^{14}\text{N}$  или с ядерными спинами  $^{13}\text{C}$ , присутствующими в решетке естественного алмаза в количестве  $\sim 1.1\%$ . Недавно были идентифицированы другие парамагнитные центры окраски в алмазе [2], обладающие даже лучшими характеристиками для различных квантово-технологических приложений по сравнению с NV-центром. Среди них значительное внимание привлекли связанные с вакансиями одиночные атомы элементов IV группы (Si, Ge, Sn, Pb), поскольку большая часть их флуоресценции прихо-



дится на узкую ( $\sim 1$  нм) бесфононную линию (БФЛ), тогда как для центров NV доля БФЛ составляет всего  $\sim 4\%$ . Предыдущие исследования этих дефектов были в основном направлены на изучение отрицательно заряженных центров, основное состояние которых имеет электронный спин  $S = 1/2$  [2]. Однако оказалось, что для них времена спиновой когерентности (величины важные для квантовых технологий) слишком малы для практических приложений, за исключением работы при субкельвиновых температурах.

Между тем, в качестве альтернативы этим отрицательно заряженным центрам существуют их нейтральные аналоги, имеющие основное орбитальное синглетное состояние с электронным спином  $S = 1$  [3, 4]. В частности, было показано [4], что нейтральный центр  $\text{SiV}^0$  имеет значительно большее время спиновой когерентности (до секунды при гелиевых температурах) по сравнению с его отрицательно заряженным аналогом  $\text{SiV}^-$ . Считается [4], что все нейтрально заряженные центры такого типа должны иметь большие времена когерентности, что делает их интересными для квантовых приложений. К настоящему времени изучены в основном электронные и оптические характеристики таких центров. Данные СТВ известны только для ближайших к Si атомов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$  в центре  $\text{SiV}^0$  [3]. Их теоретическое предсказание для электронно-ядерных спиновых систем  $\text{SiV}^{0-13}\text{C}$ ,  $\text{GeV}^{0-13}\text{C}$ ,  $\text{SnV}^{0-13}\text{C}$  и  $\text{PbV}^{0-13}\text{C}$  в алмазе является основной целью настоящей работы. Для этой цели мы используем моделирование методом DFT пассивированных водородом кластеров алмаза  $\text{C}_{84}[\text{EV}^0]\text{H}_{78}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), содержащих нейтральные центры окраски  $\text{SiV}^0$ ,  $\text{GeV}^0$ ,  $\text{SnV}^0$  и  $\text{PbV}^0$ .

Здесь мы изучаем электронно-ядерные спиновые системы  $\text{EV}^{-13}\text{C}$  в алмазе, являющиеся центрами окраски, состоящими из вакансии V и одиночного элемента IV группы и связанными СТВ с изотопическими ядерными спинами  $^{13}\text{C}$ , по-разному расположенными в решетке алмаза по отноше-

нию к атому E центра. Свойства центров изучались путем моделирования пассивированных водородом углеродных кластеров  $C_{84}[EV]H_{78}$ , содержащих расположенный в центральной части кластера центр EV, как это показано на рис. 1 для центра GeV.

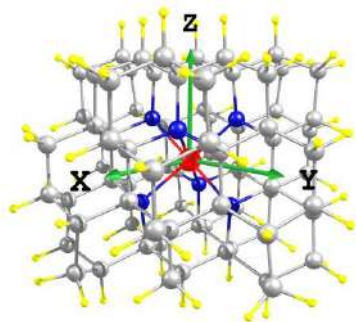


Рис. 1. Один из исследованных кластеров  $C_{84}[GeV^0]H_{78}$ , в котором атом Ge выделен красным, шесть ближайших к нему атомов углерода – синим, остальные атомы углерода – серым, а пассивирующие атомы водорода – желтым

Расчеты проводились для нейтральных кластеров в триплетном основном состоянии ( $S = 1$ ) с использованием теории функционала плотности (DFT) в пакете программ ORCA 5.0.3 [5]. Структуры были оптимизированы с использованием уровня теории DFT / UKS / BP86 / def2-TZVP / AUTOAUX. Затем были рассчитаны распределения полной спиновой плотности  $n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) - n\downarrow(\mathbf{r})$ , где  $n\uparrow$  и  $n\downarrow$  — плотности электронов с ориентацией спина вверх ( $\uparrow$ ) и вниз ( $\downarrow$ ), и найдены матрицы  $A_{KL}$ , описывающие СТВ электронного спина  $S = 1$  центров  $EV^0$  с ядерными спинами  $I = 1/2$  атомов  $^{13}C$ , расположенных во всех возможных позициях в релаксированных кластерах, с использованием уровней теории DFT / UKS / V3LYP/EPR-ii / TZVPP (Si,Ge) / def2-TZVP(Sn) / AUTOAUX. Расчеты проводились в системе координат, показанной на рис. 1, с началом на атоме E и осью Z, совпадающей с направлением (111) решетки алмаза. Были рассчитаны как изотропный, так и анизотропный вклады в матрицы СТВ  $A_{KL}$ .

Релаксированная геометрия исследованных кластеров имела обычную симметрию  $D_{3d}$ , в которой атом E, находящийся в междоузлии между двумя полувакансиями решетки, является центром инверсии. В кластерах имеется шесть эквивалентных атомов углерода, являющихся ближайшими соседями (БС) примесного атома E, расположенные на почти равных расстояниях от атома E, которые составляют  $\sim 2,05$ ,  $\sim 2,09$ ,  $\sim 2,16$  и  $2,20$  Å в случаях E = Si, Ge, Sn и Pb соответственно. Инверсионная симметрия центров обеспечивает отсутствие у них постоянного электрического дипольного момента и, благодаря этому, частота их оптического перехода является не чувствительной к вариациям деформации решетки алмаза. Во всех случаях спиновая плотность была в основном положительной и локализованной на шести эквивалентных атомах C, являющихся БС атома E центра. При меньших значениях спиновая плотность оказывается распределенной довольно далеко от атома E и появляются области с отрицательной спиновой плотностью.

Используя найденные распределения спиновой плотности, были рассчитаны матрицы  $A_{kl}$ , описывающие СТВ электронного спина  $S = 1$  центров с ядерными спинами  $I = 1/2$  атомов  $^{13}\text{C}$ , расположенными во всех возможных позициях во всех изученных кластерах. Здесь мы ограничимся представлением только результатов расчетов для шести конкретных систем  $\text{EV}^0-^{13}\text{C}$ , в которых ядра  $^{13}\text{C}$  являются БС атома E центров. В случае кластера  $\text{C}_{84}[\text{SiV}^0]\text{H}_{78}$  расчеты проводились с использованием двух уровней DFT: DFT/B3LYP/TZVPP/AUTOAUX/decontract и DFT/B3LYP/EPR-ii/TZVPP(Si)/decontract, из которых второй дал результаты, которые лучше согласуются с имеющимися экспериментальными данными работы [3]. Поэтому мы использовали этот второй уровень теории для расчета параметров СТВ для остальных исследованных кластеров. Полученные расчетные данные приведены в таблицах 1–3.

Таблица 1

Соответствия теоретических и расчетных данных

Уровни теории	Axx	Ayy	Azz
1)DFT/B3LYP/TZVPP	31.17/30.74	31.36/30.92	72.50/70.99
/AUTOAUX/	31.20/30.76	31.39/30.94	72.66/71.13
decontract;	31.25/30.81	31.44/30.99	72.80/71.27
2)DFT/B3LYP/ EPR-	31.35/30.91	31.54/31.09	73.08/71.53
ii/TZVPP(Si)/	31.37/30.93	31.56/31.10	73.16/71.62
decontract	31.44/31.01	31.63/31.19	73.33/71.79
Эксперимент [3]	30.2	30.2	66.2

Рассчитанные при использовании двух уровней теории (первое и второе значения в таблице соответственно) главные значения  $A_{KK}$  (в МГц) диагонализированных матриц, описывающих СТВ электронного спина центра  $SiV^0$  с ядерными спинами атомов  $^{13}C$ , являющимися БС атома Si в кластере  $C_{84}SiV^0H_{78}$ .

Таблица 2

Данные для кластера  $C_{84}[GeV^0]H_{78}$

Уровень теории	Axx	Ayy	Azz
DFT/B3LYP/ EPR-	33.23	33.38	75.72
ii/TZVPP(Ge)/decontra	33.18	33.33	76.06
ct	33.14	33.29	75.91
	33.18	33.33	76.19
	33.07	33.23	75.91
	33.50	33.66	76.67

Таблица 3

Данные для кластера  $C_{84}[SnV^0]H_{78}$

Уровень теории	Axx	Ayy	Azz
DFT/B3LYP/ EPR-	20.55	20.61	62.29
ii/TZVPP(Sn)/decontra	20.46	20.5	62.17
ct	20.49	20.54	62.22
	20.52	20.58	62.30
	20.50	20.55	62.26
	20.60	20.66	62.40

Аналогичные данные о рассчитанных характеристиках СТВ для систем  $EV^0-^{13}C$ , содержащих более удаленные ядерные спины  $^{13}C$ , а также данные для  $PbV^0$ , будут представлены в расширенной публикации позже.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект РФФИ 21-42-04416. Все расчеты с использованием пакета ORCA были выполнены на суперкомпьютере Ibex HPC университета KAUST. Авторы благодарят команду KAUST Supercomputing Core Lab за помощь в выполнении задач на узлах Skylake.

## Литература

1. Doherty M. W. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond / M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney [et al.] // *Phys. Reports.* – 2013. – Vol. 528. – P. 1.
2. Chen D. Building Blocks for Quantum Network Based on Group-IV Split-Vacancy Centers in Diamond / D. Chen, N. Zheludev, W. Gao // *Adv. Quantum Technol.* – 2019. – P. 1900069.
3. Edmonds A. M. Electron paramagnetic resonance studies of silicon-related defects in diamond / A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. J. Twitchen, S. D. Williams // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 245205.
4. Thiering G. The  $(eg \times eu) \times Eg$  product Jahn–Teller effect in the neutral group-IV vacancy quantum bits in diamond / G. Thiering, A. Gali // *npj Computational Materials.* – 2019. – Vol. 5. – P. 18.
5. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* – 2012. – Vol. 2. – P. 73.

## **ПЛАЗМЕННЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОКРЫТИЯ ГИДРОКСИАПАТИТ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ**

**Е. О. Осипова, О. А. Маркелова,  
В. А. Кошуро, А. А. Фомин**

Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю. А., г. Саратов, Россия

К внутрикостной части имплантатов предъявляется ряд требований с точки зрения структурно-морфологических (пористость, твердость, модуль упругости и др. [1]) и медико-биологических свойств (биосовместимость или биоинертность [2], скорость остеоинтеграции [3]).

Для придания внутрикостным имплантационным конструкциям заданных параметров биосовместимости формируют различными методами поверхностные структуры и покрытия [4].

В качестве материала для формирования покрытий широкое распространение получил гидроксиапатит (ГА), который по структуре и свойствам схож с костной тканью [2]. Преимуществом ГА является также возможность его модификации как в процессе синтеза, так и после него [5].

Получать покрытия, обладающие высокой пористостью наравне с достаточной твердостью, позволяет метод плазменного напыления (ПН). У данного метода есть ряд недостатков: низкая адгезионно-когезионная прочность и неравномерность фазового состава формируемых поверхностных слоев. Для устранения данных недостатков и придания прочностных характеристик используют различные методы

модификации напыленных покрытий, например, электрофизическую обработку лазерным излучением, электромеханическую обработку. В ряде случаев предлагается применять при напылении модифицированные порошки, что позволяет формировать высокопрочные композитные покрытия [6, 7]. Рядом авторов предлагается применять плакированные порошки [8]. Еще одним способом повышения механических характеристик (прочности и ударной вязкости) полимера или керамики материала является введение в структуру углеродных структур, например нанотрубок [9]. Углеродные нанотрубки (CNT) классифицируются на два типа: одностенные (SWCNT) и многостенные (MWNT). CNT имеют большую площадь поверхности и отличаются высокой механической прочностью [10]. Поэтому введение в структуру напыленного покрытия нанообъектов повышает механические характеристики и биосовместимость поверхности в целом [11].

Цель работы заключалась в исследовании влияния тока дуги при плазменном напылении порошковой шихты, состоящей из ГА и SWCNT, на микротвердость и микроструктуру формируемых покрытий.

Исследование проводилось на титановых образцах диаметром 14 мм, высотой 2 мм. Перед нанесением покрытия поверхность образцов подвергали абразивно-струйной обработке порошком электрокорунда дисперсностью  $300 \pm \pm 2$  мкм. Очистка от технологических загрязнений проводилась в растворе ПАВ в УЗ ванне в течение 5 мин.

Перед формированием покрытия из порошковой шихты (25 г ГА и 0,5 г SWCNT) на образцы предварительно напыляли подслои титана марки ПТС дисперсностью 100–150 мкм. Формирование ГА покрытия с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (ГА+SWCNT) проводилось при следующих режимах (таблица) на установке УПН-28:

## Режимы плазменного напыления покрытий ГА+SWCNT

Режим	Ток дуги, А	Дистанция напыления, мм	Расход транспорт. газа, л/мин	Расход плазмообр. газа л/мин
1	300±5	150–170	10–12	25–30
2	350±5			
3	400±5			

Микротвердость полученных покрытий исследовалась при помощи микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке на индентор 20 гс. Изучение морфологии поверхности проводилось с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU.

Покрытие, полученное при 1 режиме, имело глубокие поры и заметный слой, состоящий вероятно из ГА + SWCNT (рис. 1, а). Микротвердость титанового подслоя составила 324 HV<sub>0,2</sub>, модифицированного слоя – 315 HV<sub>0,2</sub>, твердость подложки – 136 HV<sub>0,2</sub>. В покрытии, полученном при данном режиме, наблюдались отдельные включения со значением микротвердости 893 HV<sub>0,2</sub>. Толщина слоя ГА + SWCNT составляла 120–135 мкм.

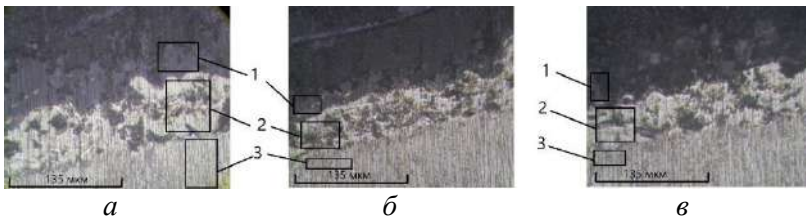


Рис. 1. Микроструктура покрытия на шлифе: а – режим 1; б – 2; в – 3; 1 – ГА+SWCNT; 2 – титановый подслой; 3 – подложка



Увеличение тока при напылении до 350 А привело к увеличению размера пор, а толщина слоя ГА+SWCNT уменьшилась на 15% (рис. 1, б). Микротвердость подслоя увеличилась и составила 706 HV<sub>0,2</sub>, микротвердость слоя ГА+SWCNT составила 320 HV<sub>0,2</sub>. Микротвердость подложки – 176 HV<sub>0,2</sub>.

Слой ГА+SWCNT при 3 режиме (рис. 1, в) слабо различим, что, предположительно, связано с термической деградацией SWCNT, твердость покрытия составила 336 HV<sub>0,2</sub>. Твердость титанового подслоя и металлической подложки составила 794 и 174 HV<sub>0,2</sub> соответственно.

На поверхности образцов, сформированных при токе дуги 300 А, видны оплавленные зерна порошка ГА размером 30–50 мкм, на которых имеются округлые частицы размером 3–5 мкм (рис. 2, а). Наблюдались микротрещины длиной 10–15 мкм и открытых пор диаметром 2–3 мкм.

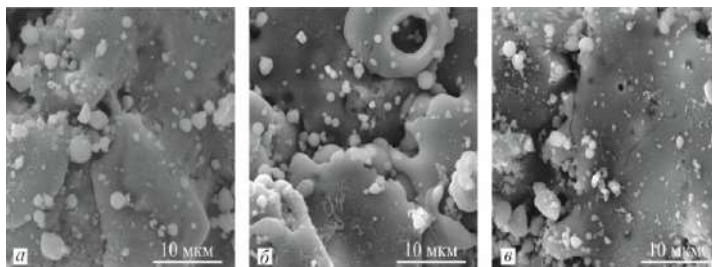


Рис. 2. Микроструктура ГА+SWCNT покрытия:  
а – режим 1; б – 2; в – 3

При увеличении тока дуги до 350 А (рис. 2, б) частицы в большей степени проплавляются, что способствует плотной укладке частиц в покрытии и растеканию их по поверхности основы. Размер отдельных крупных составляющих покрытия варьировался от 50 до 150 мкм. На поверхности частиц также зафиксированы образования округлой формы

размером 2–4 мкм. Имеются открытые поры размером до 9 мкм.

Увеличение тока дуги до 400 А способствовало наилучшему прогреванию напыляемых частиц, их расплавлению и осаждению на основу в виде плоских структур размером до 120 мкм (рис. 2, в). На поверхности визуализировались частицы округлой формы размером 1–3 мкм и частицы неправильной формы размером до 5 мкм.

Таким образом, с увеличением тока дуги плазматрона микротвердость титанового подслоя увеличивалась с 324 до 794 HV<sub>0,2</sub>, твердость слоя ГА+SWCNT изменялась от 315 до 336 HV<sub>0,2</sub>. Покрытие сформировано частицами размером 30–150 мкм, которые имеют более плотную упаковку к поверхности основы по мере увеличения тока дуги. Во всех образцах обнаружены открытые поры и микротрещины.

## Литература

1. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / С. В. Гнеденков, Ю. П. Шаркеев, С. Л. Синебрюхов [и др.] // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2012. – № 1 (47). – С. 12–19.
2. Покрытия титан-цирконий, сформированные электровзрывным методом на поверхности титановых имплантатов / К. В. Соснин., Д. А. Романов., В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов // Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та. – 2019. – № 3 (49). – С. 54–60.
3. Сравнительная оценка остеоинтеграции модифицированной лазерной поверхности титановых имплантатов, обработанных линейно-цепочечным углеродом // А. Н. Митрошин, А. С. Кибиткин, М. А. Ксенофонтов, Д. А. Космынин // Вестник Пензенского гос. ун-та. – 2017. – № 1 (17). – С. 9–16.

4. Surface coating of implants-a review / C. R. Gururaju, K. M. Raghu, R. Thanuja, K. Jayaprakash // Research review. – 2012. – № 4. – P. 32–35.

5. Баринов С. М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука. – 2005. – 204 с.

6. Pulsed laser modification of plasma-sprayed coatings: Experimental processing of hydroxyapatite and numerical simulation / S. Heyte, L. Pawlowski, I. Smurov, V. P. Veiko // Surface and Coatings Technology. – 2006. – № 201. – P. 2248–2255.

7. Посметьев В. И., Кадырметов А. М., Никонов В. О. Перспективные способы плазменного напыления покрытий с одновременной электромеханической обработкой / В. И. Посметьев, А. М. Кадырметов, В. О. Никонов // Воронежский науч.-техн. вестник. – 2013. – Т. 2, № 2 (4). – С. 88–91.

8. Яцкевич О. К. Технология модифицирования порошковых материалов на основе оксида алюминия для плазменного напыления / О. К. Яцкевич, О. Г. Девойно, М. А. Кардаполова // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2018. – № 4 (63). – С. 134–143.

9. Влияние углеродных нанотрубок на прочность полимерного композита «эпоксидная смола–углеродные нанотрубки» / А. Ю. Крюков, А. В. Шумянцев, К. А. Потапова, А. Н. Морозов, А. В. Десятов // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 4 (227). – С. 31–33.

10. Gupta N., Gupta S. M., Sharma S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications / N. Gupta, S. M. Gupta, S. K. Sharma // Carbon Lett., 2019. – № 29. – P. 419–447.

11. Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro / K. Balani, R. Anderson, T. Laha, [et al.] // Biomaterials. – 2007. – № 28. – P. 618–624.

**ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ  
ВОЗБУЖДЕНИЯ/РЕГИСТРАЦИИ  
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА ГКР**

**А. Ю. Панарин<sup>1</sup>, П. Мойзес<sup>2</sup>, С. Н. Терехов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
г. Минск, panarin@oelt.basnet.by

<sup>2</sup>Карлов Университет в Праге, г. Прага, Чехия

<sup>3</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
г. Минск, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

Метод гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) характеризуется чрезвычайно высокой чувствительностью, которая достигается для молекул, расположенных вблизи наноразмерных металлических структур. При падении на них света в локальных областях (так называемых “горячих пятнах”) происходит возрастание интенсивности электромагнитного поля и наблюдается многократное в миллион и более раз усиление сигнала ГКР по сравнению со случаем обычного комбинационного рассеяния [1]. Это позволяет использовать метод ГКР для получения детальной информации о структуре исследуемых объектов при предельно низких концентрациях, что является решающим фактором во многих аналитических приложениях, таких как медицинская диагностика, контроль качества лекарственных препаратов и пищевых продуктов, анализ состава сложных смесей, детектирование и идентификация следовых количеств веществ вплоть до регистрации одиночных молекул и клеток [2]. Несмотря на свои потенциальные достоинства, спектроскопия ГКР до сих пор так и не стала рутинным аналитическим

методом. Важной задачей остается создание недорогих плазмонных материалов для высокочувствительных сенсоров на основе ГКР.

Другой актуальной технологической задачей повышения чувствительности ГКР-сенсоров является оптимизация их конструкции с привлечением дополнительных эффектов. Наш опыт работы по формированию и исследованию плазмонных структур на поверхности пористых материалов говорит о том, что увеличение сигнала ГКР может быть достигнуто путем выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации спектров. Имеющиеся в настоящее время в литературе результаты экспериментальных и теоретических работ по изучению топологии распределения локального поля для наносистем из благородных металлов [3–5] создают основу для реализации такого подхода.

В работе [4] было установлено, что для наночастиц радиусом 50–80 нм наибольшая амплитуда поля на поверхности частицы наблюдается в направлении распространения падающей волны. Это означает, что в область «горячих пятен» будут попадать те молекулы аналита, которые располагаются с обратной по отношению к источнику возбуждения стороны и, таким образом, регистрация спектра ГКР в «проходящем свете» будет более эффективной, чем в случае использования традиционной  $90^\circ$  или обратной геометрии рассеяния (back scattering). Кроме того, детектор рассеянного света следует располагать не со стороны плазмонного покрытия, а со стороны прозрачной подложки, поскольку, как известно [5], область с максимальным коэффициентом усиления локального поля находится вблизи оптически более плотной среды.

Цель настоящей работы заключается в исследовании зависимости интенсивности спектров ГКР от геометрии возбуждения/регистрации, а также ориентации плазмонного по-

крытия и слоя аналита на стеклянных подложках относительно падающего излучения.

Для формирования плазмонных структур готовили коллоидные растворы НЧ серебра. Наночастицы синтезировали в водном растворе, содержащем:  $\text{NaHCO}_3$  (10 мМ);  $\text{AgNO}_3$  (0,3 мМ); цитрат Na (1,0 мМ); глюкозу (50 мМ), при ультразвуковой обработке в течение 3 ч.

Плазмонные покрытия из НЧ серебра на поверхности стеклянных подложек готовили методом адсорбционной иммобилизации. В качестве аналита был взят катионный  $\text{Cu(II)-5,10,15,20-тетраakis(4-N-метилпиридиний)}$  порфирин ( $\text{CuTMpyP4}$ ).

Спектры ГКР образцов регистрировали с помощью спектрометра Spex 270M (Jobin Yvon) при возбуждении излучением He-Cd лазера на длине волны 441.6 нм.

Для изучения влияния геометрии возбуждения и регистрации на интенсивность оптического сигнала спектры ГКР регистрировали при следующих условиях:

**DF** – “direct front side” – возбуждение и регистрация спектра со стороны слоя аналита.

**DB** – “direct backside” – возбуждение со стороны стеклянной подложки, регистрация со стороны аналита.

**IF** – “inverse front side” – возбуждение и регистрация со стороны подложки.

**IB** – “inverse backside” – возбуждение спектра со стороны аналита, регистрация со стороны подложки.

Схематическое изображение геометрии возбуждения и регистрации спектров ГКР в случае варианта “DF” показано на рис. 1. Для реализации указанных выше четырех вариантов получения спектров была проведена тщательная юстировка оптического пути возбуждающего излучения. Основное требование к оптической схеме заключалось в том, чтобы в каждом случае лазерное пятно попадало в одну и ту

же точку на поверхности образца при каждом измерении, поскольку вследствие неоднородности наноструктурного серебряного покрытия интенсивность спектров ГКР в разных участках поверхности образца могла значительно отличаться. Измерения спектров для каждого образца были проведены при возбуждении в 4-х различных точках.

На рис. 2 приведены спектры ГКР порфирина  $\text{CuTMPyP}$ , адсорбированного на плазмонной пленке из наночастиц серебра при различных условиях их регистрации. Каждый спектр представляют собой среднее из четырех измерений. Затененный контур показывает стандартное отклонение. Сравнительный анализ интенсивности спектров ГКР,

полученных при четырёх экспериментальных условиях, свидетельствует о том, что для образца с осаждённым на серебряную наноструктуру порфирином при варианте геометрии возбуждения/регистрация **IF** уровень сигнала выше, чем при любой другой геометрии. Так, интенсивность линии при  $392 \text{ см}^{-1}$  в условиях DF, DB и IB была примерно одинаковой: 29 250, 32 030 и 32 710 единиц соответственно. В то же время в варианте IF она составляла 45 390 единиц, что в 1.4 раза выше, чем в остальных случаях.

Таким образом, за счет выбора оптимальных условий регистрации спектров ГКР и в соответствии с известными в литературе результатами теоретических расчетов нам удалось повысить эффективность ГКР почти в полтора раза.

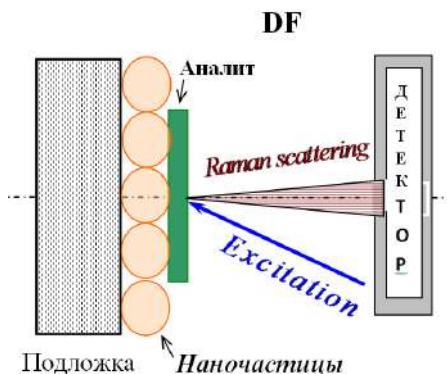


Рис. 1. Схема регистрации спектров ГКР: **DF** вариант

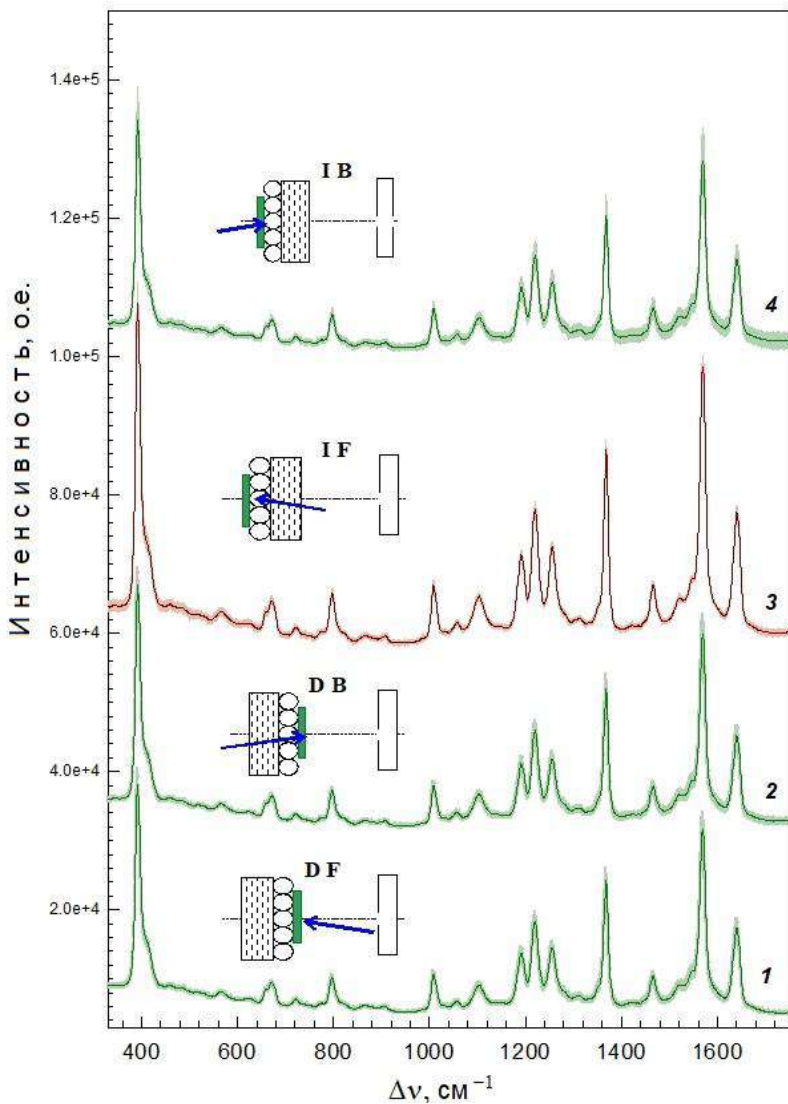


Рис. 2. Спектры ГРП CuTMруР на плазмонной пленке из серебра при различной геометрии возбуждения/регистрация



Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций 1.8».

### **Литература**

1. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy / M. Moskovits // *Rev. Mod. Phys.* – 1985 – Vol. 57. – P. 783–826.
2. Aroca, R. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy // J. Wiley, Chichester. – 2006.
3. Petryayeva, E. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing – A review / E. Petryayeva, U. J. Krull // *Analytica Chimica Acta.* – 2011. – Vol. 706. – P. 8–24.
4. Дынич Р. А. Влияние размеров металлических наночастиц на локальное поле вблизи их поверхности / Р. А. Дынич, А. Н. Понявина // *ЖПС.* – 2008. – Т. 75, № 6. – С. 831–837.
5. Resonant SPP modes supported by discrete metal nanoparticles on high-index substrates. / F. J. Beck [et. al.] // *Optics Express* – 2011. – Vol. 19, No. S2. – P. A146–A156.

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВНЕДРЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦУ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

**В. Б. Пикулев, С. В. Логинова**

ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия, pikulev@petsu.ru

*Рассмотрены оптические свойства композитных материалов, состоящих из углеродных наночастиц (УНЧ), импрегнированных в пористый кремний (ПК).*

*Показано, что синтезированные УНЧ обладают собственной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра, и взаимовлияние между УНЧ и ПК изменяет вид спектров и увеличивает деградационную стойкость ФЛ ПК.*

Наночастицы со структурой аморфного углерода, обладающие фото-, хеми- и электролюминесценцией в видимой области спектра, представляют интерес с практической точки зрения в первую очередь как биосовместимые и экологически чистые наносенсоры, визуализаторы и наноактиваторы для биологии и медицины [1].

С другой стороны, явление видимой люминесценции в УНЧ с узкой запрещённой зоной пока не находит однозначной физической интерпретации.

Нередко данное явление объясняют адсорбционным покровом на поверхности УНЧ, поскольку наблюдается присутствие гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и других фрагментов [2]. Характерной особенностью ФЛ углеродных квантовых точек считают зависимость максимума свечения от длины волны возбуждения, что не характерно для объяснения люминесценции с точки зрения эффектов квантового ограничения [3]. Важным преиму-

ществом практического использования УНЧ является большое количество простых и малозатратных способов их получения [2].

В наших экспериментах люминесцентно активные УНЧ были приготовлены, согласно [4], методом электролиза смеси этилового спирта (70 мл), воды (5 мл) и NaOH (0.62 г) при фиксированном значении напряжения с применением платиновых электродов в течение 4 ч (~150 мА, 30 В). Полученная после электролиза и отделённая от солей натрия суспензия УНЧ была подвергнута дополнительной фильтрации через полимерную мембрану с порами диаметром ~90 нм. После выпаривания жидкости при комнатной температуре осадок был диспергирован в изопропиловом спирте с помощью ультразвукового диспергатора. Полученная таким образом суспензия использовалась для капельного нанесения на полированную поверхность монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 и на структуру ПК с последующим высушиванием образцов при комнатной температуре.

Образцы ПК [5] были изготовлены хорошо известным методом электрохимического травления монокристаллического кремния КЭФ-4.5 ориентации (100) в растворе 1:1 плавиковой кислоты и изопропилового спирта при постоянной плотности тока (100 мА, 10 мин.) с последующей промывкой в изопропиловом спирте.

В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер (325 нм, 15 мВт). Измерения проводились с помощью спектрографа SOL SL-100M и камеры FLI ML 1107 с охлаждаемым ПЗС-детектором. Для низкотемпературных измерений образцы помещались в высоковакуумную камеру, охлаждение осуществлялось с помощью гелиевого криостата замкнутого цикла MSMP-1.10H.

Для создания композитов с ПК использовались как люминесцентно активные УНЧ, так и углеродные наночастицы, не проявляющие люминесцентную активность: фуллерены  $C_{60}$  и наночастицы углерода, выделенные из шунгитов [6]. Спектр ФЛ (рис. 1, *a*, кривая 1) люминесцирующих УНЧ при УФ возбуждении представляет собой широкий пик с максимумом при  $\sim 510$  нм и полушириной  $\sim 200$  нм.

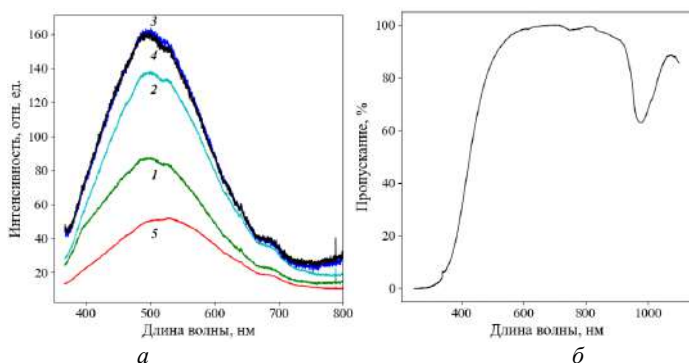


Рис. 1. ФЛ УНЧ на Si при различных температурах (*a*): 1 – 255 К, 2 – 196 К, 3 – 147 К, 4 – 20 К, 5 – нагрев до 355 К; спектр пропускания водного раствора УНЧ (*б*)

Охлаждение до  $\sim 150$  К приводит к двукратному увеличению интенсивности ФЛ, далее вплоть до 20 К вид спектра не меняется (кривая 4). Нагрев до температуры выше комнатной приводит к уменьшению интенсивности ФЛ (кривая 5). Воздействие температур выше 450 К в атмосфере приводит к необратимому тушению ФЛ. Спектр пропускания таких УНЧ (рис. 1, *б*), измеренный с помощью спектрофотометра СФ-56, ожидаемо показывает сильное поглощение в области  $< 400$  нм. Таким образом, люминесценция УНЧ имеет характерные особенности внутрицентральной, и её логично связать с адсорбированными на поверхности УНЧ органическими фрагментами.

Представленные на рис. 2 результаты показывают поведение спектров ФЛ при последовательном капельном нанесении слоёв УНЧ на полированную поверхность кремния (*а*) и на образец ПК (*б*). В эксперименте ширина щели фиксирована, что позволяет сравнивать все кривые рис. 2 между собой.

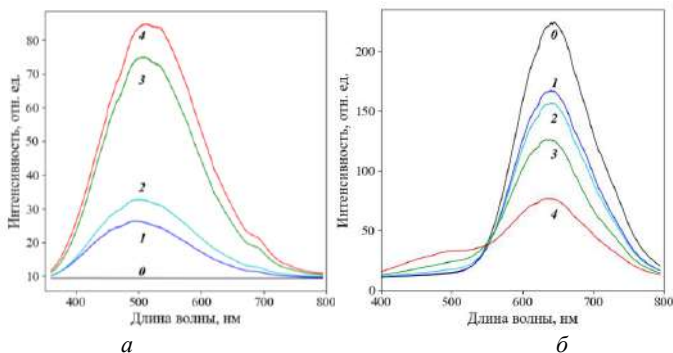


Рис. 2. ФЛ УНЧ на Si подложке (*а*), ФЛ композита УНЧ в ПК: 0 – отсутствуют УНЧ, 1 – 1 слой, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4 УНЧ (*б*)

ФЛ свежеприготовленного ПК имеет интенсивный максимум при 640 нм. Последовательное нанесение слоёв УНЧ в первую очередь приводит к тушению ФЛ ПК, при этом пик собственной ФЛ УНЧ начинает формироваться только после четырёхкратной процедуры их осаждения. При этом визуально цвет образца ПК не изменяется.

Аналогичный эксперимент был проведён с фуллеренами  $C_{60}$  и наночастицами шунгитового углерода. В этих случаях ФЛ УНЧ отсутствовала, а ФЛ ПК сходным образом уменьшалась по мере нанесения новых слоёв наночастиц. Это позволяет сделать вывод о том, что углеродные наночастицы различной природы играют роль поверхностных центров безызлучательной рекомбинации для кремниевых наноструктур. При этом ФЛ УНЧ в контакте с ПК, как видно из сравнения рис. 2 *а* и *б*, в значительной

степени оказалась подавлена, т. е. вероятность высвечивания низкоэнергетичных центров в такой структуре стала выше. Это свидетельствует о наличии в композите УНЧ-ПК механизмов переноса возбуждения между люминесцентными центрами различной природы.

Роль УНЧ в матрице ПК, тем не менее, не сводится только к взаимному подавлению люминесценции. Известно, что люминесценция ПК при УФ возбуждении быстро деградирует в контакте с атмосферой, что обычно связывают с окислением поверхности кремниевых наноструктур [7]. В композите УНЧ (4 слоя) в ПК интенсивность ФЛ и форма спектра не изменяются при УФ-возбуждении в течение 1 ч в контакте с атмосферой, в то время как интенсивность ФЛ свежеприготовленного ПК за это время уменьшается в 1.8 раза, а пик смещается в длинноволновую область на ~ 10 нм.

Таким образом, УНЧ можно использовать для пассивации поверхности ПК с целью стабилизации ФЛ-отклика. Аналогичное повышение деградационной стойкости ФЛ также наблюдается при смешивании порошка кремниевых наночастиц, полученных механическим диспергированием ПК, и суспензии УНЧ с последующей сушкой. Наличие выявленного в спектрах ФЛ взаимовлияния между УНЧ и ПК при фотовозбуждении является специфическим свойством рассмотренного нанокompозитного материала, однако механизм этого взаимодействия пока неочевиден.

## Литература

1. Lin, S. Carbon nanodots with intense emission from green to red and their multifunctional applications / Sai Lin, Yinzi Cheng, Chun Lin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 742. – P. 212–219.

2. Wang, Y. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications / Youfu Wang, Aigio Hu // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – No. 2. – P. 6921–6939.

3. Люминесцентные углеродные наночастицы: способы получения, методы исследования, области применения / А. А. Кокорина, Е. С. Прихожденко, Г. Б. Сухоруков [и др.] // *Успехи химии*. – 2017. – Т. 86, № 11. – С. 1157–1171.

4. Deng, J. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols / Deng J., Lu Q., Mi N. [et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2014. – No. 20. – P. 4993–4999.

5. Kumar, V. Nanosilicon / Kumar V. – London: Elsevier, 2007. – 368 p.

6. Loginov, D. V. Structure of Nanocarbon Forms on the Basis of Shungite / Loginov D. V., Pikulev V. B., Loginova S. V. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2021. – Vol. 15. – P. 337–340.

7. Передача энергии фотовозбуждения в нанокompозите пористый кремний–фуллерен в кислородсодержащей атмосфере / В. Пикулев, С. Кузнецов, А. Сарен [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2006. – Т. 32, № 3. – С. 75–80.

## **ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ ЧЕРЕЗ ОБЛАСТИ КОНТАКТА МЕЖДУ GaAs-КВАНТОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ С РАЗЛИЧНЫМ ПОПЕРЕЧНЫМ СЕЧЕНИЕМ**

**Д. В. Поздняков, А. В. Борздов, В. М. Борздов**

Белорусский государственный университет,  
г. Минск, borzdov@bsu.by

В настоящее время квантоворазмерные структуры с одномерным электронным газом, в частности полупроводниковые квантовые проволоки с прямоугольным поперечным сечением, представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения [1]. Известно, что для квантовых проволок на основе GaAs при значениях поперечных размеров  $25 \times 25 \text{ нм}^2$  и менее квантоворазмерные эффекты полностью определяют особенности электронного транспорта при нормальных условиях (300 К) [2].

Качество границ квантовых проволок может оказывать доминирующее влияние на характеристики переноса в них носителей заряда. Влияние неидеальности поверхности квантовых проволок на перенос электронов чаще всего учитывается в рамках приближения первого порядка квантовой теории возмущений путем учета процессов рассеяния электронов на шероховатостях границ/гетерограниц [2–4]. Такое приближение применимо только для малых отклонений реальной поверхности проволок от идеальной поверхности. В то же время, насколько нам известно, строгому квантовомеханическому анализу влияния на электронный перенос неоднородностей границ полупроводниковых квантовых проволок безотносительно амплитуды этих неоднородностей



посвящены считанные работы, в которых рассматриваются лишь частные случаи той или иной геометрии неоднородностей [5].

Целью настоящей работы стало исследование влияния геометрии одиночных дефектов поверхности GaAs-квантовых проволок в виде уступов (рис. 1) на перенос электронов в таких проволоках. Модель переноса электронов основана на строгом квантово-механическом описании распространения в рассматриваемых проволоках электронных волн де-Бройля [6], отражающихся с той или иной вероятностью от неоднородностей границ этих проволок.

Рассмотрим GaAs квантовую проволоку, расположенную вдоль направления  $Ox$  на плоской поверхности какого-либо изолятора, например,  $Al_2O_3$  (рис. 1).

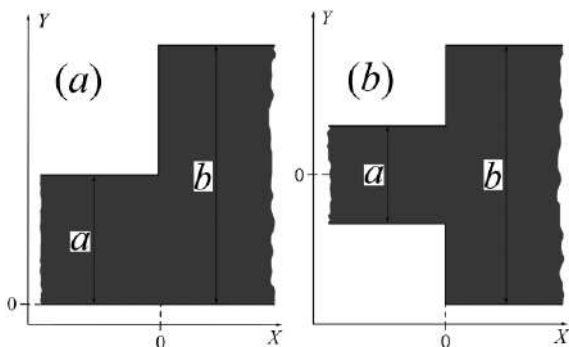


Рис. 1. Дефект в квантовой проволоке в виде уступа (*a*) и двойного уступа (*b*) при  $a = 40$  нм и  $b = 200$  нм

Для определенности будем считать, что поверхность изолятора лежит в плоскости  $XOY$ . Пусть вдоль направления  $OZ$ , то есть перпендикулярно поверхности изолятора, проволока имеет постоянную высоту  $h = 40$  нм по всей её длине, а вдоль направления  $OY$  может скачкообразно изменяться ее ширина  $w$  (от  $a$  до  $b$ ) для  $X = 0$ . Будем далее рассматривать

вероятность прохождения электронами соответствующих модельных дефектных областей проволоки в виде неоднородностей одной или двух её границ по направлению  $OY$  при условии, что все носители заряда, налетающие на эти дефектные области слева направо вдоль направления  $OX$ , находятся в  $\Gamma$ -долине GaAs в основном квантовом состоянии с соответствующей энергией  $E_1$  и обладают кинетической энергией  $E_k$ . Рассмотрим такой диапазон возможных значений ширины квантовой проволоки, для которого можно пренебречь влиянием на электронный перенос как непараболичности зонной структуры GaAs, так и переносом электронов в X- и L-долинах полупроводника. При этом используем приближение бесконечно высокого потенциального барьера на поверхности квантовой проволоки [2, 3].

Рассмотрим прохождение электронами областей уступа (рис. 1, *a*) и симметричного двойного уступа (рис. 1, *b*), образующихся между двумя проволоками с одинаковой высотой  $a$ , но с различной шириной  $a$  и  $b$ . Волновые функции в квантовой проволоке с уступом и симметричным двойным уступом могут быть представлены в виде:

$$\Psi(x, y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_p A_p \sin\left(\frac{p\pi y}{a}\right), & x \leq 0, 0 \leq y \leq a; \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q B_q \sin\left(\frac{q\pi y}{b}\right), & x > 0, 0 \leq y \leq b. \end{cases} \quad (1)$$

$$\Psi(x, y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_p A_p \cos\left(\frac{(2p-1)\pi y}{a}\right), & x \leq 0, -\frac{a}{2} \leq y \leq \frac{a}{2}; \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sum_q B_q \cos\left(\frac{(2q-1)\pi y}{b}\right), & x > 0, -\frac{b}{2} \leq y \leq \frac{b}{2}. \end{cases} \quad (2)$$

В равенствах (1) и (2)  $A_p = \delta_{p1} \exp(ik_p x) + r_p \exp(-ik_p x)$ ,  $B_q = t_q \exp(i\lambda_q x)$ ,  $\delta_{p1}$  – символ Кронекера;  $q, p, \in \mathbb{N}$ , где  $\mathbb{N}$  – множество натуральных чисел;  $r_p$  и  $t_q$  – неизвестные коэффициенты.

Для волновых векторов электронов введены обозначения:

$$k_p = \sqrt{2m^* (E_k + E_1^a - E_p^a) / \hbar^2}, \quad \lambda_q = \sqrt{2m^* (E_k + E_1^a - E_q^b) / \hbar^2},$$

$\hbar$  – постоянная Планка,  $m^*$  – эффективная масса электронов в  $\Gamma$ -долине GaAs,

$$E_p^a = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} + \frac{p^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2}, \quad E_q^b = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} + \frac{q^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* b^2}.$$

Коэффициенты  $r_p$  и  $t_q$  находятся из условия непрерывности волновой функции и её производной [9, 10]  $\forall y \in [0, b]$  при  $x = 0$  для уступа, и  $\forall y \in [-b/2, b/2]$  при  $x = 0$  для симметричного двойного уступа.

Вероятность прохождения электронами дефектной области ( $x = 0$ ) рассчитывается известным способом через отношение токов [7]. В рассматриваемом нами случае это отношение будет иметь вид

$$T = \sum_{\text{Im}(\lambda_q)=0} \frac{\lambda_q}{k_1} |t_q|^2 = 1 - \sum_{\text{Im}(k_p)=0} \frac{k_p}{k_1} |r_p|^2. \quad (3)$$

На рис. 2 и 3 приведены результаты расчета зависимости вероятности прохождения электронами дефектных областей GaAs квантовых проволок от кинетической энергии носителей заряда  $E_k$  в соответствии с формулой (3). Также на этих зависимостях выделены некоторые характерные точки.

Как следует из рис. 2 и 3, выход электронов из квантовой проволоки в квантовую полосу, а в пределе – в квантовый слой, происходит с почти единичной вероятностью уже

при минимальных значениях кинетической энергии электронов (в GaAs  $\forall b \geq a = 40$  нм:  $T > 0.9$  при  $E_k \geq 1$  мэВ). Данный факт позволяет подтвердить справедливость часто используемого во многих работах [8, 9] приближения идеального омического контакта на границе наноструктур с электронным газом различной размерности.

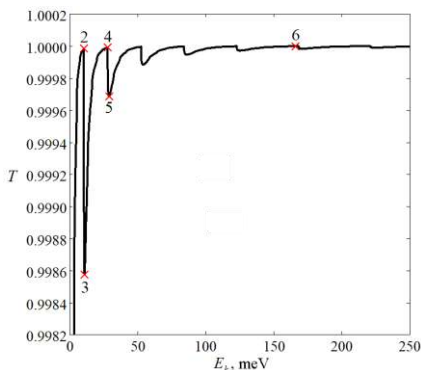


Рис. 2. Вероятность прохождения электронами уступа: 2 –  $E_k = 10.5$  мэВ; 3 –  $E_k = 11$  мэВ; 4 –  $E_k = 28$  мэВ; 5 –  $E_k = 29$  мэВ; 6 –  $E_k = 166$  мэВ

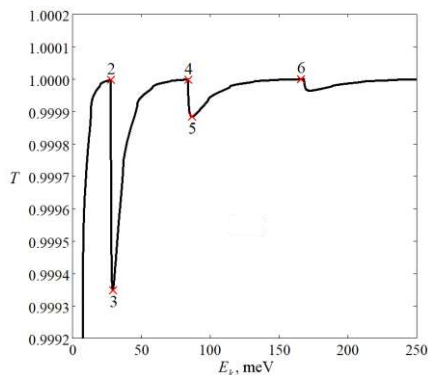


Рис. 3. Вероятность прохождения электронами двойного уступа: 2 –  $E_k = 28$  мэВ; 3 –  $E_k = 29.4$  мэВ; 4 –  $E_k = 84$  мэВ; 5 –  $E_k = 87$  мэВ; 6 –  $E_k = 166$  мэВ

Таким образом, в данной работе исследовано влияние геометрии одиночных дефектов поверхности GaAs-квантовых проволок в виде уступов на перенос электронов. Модель переноса основана на строгом квантовомеханическом описании распространения электронных волн де-Бройля, которые с определенной вероятностью отражаются от границ крупных неоднородностей заданной формы и размеров. Расчеты проведены при условии, что электроны проводимости находятся в  $\Gamma$ -долине GaAs в основном квантовом состоянии, а эффектом непараболичности и разогревом носителей заряда, вызывающим их переход в X и L-долины, можно пренебречь.

## Литература

1. Абрамов И. И. Основы моделирования элементов микро- и нанoeлектроники / И. И. Абрамов. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. – 434 с.
2. Borzdov A. V. Effect of a transverse applied electric field on electron drift velocity in a GaAs quantum wire: a Monte Carlo simulation / A. V. Borzdov [et al.] // *Rus. Microelectronics*. – 2010. – Vol. 39, No. 6. – P. 411–417.
3. Pozdnyakov D. Influence of surface roughness scattering on electron low-field mobility in thin undoped GaAs-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires with rectangular cross-section / D. Pozdnyakov // *Phys. status solidi (b)*. – 2010. – Vol. 247, No. 1. – P. 134–139.
4. Nedjalkov M. Stochastic analysis of surface roughness models in quantum wires / M. Nedjalkov // *Computer Physics Communications*. – 2018. – Vol. 228. – P. 30–37.
5. Baskin L. M. On electron transport in 3D quantum waveguides of variable cross-sections / L. M. Baskin [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. S19–S22.
6. Bohm D. Quantum theory / D. Bohm – New York: Dover Publications, 1989. – 646 p.
7. Jensen K. L. Numerical simulation of field emission and tunneling: A comparison of the Wigner function and transmission coefficient approaches / K. L. Jensen, A. K. Ganguly // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 73, No. 9. – P. 4409–4427.
8. Rotkin S. V. Universal description of channel conductivity for nanotube and nanowire transistors / S. V. Rotkin, H. E. Ruda, A. Shik // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83, No. 8. – P. 1623–1625.
9. Wagner C. Empirical transport model of strained CNT transistors used for sensor applications / C. Wagner, J. Schuster, T. Gessner // *J. Comput. Electron.* – 2016. – Vol. 15. – P. 881 – 890.

## РАСЧЕТ КОНСТАНТ УПРУГОСТИ ДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

**П. В. Полякова, Р. Т. Мурзаев, Ю. А. Баимова**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия  
polina.polyakowa@yandex.ru

Двумерные углеродные материалы являются актуальным объектом исследований в последние годы, поскольку обладают уникальными свойствами. Они могут применяться в наноэлектронике, благодаря своим электронным свойствам или для создания деталей с высокой износостойкостью, так как отличаются высокой прочностью [1, 2]. В данной работе методом молекулярной динамики рассчитываются константы упругости двумерных углеродных материалов (графина и диамана).

Рассмотрены две основные конфигурации диамана: D-AA и D-AB (рис. 1) и пять конфигураций графитов:  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_3$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  (рис. 2). Размер начальных структур:  $L_x = 25$  нм,  $L_y = 25$  нм. Для сравнения также рассматриваются структуры, увеличенные в размерах в 4 раза. Все расчеты проводятся с использованием программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO [3]. В системе поддерживается постоянство температуры 0 К с помощью термостата Носе–Хувера. Расчеты выполнены с использованием NVT-ансамбля, периодические граничные условия применяются во всех направлениях. В направлении  $z$  ячейка моделирования увеличена до 2 нм. Толщина слоя диамана с водородом – 0.68 нм, без водорода – 0.46 нм, толщина графитов – 0.34 нм.

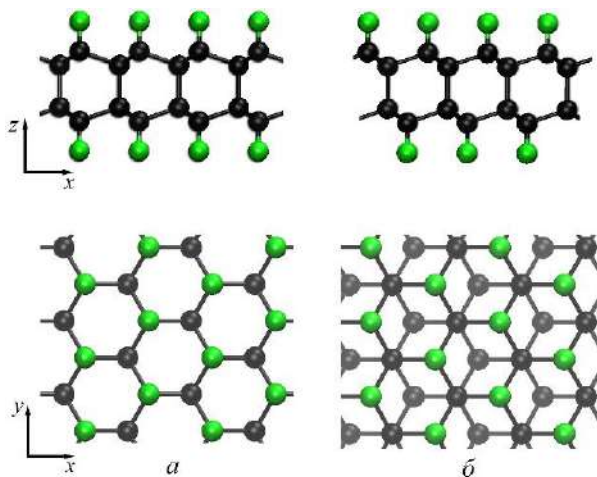


Рис. 1. Начальные структуры двух конфигураций алмаза:  $a$  – D-AA,  $b$  – D-AB в двух проекциях ось  $xz$ , ось  $xy$ . Зеленым показаны атомы водорода, черным – углерода

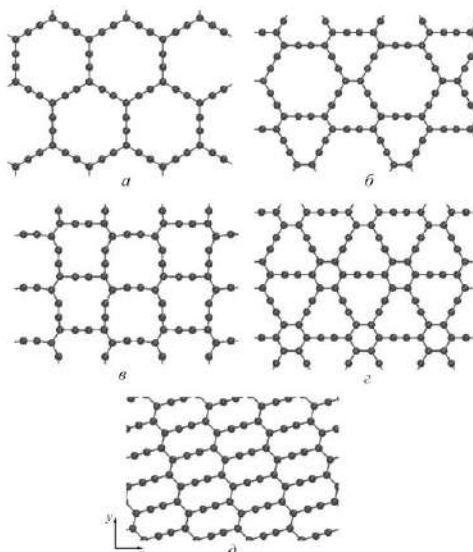


Рис. 2. Начальные структуры графитов в проекции на ось  $xy$  различных конфигураций:  $a$  –  $\alpha$ ,  $b$  –  $\beta_1$ ,  $в$  –  $\beta_3$ ,  $г$  –  $\gamma_1$  и  $д$  –  $\gamma_2$

Для исключения расчетных ошибок проводятся несколько численных экспериментов: рассматриваются структуры после одноосного растяжения до степеней деформации 0.001, 0.005 и 0.01; после одноосного сжатия до 0.001, 0.005 и 0.01; и отрелаксированные. После этого для каждой структуры проводится одноосное растяжение до 0.1% и рассчитываются константы жесткости для всех семи случаев. После чего находятся средние значения констант жесткости.

Установлено, что размер ячейки моделирования не влияет на значения констант упругости, поэтому далее в табл. 1 и 2 представлены средние значения констант жесткости алмазов и графитов соответственно для размера структур:  $L_x = 25$  нм,  $L_y = 25$  нм.

Таблица 1

Константы жесткости (в ГПа) для алмазов разных конфигураций

$C_{ij}$	D-AA	D-AB	D-AA+H	D-AB+H
$c_{11}$	1190.0	1187.0	797.16	798.09
$c_{12}$	62.0	78.51	46.56	46.03
$c_{44}$	563.7	549.9	374.53	375.45

Таблица 2

Константы жесткости (в ГПа) для графитов разных конфигураций

$C_{ij}$	$\alpha$	$\beta_1$	$\beta_3$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
$c_{11}$	257.95	374.34	447.22	523.96	1091.4
$c_{22}$	-	-	259.39	-	349.52
$c_{12}$	202.15	211.3	31.07	192.58	225.46
$c_{44}$	25.7	80.9	53.61	180.62	250.1



Были получены константы жесткости для диамана и графинов разной морфологии. Для всех структур получены высокие значения констант жесткости. Установлено, что морфология диамана не влияет на значения констант упругости, однако добавление водорода уменьшает его жесткость. Среди пяти конфигураций графина наибольшую жесткость демонстрирует  $\gamma_2$ , при этом у графинов  $\beta_3$  и  $\gamma_2$  константы жесткости  $c_{11}$  и  $c_{22}$  различны, что говорит об анизотропии структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Республики Башкортостан Российской Федерации для молодых ученых.

### Литература

1. Mechanical properties of a single-layer diamane under tension and bending / Y. C. Wu [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2021. – Vol. 125. – P. 915–922.
2. Diamond-Like C<sub>2</sub>H Nanolayer, Diamane: Simulation of the Structure and Properties / L. A. Chernozatonskii [et al.] // JETP Letters. – 2010. – Vol. 90. – P. 134–138
3. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interaction // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. – P. 6472–6486.

**ФАРМАКОФОРНЫЕ ДЕСКРИПТОРЫ КОНЬЮГАТА  
КАРБОПЛАТИН–ФУЛЛЕРЕНОЛ:  
DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**А. Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, Т. В. Безъязычная<sup>1</sup>, В. И. Поткин<sup>1</sup>,  
Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>1,2</sup>, С. Я. Килин<sup>3</sup>,  
А. П. Низовцев<sup>3</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>,  
Т. С. Пивоварчик<sup>4</sup>, В. А. Пушкарчук<sup>5</sup>,  
Dominik Ludewig Michels<sup>6</sup>, Dmitry Lyakhov<sup>6</sup>,  
В. А. Кульчицкий<sup>7</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск,  
alexp51@bk.ru, potkin@ifoch.bas-net.by

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

<sup>3</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск,  
kilin@dragon.bas-net.by

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, г. Минск, kut@inp.bsu.by

<sup>5</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, pushkarchuk@bsuir.by

<sup>6</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology,  
Saudi Arabia, dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa

<sup>7</sup>Институт физиологии НАН Беларуси, г. Минск,  
vladi@fizio.bas-net.by

*В работе приведены результаты моделирования методом DFT атомной и электронной структуры конъюгатов карбоплатина и фуллеренола (C<sub>60</sub>OH<sub>24</sub>), а также результаты теоретического изучения механизмов цитостатической активности данных комплексов.*

В эпоху повышения эффективности методов лечения и препаратов, используемых в современной нейроонкологии

большое значение приобретает направленная доставка диагностических и лекарственных субстанций в опухоль. Целью работы является исследование оптимальных и рациональных подходов к созданию наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов, таких как карбоплатин.

Водорастворимые производные углеродных наноструктур представляют собой перспективный материал для использования в качестве средства доставки лекарственных препаратов [1].

В данной работе изложены результаты изучения методами компьютерной квантовой химии структурных и электронных характеристик конъюгатов на основе  $C_{60}OH_{24}$ , а также возможных механизмов их формирования. Рассмотрены конъюгаты цитотоксического препарата карбоплатина ( $C_6H_{12}N_2O_4Pt$ ), который обозначим как CBDSA и фуллеренола ( $C_{60}(OH)_{24} + CBDSA$ ).

Поскольку исследование биологической активности и возможная доставка таких конъюгатов в экспериментах (*in vitro* и *in vivo*) имеет место в водном растворе, то при моделировании данных структур следует учитывать наличие растворителя – воды. В связи с этим в работе в рамках метода DFT/M062X/cc-pvdz/LANL2DZ (в дальнейшем метод DFT) с использованием программного пакета Gaussian16 проведены расчеты как для индивидуальных соединений, так и для их конъюгатов в двух вариантах: изолированные молекулы в вакууме и в водной среде, что имитирует ситуацию в живых клетках. Водная среда моделировалась в приближении PCM [2].

Результаты расчета структурных параметров CBDSA и конъюгата без учета и с учетом растворителя приведены на рис. 1, 2.

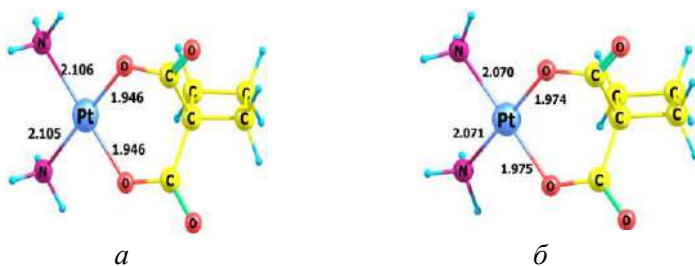


Рис. 1. Структура молекулы CBDCA после расчета методом DFT: *a* – в безводной среде; *б* – с учетом растворителя (воды). Расстояния приведены в Å

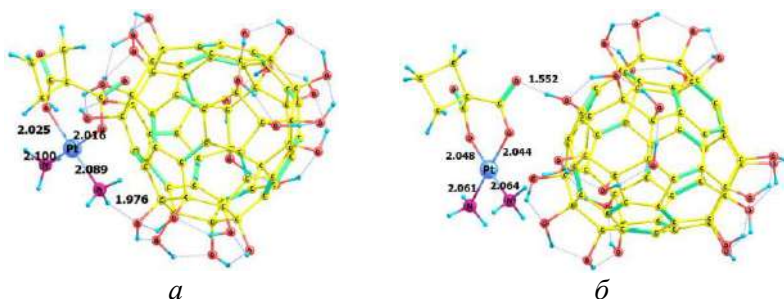


Рис. 2. Комплекс  $C_{60}(OH)_{24} + CBDCA$  после расчета методом DFT *a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды). Расстояния приведены в Å

Как представлено на рис. 1 и 2, при попадании CBDCA в воду происходит уменьшение длины связи Pt–N по сравнению с результатом для CBDCA в вакууме (примерно с 2.106 до 2.07 Å) и увеличению длины связи Pt–O (примерно с 1.946 до 1.974 Å).

Взаимодействие  $C_{60}(OH)_{24}$  с CBDCA в вакууме сопровождается уменьшением длины связи Pt–N по сравнению с результатом для «чистого» CBDCA (примерно с 2.1–1.976 Å) и увеличению длины связи Pt–O (примерно с 1.946 до 2.016–2.025 Å).

Эффект сольватации для комплекса  $C_{60}(OH)_{24} +$  CBDCSA проявляется в уменьшении длины связи Pt–N (примерно с 2.1–2.089 Å до 2.06 Å) и увеличению длины связи Pt–O примерно с 2.025–2.016 до 2.044–2.048 Å по сравнению с комплексом в вакууме.

Для изучаемых соединений выполнены также расчеты электронной структуры. Проведена оценка локализации верхней заполненной молекулярной орбитали и нижней свободной молекулярной орбитали (ВЗМО и НСМО соответственно) (рис. 3, 4)

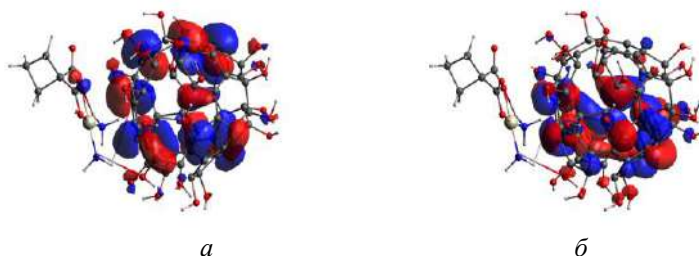


Рис. 3. Локализация: *а* – ВЗМО, *б* – НСМО комплекса  $C_{60}(OH)_{24} +$  CBDCSA после расчета методом DFT в безводной среде

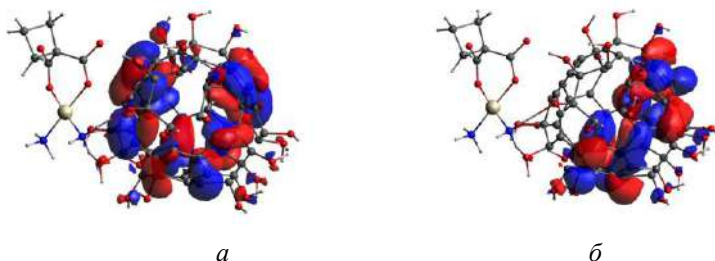


Рис. 4. Локализация: *а* – ВЗМО, *б* – НСМО комплекса  $C_{60}(OH)_{24} +$  CBDCSA после расчета методом DFT с учетом растворителя (воды)

Для дальнейшего анализа конъюгата  $C_{60}(OH)_{24} +$  CBDSA был использован еще один фармакофорный дескриптор – молекулярный электростатический потенциал (МЭП) [3]. Он позволяет оценить электростатическую составляющую энергии межмолекулярных взаимодействий и наглядно представить их в виде цветовых моделей (рис. 5).

Диаграмма МЭП может быть использована для прогнозирования реакционной способности и формирования активных центров взаимодействия. Отрицательный электростатический потенциал соответствует притяжению протона молекулы и оценивается по распределению полной электронной плотности в молекуле (оттенки красного), а положительный электростатический потенциал соответствует отталкиванию протона (оттенки синего). Потенциал изменяется в следующем порядке: красный < оранжевый < желтый < зеленый < синий.

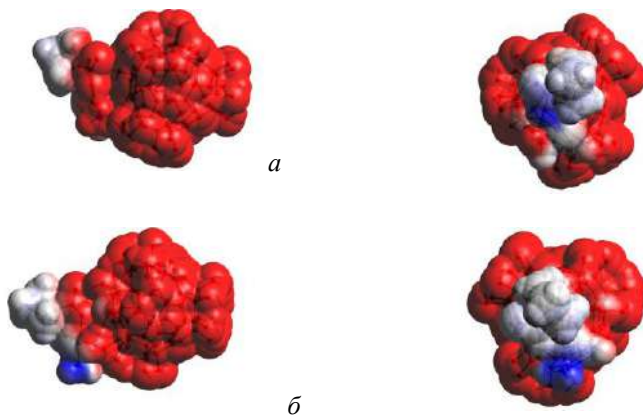


Рис. 5. МЭП комплекса  $C_{60}(OH)_{24} +$  CBDSA с различных точек зрения: без учета растворителя (а); с учетом растворителя (воды) (б)

Результаты расчетов показывают, что области с отрицательным потенциалом расположены на атомах кислорода гидроксильной группы  $C_{60}(OH)_{24}$ . Области с положительным

потенциалом локализуются вокруг аминогрупп карбоплатина, причем в присутствии воды размер этой области и интенсивность ее окраски увеличивается. Таким образом, конъюгация адьюванта с карбоплатином приводит к образованию молекулярного субстрата, в котором типы взаимодействий электростатической и водородной связи разделяются между карбоплатином и фуллеренольным лигандом. При этом в растворе реакционная способность активного центра на карбоплатине увеличивается.

Из результатов расчета структурных параметров следует, что в водном растворе связи Pt–O ослабевают, а Pt–N усиливаются, что способно привести к отрыву остатка CBDCA от конъюгата  $C_{60}(OH)_{24} + CBDCA$ . Анализ локализации МО полученных после расчета электронной структуры показал, что в случае учета растворителя возрастает вклад орбиталей атомов  $C_{60}(OH)_{24}$  в формирование НСМО и ВЗМО, которые и обуславливают реакционную способность комплекса. Эти конформации способны привести к повышению вероятности прямого участия атомов фуллеренола в реакциях, обуславливающих биологическую активность данного конъюгата, и показывают, что фуллеренол является не только индифферентным носителем карбоплатина, но и принимает непосредственное участие в процессах воздействия на опухоль.

Таким образом, вполне вероятно, что данные эффекты являются основой зафиксированного в экспериментах [4] повышения противоопухолевых свойств карбоплатина, входящего в состав конъюгата.

Анализ фармакофорных дескрипторов показал, что в случае формирования комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + CBDCA$ , фуллеренол является не просто инертным носителем биологически активного препарата CBDCA, но и повышает биологическую активность конъюгата по сравнению с CBDCA за счет

участия молекулы  $C_{60}(OH)_{24}$  в первичном акте взаимодействия конъюгата при сближении с белковой мишенью.

Совокупность этих дескрипторов объясняет усиление противоопухолевого эффекта карбоплатина при его взаимодействии с фуллеренолом.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025» и гранта БРФФИ № T22Мн-005 от 04.05.2022 г. All Gaussian 16 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. Bianco A., Kostarelos K., Prato M. Opportunities and Challenges of Carbon-based Nanomaterials for Cancer Therapy. // *Expert Opin. Drug Delivery* 2008. – Vol. 5. – P. 331–342.
2. Tomasi J., Mennucci B. Cammi Quantum mechanical continuum solvation models // *Chem Rev* 2005. – Vol. 105. – P. 2999–3093.
3. Murray J. S., Politzer P. Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions. *WIREs Comput Mol Sci* 2017, e1326. P 1-10 doi: 10.1002/wcms.1326.
4. Kulchitsky V., Zamaro A., Potkin V., Suziedelis K., Koulchitsky S. Perspectives of Conjoint Application of Heterocyclic Compounds and Classical Chemotherapeutic Agents. *J Cancer Sci Treatment*, 2019. – Vol. 2. – P. 119–120.



**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОНЬЮГАТА  
ГРАФЕНОВАЯ КВАНТОВАЯ  
ТОЧКА–ДОКСОРУБИЦИН: ЭКСПЕРИМЕНТ И DFT  
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**А. Л. Пушкарчук<sup>1,2</sup>, С. А. Кутень<sup>2</sup>, Т. С. Пивоварчик<sup>2</sup>,  
Д. Б. Мигас<sup>3</sup>, Т. А. Кулагова<sup>2</sup>,  
Dominik Ludewig Michels<sup>4</sup>, Dmitry Lyakhov<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, alexp51@bk.ru

<sup>2</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, г. Минск, tatianakhlopina66@gmail.com

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, migas@bsuir.by

<sup>4</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology,  
Saudi Arabia dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa

*В работе приведены результаты исследования доксорубици-  
на (DOX), графеновой квантовой точки (GQD) и их комплекса  
графеновая квантовая точка–доксорубицин (GQD-DOX) методом  
поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS), а  
также интерпретация экспериментально полученных спектров с  
помощью метода теории функционала плотности (DFT).*

**Материалы исследования.** Доксорубицин (DOX) яв-  
ляется одним из химиотерапевтических средств, которое  
используется при лечении онкологических заболеваний.  
В настоящее время в мире проводятся исследования по раз-  
работке нетоксичных носителей для доставки таких  
лекарств. Одним из таких носителей являются графеновые  
квантовые точки (GQD). Целью работы является исследова-

ние особенностей формирования конъюгатов GQD-DOX в вакууме и водном растворе на атомарном уровне.

**Методы исследования.** В работе проведена интерпретация спектров SERS DOX, GQD и их конъюгата GQD-DOX, полученных экспериментально [1] и с помощью моделирования методом DFT. Расчеты были выполнены с помощью пакета программ Gaussian 16 с использованием уровня теории DFT/M06-2X/cc-pVDZ.

Нормальная мода колебаний исследуемых DOX, GQD и GQD-DOX выделялась с помощью программного пакета Chemcraft. Для сравнения теоретически посчитанных и экспериментально померенных интенсивностей колебательных мод в соответствии со стандартной методикой применялся масштабирующий коэффициент (S.f.) 0.919, который для данного метода может быть взят в пределах  $0.951 \pm 0.032$  [2]. Рассчитанные рамановские активности  $S_i$  переводились в относительные рамановские интенсивности  $I_i$  в соответствии с методикой, предложенной в [3].

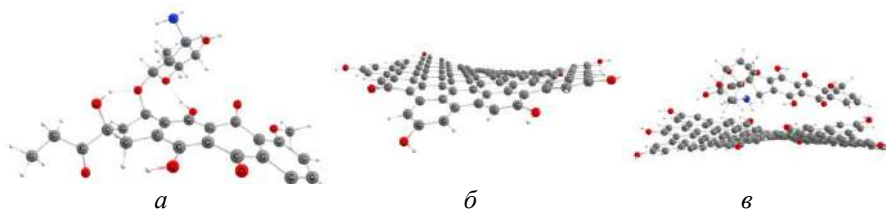


Рис. 1. Атомные структуры молекулы DOX (а), GQD (б), GQD-DOX (в), оптимизированные методом DFT

Структуры графеновой квантовой точки, состоящей из 114 атомов углерода и содержащей 10 гидроксильных групп (GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>) 1.71×1.86 нм, и конъюгата GQD-DOX, а также (8S-цис)-10-[(3-Амино-2,3,6-тридезоксид-альфа-L-ликсогексо-пиранозил)окси]-7,8,9,10 тетрагидро-6,8,11-тригидрокси-8 (гидроксиацетил)-1-метокси-5,12-нафтацендиона

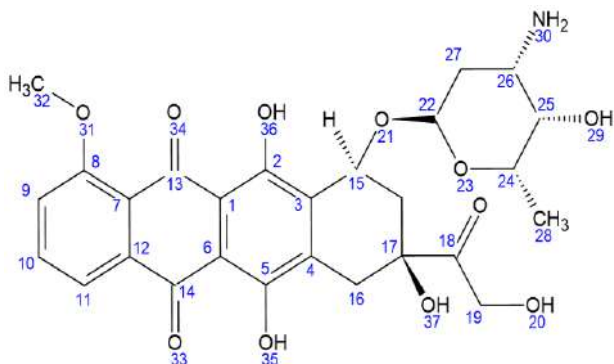


Рис. 2. Структура доксорубина (DOX)

(DOX) были оптимизированы для расчета их спектров комбинационного рассеяния и представлены на рис. 1, 2.

Рис. 3–5 иллюстрируют хорошее соответствие теоретических и экспериментальных спектров. Комбинированный подход по использованию экспериментальных SERS спектров в сочетании с теоретическими спектрами позволяет систематически и более точно проводить анализ колебаний изучаемых структур [4]. Как показано в работе [5] в результате DFT моделирования возможны некоторые частотные сдвиги с расщеплением линий и изменением интенсивности полос, что особенно заметно для колебательных мод, чувствительных к наличию межмолекулярных взаимодействий N–H, O–H.

Такое различие экспериментальных и расчетных спектров необходимо учитывать при обсуждении результатов моделирования спектров SERS исследуемых структур. Анализ колебательных спектров с помощью метода DFT обычно ограничивается спектральной областью между 300 и 2000  $\text{cm}^{-1}$  [5].

Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров молекулы доксорубина представлено в табл. 1.

В спектре SERS отчетливо видны полосы 446, 465, 1003, 1085, 1247, 1296, 1435, 1540, 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Соответствующие полосы в спектре DFT появляются при 447, 466, 1014, 1109, 1246, 1326, 1464, 1540, 1653  $\text{cm}^{-1}$ .

Сравнение экспериментальных спектров SERS и рассчитанных методом DFT спектров в случае GQD показано на рис. 4.

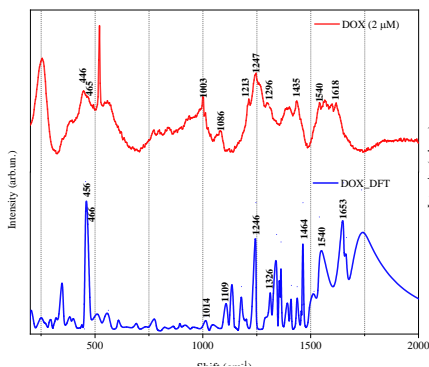


Рис. 3. Сравнение спектров DOX: теория (синяя линия), эксперимент (красная линия). Спектры сдвинуты по вертикали для лучшего сравнения

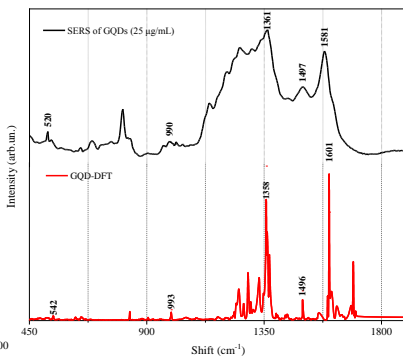


Рис. 4. Сравнение спектров GQD: теория (красная линия), эксперимент (черная линия). Спектры сдвинуты по вертикали для лучшего сравнения

Анализ спектров показал наличие полос комбинационного рассеяния соответствующим модам графена (полосы D и G). Характерная полоса G ( $1496 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1497 \text{ cm}^{-1}$ , DFT, SERS соответственно) обусловлена колебаниями углерода  $sp^2$  в плоскости (мода  $E_{2g}$ ). Полоса D ( $1358 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1361 \text{ cm}^{-1}$ ) возникает из-за закона сохранения импульса за счет образования краевых состояний (зигзаг и кресло). Так же существует полоса D', которая связана с вакансиями и/или зигзагообразными дефектами [6]. Однако в спектре, полученном с помощью DFT, она отсутствует, т. к. используется модель графеновой

Таблица 1

## Расшифровка данных спектров доксорубина

Описание*	DFT, см <sup>-1</sup>	SERS, см <sup>-1</sup>
$\delta(\text{C}^{25} - \text{O}^{29}), \delta(\text{C}^{17} - \text{O}^{37})$	447	446
$\delta(\text{C}^{13} = \text{O}^{34})$ и $\delta(\text{C}^{14} = \text{O}^{33})$	466	465
Симметричное растяжение C–C-связей в бензольных коль- цах	1014	1003
$\delta(\text{C}^{11} - \text{H}), \delta(\text{C}^9 - \text{H}), \delta(\text{C}^{10} - \text{H})$	1109	1085
$\delta(\text{O}^{36} - \text{H}), \delta(\text{O}^{35} - \text{H}), \delta(\text{O}^{20} - \text{H})$	1246	1247
$\nu(\text{C}^8 - \text{O}^{31}), \nu(\text{C}^2 - \text{O}^{36}), \nu(\text{C}^5 - \text{O}^{35})$	1326	1296
$\nu(\text{C}^3 = \text{C}^4), \delta(\text{C}^3 = \text{C}^2 - \text{O}^{36} - \text{H})$ $\nu(\text{C}^1 = \text{C}^6), \delta(\text{C}^4 - \text{C}^5 = \text{O}^{35} - \text{H})$	1464	1435
$\nu(\text{C}^{13} = \text{O}^{34}), \nu(\text{C}^{14} = \text{O}^{33})$	1540 (S.f. = 0.9190)	1540
$\nu(\text{C}^{14} = \text{O}^{33})$	1653 (S.f. = 0.9190)	1618

\* Атомы обозначены согласно рис. 2:  $\nu$  – валентное колебание;  $\delta$  – деформационное колебание; S.f. – масштабирующий коэффициент.

квантовой точки без дефектов. В табл. 2 показаны результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных колебаний для GQD.

Сравнение экспериментальных и теоретических спектров для GQD-DOX показано на рис. 5. В спектре SERS комплекса GQD-DOX отчетливо видны полосы 468, 520, 805, 1003, 1142, 1361, 1509, 1584, см<sup>-1</sup>. Соответствующие полосы в спектре DFT появляются при 457, 541, 833, 1025, 1155, 1359, 1555, 1596 см<sup>-1</sup>. В табл. 3 указаны основные колебания комплекса GQD-DOX.

## Расшировка данных спектров графеновой квантовой точки

Описание	DFT, $\text{cm}^{-1}$	SERS, $\text{cm}^{-1}$
Rocking, twisting, stretching of C=C bonds and C=O	542	520
	992 (S.f. = 0.919)	990
D полоса ( $A_{1g}$ )	1358	1361
G полоса ( $E_{2g}$ )	1496 (S.f. = 0.919)	1497
	1601 (S.f. = 0.951)	1581

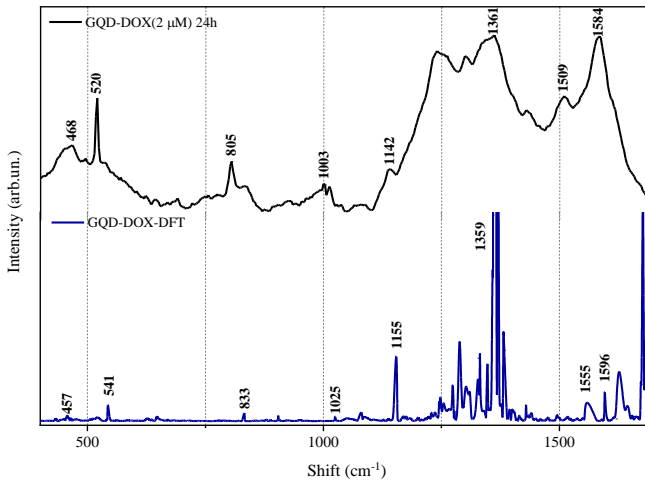


Рис. 5. Сравнение спектров конъюгата GQD-DOX: теория (синяя линия), эксперимент (черная линия). Спектры сдвинуты по вертикали для лучшего сравнения

Из рис. 3–5 и табл. 1 и 2 видно, что полосы, рассчитанные с помощью DFT, появляются на более высоких частотах, чем соответствующие полосы в экспериментальном спектре. Эти различия обусловлены тем, что расчет DFT не учитывает энгармонизм при моделировании колебаний молекулы.

## Расшифровка данных спектров GQD-DOX

Описание	DFT, $\text{cm}^{-1}$	SERS, $\text{cm}^{-1}$
$\delta(\text{C}=\text{O}), \delta(\text{O}=\text{H}), \delta(\text{C}-\text{C})$ DOX, GQD	457	468
$\delta(\text{C}=\text{C})$ DOX, GQD; $\delta(\text{C}-\text{O})$ DOX, GQD	541	520
$\delta$ -колебания C-C и C=C-связей GQD	833 (S.f. = 0.919)	805
$\nu(\text{C}=\text{OH}), \delta(\text{C}-\text{C}=\text{C})$	1025 (S.f. = 0.983)	1003
Симм. $\nu(\text{C}-\text{H})$ GQD $\delta(\text{C}-\text{O})$ GQD	1155 (S.f. = 0.919)	1142
D-полоса ( $A_{1g}$ )	1359	1361
Расщепление g-полосы	1555	1509
G-полоса ( $E_{2g}$ )	1596 (S.f. = 0.983)	1584

**Выводы.** В работе приведены результаты моделирования методом теории функционала плотности спектров SERS молекулы доксорубицина, графеновой квантовой точки и их конъюгата в водном растворе.

Показано, что спектры SERS достаточно хорошо воспроизводятся как по частотам переходов, так и по интенсивности. Проведен подробный анализ природы основных колебаний комплекса GQD-DOX.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025». Авторы выражают благодарность профессору Кузир П. П. (Institute of Photonics, University of Eastern Finland) за участие в постановке задачи и обсуждении результатов, Голубевой Е. Н. за предоставленные для анализа спектры SERS, полученные в Центре физики и техники Вильнюсского университета.

All Gaussian 16 package computations were performed on KAUST's Ihex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

## Литература

1. Golubewa L. Visualizing hypochlorous acid production by human neutrophils with fluorescent graphene quantum dots // Kulahava T., Klimovich A., Rutkauskas D. [et. all.] // *Nanotechnology*. – 2022. – Vol. 33. – P. 095101.
2. Harmonic Vibrational Frequencies: Approximate Global Scaling Factors for TPSS, M06, and M11 Functional Families Using Several Common Basis Sets / Kashinski D., Chase G. M., Nelson R. G. [et. all.] // *Phys. Chem. A*. – 2017. – Vol. 121. – P. 2265–2273.
3. Raman Spectroscopy: theory. Handbook of Vibrational Spectroscopy. – Vol. 1, John Wiley and Sons Ltd. – New York, 2002.
4. SERS, Raman, and DFT analyses of fentanyl and carfentanil: Toward detection of trace samples / Leonard J., Haddad A., Green O. [et. all.] // *Raman Spectrosc.* – 2017. – Vol. 48. – P. 1323–1329.
5. Lofrumento C. Safranin-O dye in the ground state. A study by density functional theory, Raman, SERS and infrared spectroscopy / F. Arci, S. Carlesi, M. Ricci [et. all.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2015. – Vol. 137. – P. 677–684.
6. Rajendera G. Formation mechanism of graphene quantum dots and their edge state conversion probed by photoluminescence and Raman spectroscopy / P. K. Giri // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – P. 10852–10865.



**ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КВАНТОВОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ  
ДВУХ SiV ЦЕНТРОВ В НАНОАЛМАЗЕ:  
DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**В. А. Пушкарчук<sup>1</sup>, А. П. Низовцев<sup>2</sup>, Д. С. Могилевцев<sup>2</sup>,  
С. Я. Килин<sup>2</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>3</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>,  
А. А. Хрущинский, Dmitry Lyakhov<sup>5</sup>,  
Dominik Ludewig Michels<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, pushkarchuk@bsuir.by

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск,  
kilin@dragon.bas-net.by, apniz@ifanbel.bas-net.by,  
dmogilevtsev@yahoo.co.uk

<sup>3</sup>Институт физико-органической химии, НАН Беларуси,  
г. Минск, alexp51@bk.ru

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, г. Минск, kut@inp.bsu.by

<sup>5</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology,  
Saudi Arabia, dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa

Квантовый излучатель, состоящий из двух двух-уровневых эмиттеров, может быть реализован с помощью пары центров окраски в алмазе, в частности – отрицательно заряженных центров «кремний–вакансия» SiV. В связи с этим актуальным является выполнение прямого компьютерного моделирования методами квантовой химии системы двух SiV центров, расположенных в нанодиамазе.

В данной работе излагаются результаты квантово-химического моделирования методом DFT/BP86/def2-SVP/def2/J электронных характеристик пассивированных

водородом кластеров алмаза  $C_{349}[2SiV^-]H_{318}$  и  $C_{350}[1SiV^-]H_{318}$ , содержащих два и один центр окраски  $SiV^-$  соответственно.

Отрицательно заряженные центры окраски  $SiV^-$  могут использоваться в качестве источников излучения. В работе был рассмотрен (рис. 1, *a*) иглообразный кластер алмаза  $C_{349}[2SiV^-]H_{318}$ , в котором имелось два  $SiV^-$  центра, для которых расстояние между двумя атомами Si равно  $\sim 32.9$  Å. Для сравнения с этим кластером был смоделирован аналогичный иглообразный кластер алмаза  $C_{350}[1SiV^-]H_{318}$  (рис. 1, *б*) содержащий только один из центров  $SiV^-$ , присутствующих в предыдущем кластере  $C_{349}[2SiV^-]H_{318}$ .

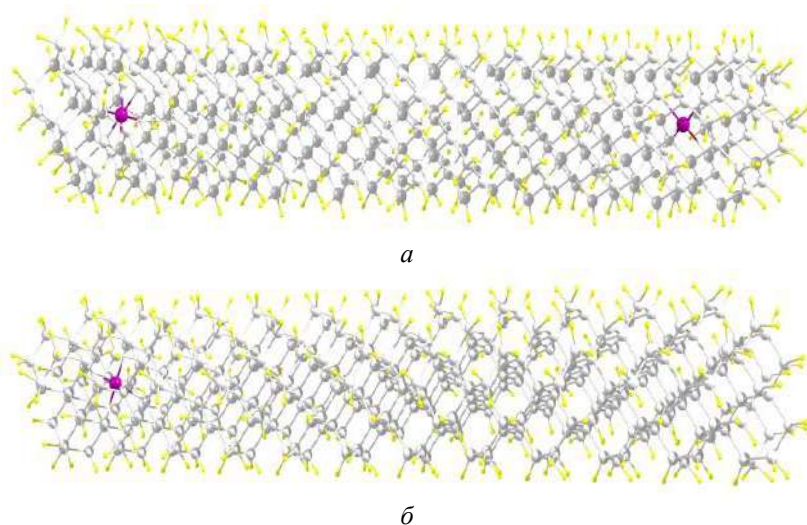


Рис. 1. Кластеры:  $C_{349}[2SiV^-]H_{318}$  (*a*) и  $C_{350}[1SiV^-]H_{318}$  (*б*)

Была исследована электронная структура обоих кластеров. Рассчитанные энергии (в эВ) соответствующих молекулярных орбиталей (МО) показаны на рис. 2 .

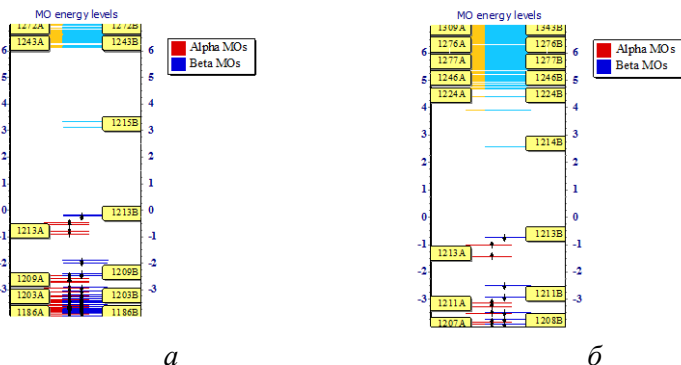


Рис. 2. Рассчитанные энергетические уровни молекулярных орбиталей для кластеров  $C_{349}[2SiV]H_{318}$  (а) и  $C_{350}[1SiV]H_{318}$  (б)

Стрелками  $\uparrow$  и  $\downarrow$  (рис. 2) показаны МО, заселенные  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронами. Соответствующие им энергетические уровни представлены на рисунках красными и синими линиями. Энергии незаселенных  $\alpha$  и  $\beta$  электронами МО орбиталей показаны желтыми и голубыми линиями.

Из рисунка видно, что в запрещенной зоне как одноцентрового (1SiV), так и двухцентрового (2SiV) кластеров имеются состояния, вносимые центрами окраски  $SiV^-$ , что подтверждают расчеты локализации соответствующих молекулярных орбиталей на присутствующих в кластерах центрах окраски  $SiV^-$  (рис. 3). Сравнение рис. 2, а и б показывает, что, в отличие от одноцентрового кластера  $C_{350}[1SiV]H_{318}$ , в запрещенной зоне которого имеется одна незаполненная молекулярная орбиталь  $MO_{\beta 1214}$  для  $\beta$ -электронов, в случае двухцентрового кластера  $C_{349}[2SiV]H_{318}$  в запрещенной зоне появляется уже две незаселенные  $\beta$ -электронами орбитали  $MO_{\beta 1215}$  и  $MO_{\beta 1216}$ , энергии которых отличаются на  $\sim 0.1954$  эВ.

Отчасти, это расщепление является результатом взаимодействия электронных спинов центров  $SiV^-$  в двухцентро-

вом кластере, приводящем к расщеплению в нем первых возбужденных состояний на симметричные и антисимметричные состояния Дикке.

Рис. 3 демонстрирует, что два состояния в запрещенной зоне локализованы на правом и левом центрах  $\text{SiV}^-$  соответственно.

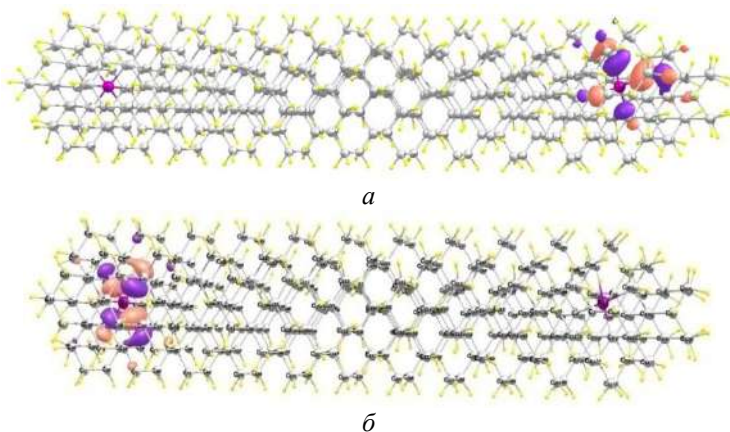


Рис. 3. Изоповерхности локализации МО, соответствующие ее значению  $0.05 \text{ a.u.}^{-3}$ :  $\text{MO}_{\beta 1215}$ ,  $e = 3.149470584 \text{ эВ}$  (а),  $\text{MO}_{\beta 1216}$ ,  $e = 3.349470584 \text{ эВ}$  (б)

Аналогичный анализ был выполнен для других МО. В частности, проведен анализ энергии и локализации ряда ближайших к запрещенной зоне занятых и свободных МО.

Установлено, что незанятые электронами состояния  $\text{MO}_{\beta 1217, 1218}$  достаточно удалены от занятых орбиталей, и поэтому их можно считать нижней границей зоны проводимости для данного кластера. Анализ показал, что эти состояния делокализованы по кластеру, как это и должно быть в случае состояний, принадлежащих зоне проводимости.

Таким образом, в данной работе на основе использования теории функционала плотности реализованного в программном пакете ORCA впервые было выполнено моделиро-

вание пространственных и электронных характеристик двух- и одноцентровых игольчатых кластеров алмаза, содержащих пары центров окраски  $\text{SiV}^-$  или одиночные центры. Показано, что, в отличие от одноцентровых кластеров, в запрещенной зоне двухцентровых кластерах формируются дублетные состояния, соответствующие симметричным и антисимметричным состояниям пары Дикке взаимодействующих излучателей.

Показано, что в запрещенной зоне кластера наноалмаза, содержащем два  $\text{SiV}^-$  центра, формируются дублетные состояния, соответствующие симметричным и антисимметричным состояниям пары Дикке взаимодействующих излучателей и, следовательно, возможно создание квантового излучателя, состоящего из пары эмиттеров, которыми являются два  $\text{SiV}^-$  центра.

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 Sky-lake nodes

## МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ/ШИРОКОЗОННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК/ МЕТАЛЛ

Т. Н. Сидорова, Д. А. Подрябинкин, А. Л. Данилюк

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

В статье описана модель и результаты моделирования токопереноса в туннельных наноструктурах металл/широкозонный полупроводник (ШП)/металл с использованием двухзонной модели Франца–Кейна и метода фазовых функций [1, 2]. Предложенная методика позволяет учитывать вклад дополнительных каналов в токоперенос, в том числе за счет валентной зоны, а также возможность возникновения отрицательного дифференциального сопротивления.

**Модель.** Особенность контакта металл/полупроводник связана со специфическими свойствами приконтактной области полупроводника, в которой сосредоточен потенциальный барьер. При наличии определенного изгиба зон в приконтактной области валентная зона может давать существенный вклад в токоперенос. В связи с этим рассмотрим двухзонную модель Франца–Кейна. Если уровень Ферми  $E_F$  исследуемой структуры лежит ниже середины запрещенной зоны ШП, в зависимости туннельного тока от напряжения смещения на переходе при  $V > E_F/e$  возникают участки отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС),  $R(V) = dV/dI$ . Наличие участка ОДС в зависимости  $R(V)$  означает, что на этом участке полное число электронов, протуннелировавших за единицу времени через барьер, уменьшается с ростом приложенного напряжения. Область ОДС может

появиться благодаря особенностям электронного спектра электродов. Если речь идет о туннелировании из обычного металла в дырочный полупроводник, то при напряжениях смещения, превышающих энергию Ферми полупроводника, уровень Ферми эмиттера оказывается напротив запрещенной зоны ШП. В результате этого число туннелирующих электронов с ростом  $V$  не увеличивается, так как вероятность туннелирования уменьшается [1]. Туннельный барьер, образованный запрещенной зоной полупроводника, представляет собой не потенциальную ступеньку, а запрещенную полосу энергий, верхней границей которой является дно зоны проводимости  $E_C$ , а нижней – потолок валентной зоны  $E_V$ . Внутри этой полосы волновой вектор электрона является мнимой величиной, которая в соответствии с моделью Франца–Кейна определяется соотношением:

$$k_z^2 = \frac{2m_i}{\hbar^2} \frac{(E - E_C)(E - E_V)}{E_G} - k_{\parallel}^2, \quad (1)$$

где  $k_z$  – перпендикулярная, а  $k_{\parallel}$  – параллельная барьеру составляющие волнового вектора электрона,  $E$  – полная энергия электрона,  $m_i$  – его эффективная масса,  $E_G$  – ширина запрещенной зоны ШП.

Наибольшее затухание в барьере испытывают состояния, расположенные посередине запрещенной зоны. Поэтому, если уровень Ферми исследуемой структуры лежит в нижней части запрещенной зоны, то конечное напряжение смещения  $V$  сдвигает уровни туннелирующих электронов в область меньшей барьерной прозрачности, что и является непосредственной причиной уменьшения туннельного тока.

Величину тока определяем с учетом поперечной составляющей энергии туннелирующего электрона на основе транспортного уравнения [1]:

$$I(V) = \frac{4\pi m_i e}{h^3} \int_0^\infty dE (f_L(E) - f_R(E)) \int_0^{(m/m_i)E} dE_{II} P(E, E_{II}, V), \quad (2)$$

где  $E_{II}$  – компонента электронной энергии  $E$ , параллельная плоскости туннельного барьера,  $m$  и  $m_i$  – эффективные массы электрона в электроде и ШП соответственно, а  $f_L(E)$  и  $f_R(E)$  – функции распределения Ферми–Дирака эмиттера и коллектора,  $P(E, E_{II}, V)$  – прозрачность барьера. Расчет  $P(E, E_{II}, V)$  проводился в рамках метода фазовых функций [2]. В рассматриваемой двухзонной модели вероятность туннелирования глубоколежащих электронов определяется их близостью к потолку валентной зоны ШП и при определенных обстоятельствах не только не уступает, но и превышает вероятность туннелирования электронов, лежащих на уровне Ферми.

**Результаты расчетов.** Была рассчитана зависимость коэффициента туннельной прозрачности  $P$  от приложенного напряжения в зависимости от толщины ШП. Обычно это монотонно возрастающая функция, но если опустить уровень Ферми структуры ниже середины запрещенной зоны ШП, то на зависимостях  $P(V)$  появляются осцилляции (рис. 1).

Также была рассчитана ВАХ структуры металл/ШП/металл с учетом возникновения дополнительного канала токопереноса через валентную зону ШП (рис. 2).

Все кривые имеют резко выраженный максимум, после которого туннельный ток уменьшается. Положение максимумов почти в точности совпадает с величиной энергии Ферми  $V_{\max} = E_F$ , из чего можно сделать вывод о том, что появление участка ОДС в ВАХ есть своеобразное проявление зонного эффекта. Сам по себе этот результат весьма необычен. Поскольку для металлов с энергиями Ферми в несколько электронвольт проявление зонных эффектов в туннельных



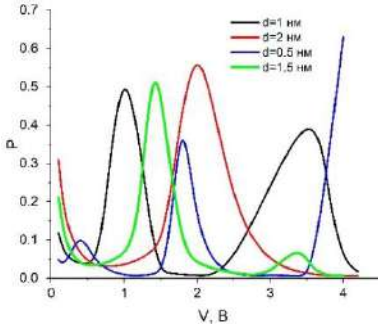


Рис. 1. Туннельная прозрачность потенциального барьера  $P$  в зависимости от толщины  $d$  ШП

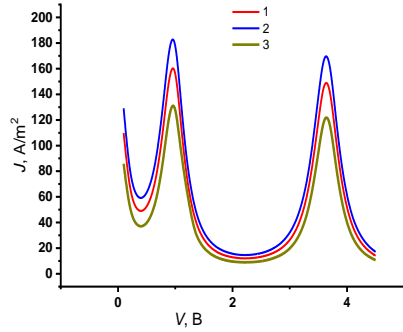


Рис. 2. ВАХ в зависимости от значения ширины запрещенной зоны ШП, где 1 –  $E_g = 8$  эВ, 2 –  $E_g = 8,5$  эВ, 3 –  $E_g = 7,5$  эВ

характеристиках считается проблематичным даже в дифференциальной проводимости.

Было рассчитано магнитосопротивление (МС) в зависимости от толщины ШП для структуры с ферромагнитными электродами (рис. 3). В этом случае МС имеет 2 экстремума, однако при увеличении толщины ШП с 1 нм до 2 нм величина экстремума смещается в сторону большего напряжения, значение МС при этом увеличивается. Второй пик наблюдается при величине приложенного напряжения 3,9 В.

В отличие от традиционных моделей МС для структур металл/ШП/металл величина МС возрастает в области на-

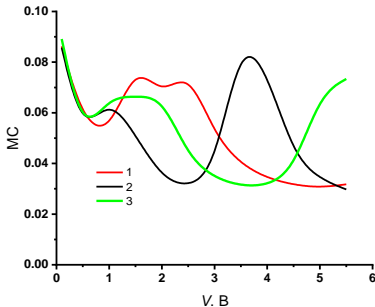


Рис. 3. МС структуры в зависимости от толщины ШП: 1 –  $d = 2$  нм, 2 – 1 нм, 3 – 1,5 нм

пряжений порядка 3,5–4 В за счет того, что компонента «спин–вверх» имеет выраженный резонансный характер из-за наличия ОДС, а компонента «спин–вниз» его не имеет.

Появление первого участка связано с возможным возникновением канала резонансного туннелирования за счет формирования ступенчатого потенциального барьера в двухзонной модели Франца–Кейна. Второй пик возникает при напряжениях, превышающих значения энергии Ферми эмиттера за счет образования второго канала туннелирования из валентной зоны [1].

**Заключение.** Для туннельной структуры металл/ ШП/ металл с использованием двухзонной модели Франца–Кейна и метода фазовых функций рассчитаны зависимости туннельной прозрачности, ВАХ и МС от внешнего смещения. Полученные зависимости имеют нелинейный характер, обусловленные смещением осцилляций коэффициента туннельной прозрачности в область энергии Ферми при повышении напряжения внешнего смещения [3]. При росте внешнего смещения эти осцилляции претерпевают фазовые и амплитудные изменения, обусловленные изменением как высоты, так и толщины потенциального барьера. В связи с этим, полученную зависимость МС от внешнего смещения мы объясняем эффектом расщепления коэффициента прозрачности в молекулярном поле ферромагнетика и немонотонной зависимостью коэффициентов прозрачности («спин–вверх», «спин–вниз» для параллельной и антипараллельной конфигураций) от энергии. Для ШП толщиной 1,5 и 2,5 нм МС для дополнительного канала практически не изменяется. Для толщины 2 нм наблюдается 2 экстремума в зависимости МС для дополнительного канала при напряжении смещения равном 2 В (МС = 0,03) и 4–4,3 В (МС = 0,08). Эти экстремумы объясняются наличием корреляций с изменением плотности тока.

## Литература

1. Хачатурова Т. А. Отрицательная дифференциальная проводимость туннельных структур металл–диэлектрик–металл / Т. А. Хачатурова, А. И. Хачатуров // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 134, № 5. – С.1006–1012.
2. Бабилов, В. В. Метод фазовых функций в квантовой механике: монография / В. В. Бабилов. – М.: Наука, 1976. – 288 с.
3. Игнатенко С. А. Осцилляции туннельного магнитосопротивления в структуре ферромагнетик/диэлектрик / ферромагнетик / С. А. Игнатенко, А. Л. Данилюк, В. Е. Борисенко // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, вып. 6. – С. 8–12.

## **INVESTIGATION OF IONIC AND MOLECULAR MOBILITY IN NANOCOMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE BY NMR**

**N. A. Slesarenko<sup>1</sup>, A. V. Chernyak<sup>1,2</sup>, A. A. Slesarenko<sup>1</sup>,  
G. R. Baymuratova<sup>1</sup>, K. G. Khatmullina<sup>1,3</sup>,  
O. V. Yarmolenko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and  
Medicinal Chemistry RAS

<sup>2</sup>Scientific Center in Chernogolovka of the Institute of Solid State  
Physics Named Yu.A. Osipyan RAS

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Electrochemical Energy, Institute of  
Energy Efficiency and Hydrogen Technologies (IEEHT), Moscow  
Power Engineering Institute, National Research University

Currently, one of the promising classes for fully solid-state lithium and lithium-ion batteries are nanocomposite polymer gel electrolytes (NPEs) [1]. The development of new NPEs requires experimental and theoretical research. The NMR method is a powerful tool to investigate the features of ion transport of electrolytes in both liquid and polymeric systems [2, 3].

The structure of polymer electrolyte determines its electrochemical properties. This work is devoted to the NMR study of the features of the interaction between the components of the PEGDA - LiBF<sub>4</sub> - EMIBF<sub>4</sub> - EC - SiO<sub>2</sub> system, which can affect the electrochemical properties of the electrolyte. The compositions of NPE are given in table 1 where PEGDA is polyethylene glycol diacrylate, EMIBF<sub>4</sub> is 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EC is ethylene carbonate and PB is benzoyl peroxide.

High resolution NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{11}\text{B}$ ) of compositions 1–5 were recorded. For interpretation, they were compared with the spectra (1H, 13C, 19F, and 11B) of pure EMIBF<sub>4</sub> ionic liquid.

Self-diffusion coefficients ( $D_s$ ) at  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$  nuclei were measured by pulsed field gradient NMR (PFG). The diffusion attenuations at all nuclei were exponential character. The measurements on  $^1\text{H}$  nuclei allowed to determine the partial self-diffusion coefficients  $D_s$  EMIBF<sub>4</sub> and EC.  $D_s$  at  $^7\text{Li}$  nuclei corresponds to the mobility of  $\text{Li}^+$ , at  $^{19}\text{F}$  nuclei of  $\text{BF}_4^-$  anion.

Table 1

NPEs compositions

NPE	Contents	PEGDA <sub>700</sub>	LiBF <sub>4</sub>	EMIBF <sub>4</sub>	EC	SiO <sub>2</sub>	PB
1	mol	1	1	0	3		
	wt %	64,2	8,6	0	24,2	2	1
2	mol	1	1	2	3		
	wt %	46,7	6,3	26,4	17,6	2	1
3	mol	1	1	4	3		
	wt %	37,6	5	40,2	14,2	2	1
4	mol	1	1	6	3		
	wt %	30,2	4,1	51,3	11,4	2	1
5	mol	1	1	6	3		
	wt %	29	4	49	11	6	1

The results of  $D_s$  measurements are given in Table 2 and 3. The  $D_s$  data for pure EMIBF<sub>4</sub> is presented for comparison.

The self-diffusion coefficient  $D_s$  at  $^{19}\text{F}$  nuclei ( $\text{BF}_4^-$  mobility) is lower than at 1H nuclei ( $\text{EMI}^+$  mobility). When the anion and cation of EMIBF<sub>4</sub> ionic liquid are in the polymer matrix mesh, the self-diffusion coefficient is significantly lower (3–3.5 times).

Table 2

Diffusion coefficients and activation  
energies at  $^{19}\text{F}$  and  $^7\text{Li}$  nuclei

Sample	$D_s$ room, $\text{m}^2/\text{s}$ $^{19}\text{F}$	$E_a$ , kJ/mol $^{19}\text{F}$	$D_s$ room, $\text{m}^2/\text{s}$ $^7\text{Li}$	$E_a$ , kJ/mol $^7\text{Li}$
	$\text{LiBF}_4+$ $\text{EMIBF}_4$	$\text{LiBF}_4+$ $\text{EMIBF}_4$	$\text{LiBF}_4$	$\text{LiBF}_4$
1	$1.42 \times 10^{-12}$	37.5	$1.15 \times 10^{-13}$	51.6
2	$3.41 \times 10^{-12}$	33.2	$3.19 \times 10^{-13}$	44.5
3	$6.85 \times 10^{-12}$	29.1	$7.26 \times 10^{-13}$	42.6
4	$1.24 \times 10^{-11}$	27.1	$1.47 \times 10^{-12}$	37.1
5	$1.30 \times 10^{-11}$	27.6	$1.90 \times 10^{-12}$	35.8
$\text{EMIBF}_4$	$3.90 \times 10^{-11}$	27.0	-	-

Table 3

Diffusion coefficients and activation energies at  $^1\text{H}$  nuclei

Sample	$D_s$ room, $\text{m}^2/\text{s}$		$E_a$ , kJ/mol	
	EC	$\text{EMIBF}_4$	EC	$\text{EMIBF}_4$
1	$3.99 \times 10^{-12}$	-	42,5	-
2	$8.52 \times 10^{-12}$	$4.33 \times 10^{-12}$	36.1	37.2
3	$1.7 \times 10^{-11}$	$9.99 \times 10^{-12}$	30.0	29.9
4	$2.62 \times 10^{-11}$	$1.62 \times 10^{-11}$	31.6	30.8
5	$2.7 \times 10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-11}$	29.2	28.3
$\text{EMIBF}_4$	$5.15 \times 10^{-11}$		20.9	

The  $\text{Li}^+$  cation has the smallest diffusion coefficient  $D_s$ :  $D_s(\text{EMI}^+) \approx D_s(\text{BF}_4^-) \gg D_s(\text{Li}^+)$ .

The obtained data can be explained as follows. The mobility of lithium is lower than that of anions, since lithium is

more strongly bound to the surface of nanoparticles than an anion (Fig. 1).

At the same time, when the amount of nanoparticles is increased from 2 wt% to 6 wt%, its mobility increases as the mechanism of lithium movement on the surface is activated (Fig. 2) due to reaching the percolation threshold.

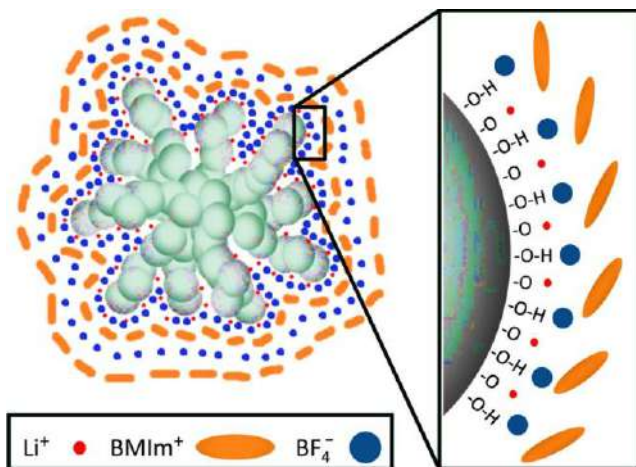


Fig. 1. Model of the solvation shell around the  $\text{SiO}_2$  Aerosil 200 particle in  $\text{LiBF}_4$  doped with  $\text{BMImBF}_4$  [4]

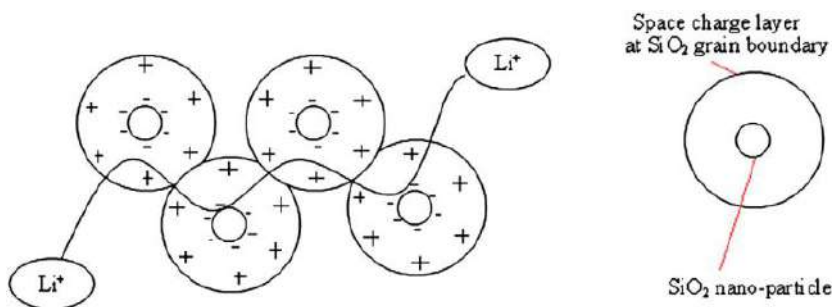


Fig. 2. A model of the fast conduction path through spatial charge layers of adjacent  $\text{SiO}_2$  grains [5]

Thus, the features of ion and molecular transport in new nanocomposite polymer electrolytes with the introduction of lithium salt, silicon oxide nanoparticles and ionic liquid have been studied by NMR methods, which will allow to create promising electrolytes for energy storage devices in the future.

Acknowledgments. NMR measurements were performed using equipment of the Multi-User Analytical Center of the Institute of Problems of Chemical Physics RAS and Science Center in Chernogolovka RAS with the support of State Assignment of the Institute of Problems of Chemical Physics RAS (state registration No 0089-2019-0010/AAAA-A19-119071190044-3).

## References

1. Yarmolenko O. V. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (review) / O. V. Yarmolenko, A. V. Yudina, K. G. Khatmullina. // *Russ. J. Electrochem.* – 2018. – Vol. 54. – P. 325–343.
2. Volkov V. I. Polymer electrolytes for lithium ion batteries studied by NMR techniques / V. I. Volkov, O. V. Yarmolenko, A. V. Chernyak, N. A. Slesarenko, I. A. Avilova, G. R. Baymuratova, A. V. Yudina. // *Membranes.* – 2022. – Vol. 12. – P.416.
3. Chernyak A. V. 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, N. A. Slesarenko, A. A. Slesarenko, G. R. Baymuratova, G. Z. Tulibaeva, A. V. Yudina, V. I. Volkov, A. F. Shestakov, O. V. Yarmolenko. // *Membranes.* – 2022. Vol. – 12 – P. 1111–1126.
4. Nordström J. Matic Effect of Lithium Salt on the Stability of Dispersions of Fumed Silica in the Ionic Liquid



BMImBF<sub>4</sub> / J. Nordström, L. Aguilera, A. // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – P. 4080–4085.

5. Osińska, M. Jesionowski. Study of the role of ceramic filler in composite gel electrolytes based on microporous polymer membranes / M. Osińska, M. Walkowiak, A. Zalewska // *J. Memb. Sci.* 2009. – Vol. – 326. – P. 582–588.

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ Порошков бемита в условиях сверхкритического водного окисления**

**Л. В. Судник, А. Р. Лученок, В. С. Ткачук, Д. Ю. Мазалов**

ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством», г. Минск, Беларусь

Трудности и ограничения традиционных методов реализации наноструктур, нанообъектов и нанокомпозитов явились стимулом для изучения и практического использования импульсных высокоскоростных и высокоэнергетических методов в качестве технологического инструмента.

Вместе с тем качественные показатели аналогичных образцов в ряде случаев превосходят существующие отечественные аналоги, сдерживая тем самым потенциал собственной производственной базы и негативно сказываясь на экспортных, экономических и других возможностях. Это подтверждает актуальность проведения исследований в этом направлении, демонстрирует научную значимость, практическую ценность и приоритетность выполняемых работ.

Основным способом промышленного получения гидроксидов алюминия является процесс Байера, а последующая их сушка и прокалка приводит к получению оксидов алюминия. Однако обычные способы получения гидроксидов алюминия не обеспечивают достижения высокой чистоты и нанокристаллических размеров частиц продукта.

**Экспериментальная часть.** В работе проводилось исследование порошка, полученного на экспериментальной установке (рис. 1) по сжиганию алюминия в водных средах при докритических и сверхкритических параметрах, под-

тверждающих высокую скорость (более 30 г Al/c) и полноту сгорания (более 99,9%).

Разработанный способ позволяет менять форму частиц и получать материалы высокой чистоты (до 99,99 масс.% содержания основного компонента). Отработаны технологические режимы процесса, позволяющие менять размер частиц от десятков до сотен нм, а для нитевидной формы с отношением длины к поперечнику 20–50 и удельной поверхностью 35–750 м<sup>2</sup>/г. Меняя условия можно полу-



Рис. 1. Установка для гидротермального синтеза

чать различные структуры материала: гидраргиллит, бемит, гамма- и альфа- оксид алюминия. Для конкретно выполняемых задач выбран моногидроксид алюминия (бемит), полученный по описанному выше методу, с удельной поверхностью 400 м<sup>2</sup>/г, степенью дисперсности <100 нм [1–4].

**Особенности гидротермального синтеза порошков в условиях сверхкритического водного окисления.** Если любую кипящую жидкость (когда существует равновесие между жидкостью и паром) продолжать нагревать и увеличивать давление, то в какой-то момент плотности жидкости и

пара становятся одинаковыми, а граница раздела между этими фазами исчезает. В этой критической точке вещество переходит в промежуточное состояние – становится не газом и не жидкостью. При температуре выше критической точки уже двух фаз не получится, хотя если этот однородный флюид сжимать, то его плотность будет меняться от газоподобного к жидкоподобному. При меньших температурах вода находится в докритическом состоянии, а при изменении давления её плотность меняется скачком: жидкость переходит в пар. Выше – в сверхкритическом, вещество однородно, а плотность меняется непрерывно.

Критическая точка вещества характеризуется критическими значениями температуры, давления и плотности (рис. 2). Сверхкритическая вода становится флюидом при  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $22,064\text{ МПа}$ . В этом состоянии она приобретает ценнейшие свойства. Например, сверхкритическая вода становится почти универсальным растворителем, а также довольно сильным окислителем.

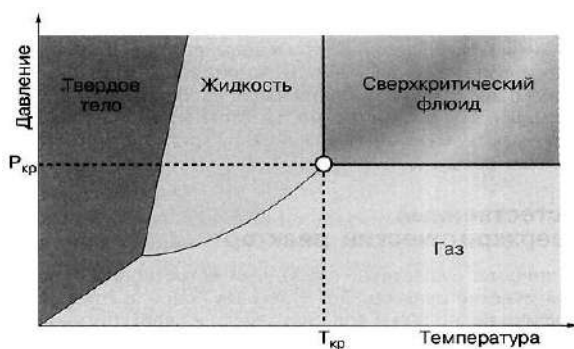


Рис. 2. Фазовая диаграмма воды

До- и сверхкритическая вода – это нетоксичный растворитель, свойствами которого можно управлять, под-

страивая их под конкретную каталитическую реакцию. В процессах со сверхкритическим флюидом нет проблем с диффузией на границе газ–жидкость (ведь это не газ и не жидкость), а значит легче регулировать скорость такой реакции. Есть данные, что и процесс отравления катализатора также протекает гораздо медленнее.

Гидротермальный синтез при повышенных давлениях и температурах проводится в докритических условиях в периодических реакторах. В сверхкритической области скорость реакции резко возрастает из-за низкой диэлектрической постоянной в сверхкритической воде. Поэтому мелкие частицы (например, оксиды металлов) быстро синтезируются (например, 0,4 с ~ 2 мин). В синтезе оксида ионная соль металла сначала гидролизуется до гидроксида металла, который затем дегидратируется с образованием кристаллов оксида металла [5].

**Исследование процесса формирования частиц оксидов и гидроксидов алюминия различной морфологии.** Проведенными исследованиями установлена взаимосвязь на изменение морфологии бемита в исходной суспензии (использовалась суспензия алюминиевого порошка с наночастицами соединений алюминия), типа кислоты или щелочи (относительный уровень pH) и температуры, которая прямо пропорциональна давлению в реакторе. В частности при изменении весового соотношения порошка алюминия с водой (90:10) с использованием 2 масс.% раствора азотной кислоты и температуре 180 °С образовались игольчатые частицы. Снижение соотношения порошка в растворе до 80:20 привело к более эллиптической форме частиц, а при соотношении 60:40 форма частиц была близка к сферической.

При изменении типа кислоты или щелочи, при других равных условиях также меняется форма (коэффициент формы) и размер частиц. Так, в процессе синтеза при температуре 300 °С и давлении 17 МПа, весовом соотношении

Al:H<sub>2</sub>O = 90:10 и 2 вес.% раствора азотной кислоты синтезированные частицы в основном игольчатой формы. При замене азотной кислоты на соляную с содержанием в 1%, синтезированные частицы являются пластинчатыми. Использование щелочных растворов приводило к получению пластинчатых форм частиц (рис. 3).

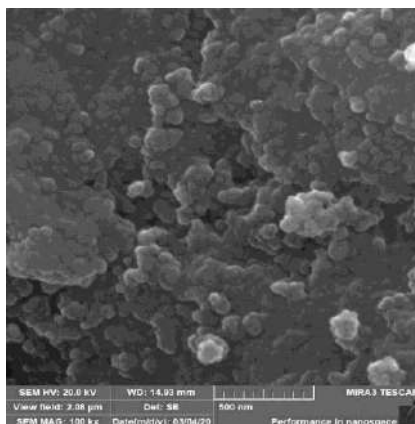


Рис. 3. Морфология поверхности полученного порошка берита

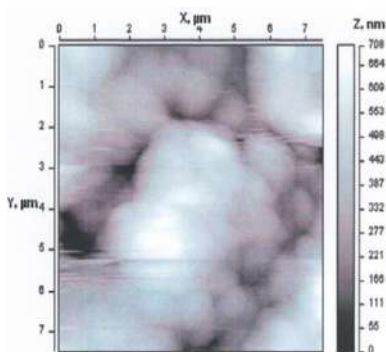


Рис. 4. Структура частиц берита, полученная методом АСМ

При изменении температуры (давления) изменялась только дисперсность частиц. Размер частиц возрастал при увеличении температуры в реакторе.

Исследования с применением метода АСМ (атомно-силовой микроскопии) высокого разрешения показали, что для частиц микронного и нанодисперсного диапазонов характерны морфологические и структурные различия.

Диаметр единичных наиболее крупных частиц может достигать 5–20 мкм, на их поверхности наблюдаются каверны и трещины (рис. 4). Присутствие дефектов такого рода свидетельствует о протекании процесса формирования на начальном этапе твердого поверхностного слоя. Формирование субмикронных частиц с  $100 < d < 1000$  нм в ходе синтеза сопровождается образованием дефектов структуры, обусловленных изменением объема при фазовом переходе. Данные АСМ свидетельствуют о неоднородности профиля поверхностного оксидного слоя. Из рис. 4 следует, что граница металл/оксидная оболочка не является гладкой, поверхность металлического ядра представлена многочисленными выступами и бороздами, перепады которых по высоте могут достигать 1–2 нм, а также трещинами, ширина которых может составлять 3–5 нм, а длина – достигать величины диаметра частицы.

Отличительным признаком морфологии частиц нанодисперсной фракции (условный диаметр  $d_{\text{усл}} < (50–80)$  нм в зависимости от природы металла) является отклонение их формы от сферической и приближение к форме многогранников (кубооктаэдры), как видно на рис. 4.

Такая форма наночастиц свидетельствует о формировании их из наиболее мелких частиц алюминия при условии сопоставимости скорости процессов окисления и роста зародышей гидроксидов. Действительно, для малого объема частицы алюминия вероятность образования нескольких зародышей оксида мала и частица в форме правильного мно-

гогранника может сформироваться в случае образования и роста одного зародыша.

При образовании нескольких зародышей их последующий рост приводит к формированию двойников, при этом форма частиц также будет отклоняться от сферической. В процессе окисления относительно крупных частиц алюминия ( $d > 100$  нм, рис. 5) одновременно возникает статически значимое число зародышей, взаимное ограничение роста которых способствует образованию частиц сферической формы.

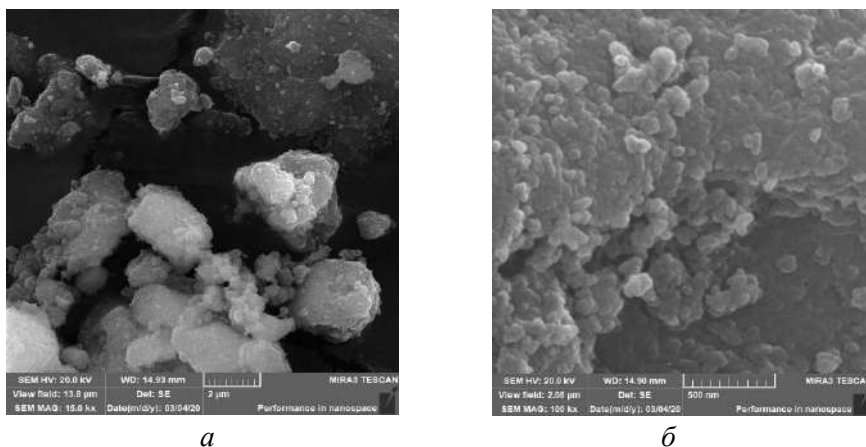


Рис. 5. Микрофотография поверхности частиц бемита и их поверхности: *a* – увеличение  $\times 15000$ ; *б* – увеличение  $\times 100\,000$

Из приведенного анализа следует, что причиной наблюдаемых морфологических особенностей частиц различного размерного диапазона может являться разное соотношение скорости окисления зародышей определенного критического радиуса, зависящее от температурных условий процесса синтеза.

**Разработка модели структурных превращений при окислении порошка алюминия в воде.** В реакторе одно-



временно происходит образование газообразных продуктов реакции (водорода, паров воды) и твердых продуктов реакции – гидроксидов алюминия. Этот процесс происходит на границе твердого и жидкого реагентов. При этом выделение газовой фазы наблюдается в жидкой пленке на внутренней стенке реактора, в каплях суспензии, вводимой в реактор, в жидкости, а также, очевидно, в жидких пленках, фрагменты которых составляют интенсивное пенообразование в газовой полости реактора. При интенсивном тепловыделении растет и парообразование и выделение водорода.

Частицы алюминия находятся в объеме капель или пленок на внутренних стенках реактора, однако от воды они отделены тонкой газовой прослойкой из смеси пара и водорода, диффундирующих в противоположных направлениях: пар – к поверхности частицы алюминия, водород – от частицы в объем реактора. В такой ситуации эффективная скорость реакции должна быть приблизительно пропорциональна парциальному давлению паров воды, которое при наличии в реакторе состояния воды, близкого к межфазовому равновесию, зависит от температуры в зоне реакции. При этом последняя стадия «доокисления» микрочастиц алюминия может происходить в чисто пароводородной газовой смеси. Схема процесса представлена на рис. 6.

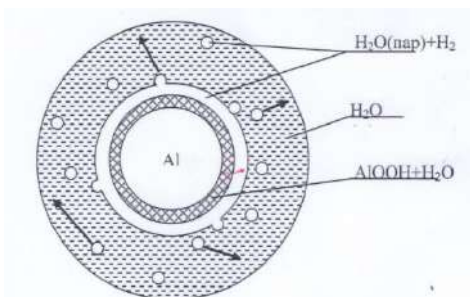


Рис. 6. Схема процесса окисления частицы алюминия в условиях гидротермального синтеза

Основной особенностью работы реактора является сопряженность теплофизических, гидрогазодинамических и физико-химических процессов одновременно происходящих в реакторе. При этом, как показал анализ работы установки «Бемит», основными процессами являются:

- интенсивное окисление поверхности частиц алюминия молекулами воды (в жидкой или водородно-паровой фазе);

- выделение водорода с повышением его давления в газовой фазе;

- процесс испарения воды с повышением парциального давления воды и температуры всей трехфазной смеси в объеме реактора по мере прохождения реакции;

- прохождение реакции в пароводородной газовой фазе после полного испарения жидкой фазы воды;

- передача тепла в окружающую двухфазную среду, идущего в основном на испарение воды;

- гидрогазодинамические процессы вывода пароводородной фазы из зоны реакции с уносом твердой фазы образующихся продуктов алюминия. Следует отметить, что скорость реакции и выделяемое при этом тепло влияет на получаемые в реакторе давление пароводяной фазы и температуру, которые, в свою очередь, влияют на эффективную скорость окисления алюминия. Указанная обратная связь и определяет сопряженность теплофизических и физико-химических процессов.

Рассмотрим объемные изменения, происходящие при окислении алюминия. При окислении до оксида объем новообразований близок к объему алюминия. Это и определяет высокую стойкость металлического алюминия на воздухе и в кипящей воде. Для реакции образования бемита объем новообразований практически в два раза больше объема алюминия [6]. В результате образующихся частицы бемита значительно меньше первичных частиц алюминия (рис. 7).

В связи с тем, что исходный алюминиевый порошок имеет далекую от идеальности поверхность, отличаясь по геометрии и по толщине оксидной пленки, взаимодействие порошковой частицы начинается неравномерно (рис. 8).



Рис. 7. Структура частиц бемита: *а* – увеличение 80 000; *б* – увеличение 200 000; *в* – увеличение 400 000

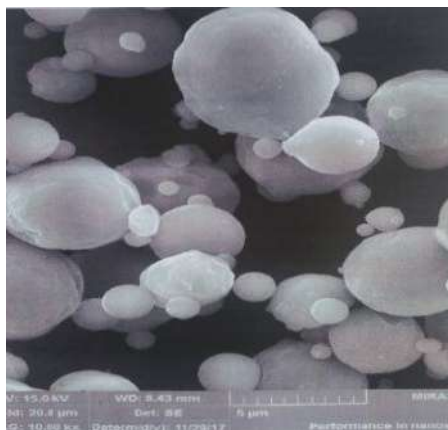


Рис. 8. Структура исходного порошка алюминия

Процесс начинается в первую очередь на участках, где отсутствует оксидная пленка (здесь проявляется действие каталитических добавок) и на этих участках процесс окисления осуществляется с рассчитанными скоростями. С учетом

неравномерности поверхностных свойств частиц алюминия можно объяснить и неравномерность фронта реакции. Модельные представления о развитии процесса представлены на рис. 9.

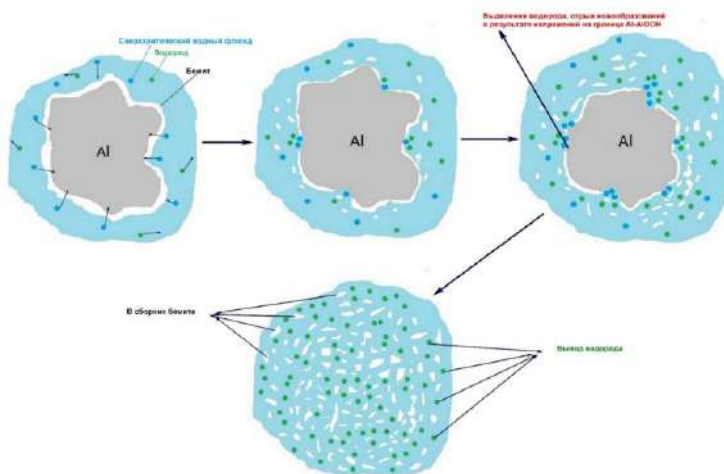


Рис. 9. Схема взаимодействия порошковой частицы алюминия с водой

В работе проведено исследование процесса окисления алюминия в сверхкритическом водном флюиде.

Проведенными исследованиями установлена взаимосвязь на изменение морфологии бемита в исходной суспензии, относительного уровня рН и температуры, которая прямо пропорциональна давлению в реакторе. На форму частиц влияет тип раствора. При использовании щелочных растворов образуется пластинчатая форма частиц, при использовании кислотных растворов – преимущественно игольчатая форма. При увеличении давления меняется только дисперсность частиц.

В процессе проведения исследований разработана модель структурных превращений при окислении алюминия в воде.

Процесс начинается в первую очередь на участках, где отсутствует оксидная пленка (здесь проявляется действие каталитических добавок) и на этих участках процесс окисления осуществляется с рассчитанными скоростями. С учетом неравномерности поверхностных свойств частиц алюминия можно объяснить и неравномерность фронта реакции.

## Литература

1. Гогоци Г. А. Конструкционная керамика: получение, свойства, применение / Г. А. Гогоци – Киев: Наукова думка, 1994. – 365 с.

2. Кульков С. Н. Наноматериалы: порошки и спеченные композиты: учебное пособие / С. Н. Кульков – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011 – 100 с.

3. Альмяшева О. В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокompозитов на основе системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ : автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / О. В. Альмяшева; РАН. – Санкт-Петербург, 2007 – 25 с.

4. Витязь П. А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь [и др.] – Минск: Беларуская навука, 2010. – 183 с.

5. Zhen Fang. Rapid Production of Micro- and Nanoparticles Using Supercritical Water . – Springer, 2010. – P. 117.

6. Ильин А. П. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике / А. П. Ильин, А. В. Коршунов, Л. О. Толбанова // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2007. – Т. 311, № 4. – С. 10–14.

**СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО  
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА С АЛЬБУМИНОМ**

**Д. С. Тарасов<sup>1,2</sup>, М. П. Самцов<sup>1</sup>, А. П. Луговский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, г. Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск

В последние годы возрос интерес к полиметиновым красителям как перспективным фотосенсибилизаторам (ФС) для фотодинамической терапии злокачественных новообразований и иных патогенных тканей [1]. Разработки в этом направлении ведутся в НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ. На сегодняшний день выделен индоотрикарбоцианиновый краситель [2], который по своим свойствам в значительной степени удовлетворяет современным требованиям к ФС. Особенности его структуры – наличие хлорзамещенного ортофениленового мостика в цепи сопряжения и двух цепочек полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярной массой 300 Да, которые ковалентно связаны с концевыми группами.

Ранее нами установлено, что индоотрикарбоцианиновый ФС способен образовывать комплексы с альбумином, одним из основных эндогенных переносчиков лекарственных препаратов [3]. В работе показано, что красители с хлорзамещенным ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения может образовывать ковалентно связанные комплексы с альбумином, в отличие от аналогичных по структуре красителей с незамещенной цепью. Для установления роли комплексообразования нового ФС с альбумином в его доставке в опухолевые ткани важно знать динамику этого процесса.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия ФС на основе индотрикарбоцианинового красителя (ПК1), а также его структурного аналога с незамещенной цепью (ПК2), с бычьим сывороточным альбумином (БСА) во времени и в процессе титрования. Растворы БСА (Serva, Германия) готовили в натрий-калиевом фосфатном буфере Дюльбекко (0,14 моль/л) с рН = 7,4 (ФСБ). Исследования проводились для группы образцов с постоянной концентрацией красителя (1,2 мкМ) и переменной концентрацией БСА (от 1,25 мкМ до 120 мкМ). Образцы готовились при температуре 20 °С, с последующей инкубацией красителя при 37 °С в течение 120 мин. Состояние красителя в растворах БСА анализировалось по спектрам поглощения и флуоресценции, измерениям квантового выхода, длительности затухания и поляризации флуоресценции. Взаимодействие красителей с БСА в процессе смешивания стоковых растворов исследовались с помощью лазерного спектрофлуориметра собственной разработки [4].

Спектральные свойства ПК1 и ПК2 в ФСБ в значительной степени определяются агрегацией в водном окружении. При концентрации красителей 1,2 мкМ также обнаруживается присутствие агрегатов, что проявляется в уширении основной полосы поглощения. С увеличением концентрации БСА для обоих красителей наблюдается смещение основной полосы поглощения в длинноволновую область, что сопровождается деформацией формы спектра, а также изменением характеристик флуоресценции красителей. По мере увеличения концентрации БСА в растворе максимум спектра флуоресценции красителя смещается в длинноволновую область, увеличиваются степень поляризации и длительность затухания его флуоресценции, возрастает относительный квантовый выход флуоресценции. Наблюдается достаточно сложный характер спектральных изменений, которые свидетельствуют о дезагрегации молекул красителя и образовании

комплексов молекул красителей с БСА. В целом в зависимости от концентраций красителя и белка в растворе и их соотношения данные растворы представляют собой смесь мономеров и агрегатов красителя в водном окружении и комплексов красителя с БСА.

Для обоих красителей изменение фотофизических характеристик при введении в раствор БСА происходит крайне быстро. Так стабилизация параметров интенсивности и формы спектра флуоресценции происходит за время не превышающее времени перемешивания растворов (~100 мс). Причем при комнатной температуре (20 °С) спектральные характеристики растворов обоих красителей практически стабильны во времени. За 60 мин наблюдения только для растворов красителя ПК1 отмечены небольшие изменения в спектрах поглощения и флуоресценции.

Вместе с тем при инкубации при 37 °С окрашенные красителями растворы БСА ведут себя по-разному. Спектральные и фотофизические характеристики ПК2 стабильны при инкубации в течение 2 ч наблюдения для всех исследованных концентраций БСА. Такое поведение характерно для обратимого нековалентного комплексообразования. В этом случае в растворе имеет место равновесное распределение молекул красителя, которое определяется концентрациями красителя и белка и их взаимным сродством (константой связывания). Примечательно то, что для красителя ПК2 стабилизация спектральных характеристик происходит при концентрациях БСА 60–80 мкМ.

С другой стороны, окрашенные красителем ПК1 растворы БСА не стабильны во времени: происходит монотонное смещение их спектров поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, возрастает относительный квантовый выход флуоресценции раствора. При этом примерно через 2 ч инкубации красителя происходит стабилизация его фотофизических характеристик с концентрацией БСА в диа-



пазоне 20–120 мкМ. По всей видимости в результате инкубации происходит увеличение доли ковалентно связанного комплекса.

С помощью подхода, который описан в работе [5], выполнено разделение на компоненты спектров поглощения красителей при различных концентрациях БСА. На основании разделения на компоненты выполнена оценка доли молекул красителей в комплексе с БСА. По данным полученных изотерм связывания выполнен расчет по методу Скэтчарда [6] константы связывания красителей с БСА в предположении эквимольной стехиометричности комплекса (на одну молекулу белка приходится только одна молекула красителя). Сразу после окрашивания красителем раствора БСА константа связывания ПК1 составляет  $3,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ , что  $\sim 2.8$  раза меньше, чем для ПК2 –  $1,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Благодаря способности ПК1 образовывать ковалентные комплексы с БСА инкубация при физиологических условиях способствует более высокой степени связывания с БСА по сравнению с ПК2.

Таким образом, благодаря способности ковалентно связываться с БСА фотосенсибилизатор на основе индотрикарбонианинового красителя с хлорзамещенным ортофениленовым мостиком достигает более высокой степени связывания с БСА, по сравнению со степенью связывания, которая определяется кажущейся константой связывания при не ковалентном комплексообразовании.

## Литература

1. Ishchenko A. A., Syniugina A. T. Structure and Photosensitizer Ability of Polymethine Dyes in Photodynamic Therapy: A Review // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2023. – P. 1–29.
2. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics / A. A. Lugovski, M. P. Samt-

sov, K. N. Kaplevsky [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – Vol. 316. – P. 31–36.

3. Фотофизические свойства индотрикарбоцианиновых красителей при комплексообразовании с сывороточным альбумином / Д. С. Тарасов, М. П. Самцов, И. И. Хлудеев, [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 5. – С. 605–613.

4. Лазерный спектрометрический комплекс для флуоресцентной диагностики области локализации опухолей / М. П. Самцов, А. Е. Радько, К. Н. Каплевский, К. А. Шевченко // Квантовая электроника : материалы V Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 22–25 ноября 2004 г.) Минск.: БГУ. – 2004. – С. 20–24.

5. Анализ спектральных свойств многокомпонентных растворов нового индотрикарбоцианинового красителя / Д. С. Тарасов, К. Н. Каплевский, М. П. Самцов, Е. С. Воропай // Вестник БГУ. Сер.1. – 2015. – № 2. – С. 9–12.

6. Варфоломеев С. Д., Гуревич К. Г. Биокинетика: практический курс. М., 1999. – 352 с.

**СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ  $\text{Er}_2\text{O}_3$  И  $\text{Yb}_2\text{O}_3$   
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

**В. С. Урбанович<sup>1</sup>, С. В. Леончик<sup>1</sup>, В. Д. Живулько<sup>1</sup>,  
Т. Д. Маликина<sup>1</sup>, В. С. Нисс<sup>2</sup>, С. В. Григорьев<sup>2</sup>,  
Е. Н. Шлома<sup>1</sup>, Е. Н. Подденежный<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск

<sup>2</sup>НТП БНТУ «Политехник», г. Минск

<sup>3</sup>Гомельский государственный технический университет  
им. П. О. Сухого, г. Гомель, Беларусь

В последние годы значительно повысился интерес к получению оптической керамики на основе оксидов различных элементов взамен более дорогих монокристаллов. Такая керамика имеет ряд преимуществ: экономичность способа получения, лучшие механические свойства, сокращение времени получения, возможность контроля формы и организации крупносерийного производства. Необходимыми требованиями к получению оптической керамики являются высокая плотность, отсутствие второй фазы на границах зерен или пор, малый размер зерна по сравнению с длиной волны видимого света, изотропная кристаллическая решетка. Основные способы изготовления такой керамики: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, вакуумное спекание, плазменно-искровое спекание, микроволновое спекание [1, 2].

Метод спекания керамики под высоким давлением имеет преимущество по сравнению с другими методами спекания. Он не требует введения активирующих добавок, обеспечивает высокую степень уплотнения исходного

порошка, меньшее время спекания и формирование нанокристаллической структуры спекаемого материала [3, 4].

В настоящее время тугоплавкие полуторные оксиды РЗЭ являются перспективными соединениями для получения оптических керамических материалов различного назначения [5–8]. Они обладают изотропной кубической решеткой. Имеются сведения о фазовых переходах в таких материалах непосредственно под высоким давлением [9–11] и после термобарической обработки при сверхвысоких давлениях [12, 13]. Однако информация о структурообразовании и свойствах керамики на основе указанных оксидов, спеченной в условиях высоких давлений, практически отсутствует.

Цель работы: исследование возможности получения прозрачной керамики на основе оксидов эрбия и иттербия спеканием под высоким давлением и изучение ее микроструктуры и свойств.

В качестве исходных использовали порошки оксидов эрбия и иттербия чистотой 99,5% (ТУ48-4-199-72, СССР) и 99,92% (ТУ48-4-198-72, СССР) соответственно. Порошки подвергали предварительному отжигу в муфельной печи марки SNOL 6,7/1300 при температуре 1000 °С в течение 2 ч. Заготовки диаметром 6,3 мм и высотой 4,3 мм прессовали в стальной пресс-форме при давлении 500 МПа. Спекание заготовок осуществляли при давлении 7 ГПа и мощности тока нагрева 0,6–1,0 кВт в аппарате высокого давления «елочка» в течение 30 с [14]. Использовали прессовую установку ДО137А усилием 5 МН, оснащенную автоматизированной системой контроля режимов спекания КС-5 [15].

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в  $\text{CCl}_4$ . Для исследования фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с  $\text{Cu-K}\alpha$  излучением. Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 «Hitachi»

(Япония). Измерение спектров оптического пропускания проводилось на монохроматоре МДР-23У. В качестве детектора излучения использовался фотоэлектронный умножитель типа R91100 (фирма «Hamamatsu», Япония) со спектральной областью чувствительности 200–850 нм. Источником света являлась вольфрамовая лампа накаливания мощностью 170 Вт (КМЦ-17, Россия). Сигнал с фотоприёмника поступал на предварительный усилитель, а затем на узкополосный усилитель Unipan 232В. Регистрация электрических сигналов проводилась на частоте  $\sim 20$  Гц с последующим преобразованием основного и опорного сигналов в постоянное напряжение методом фазового детектирования. Результаты исследований представлены на рис. 1–8.

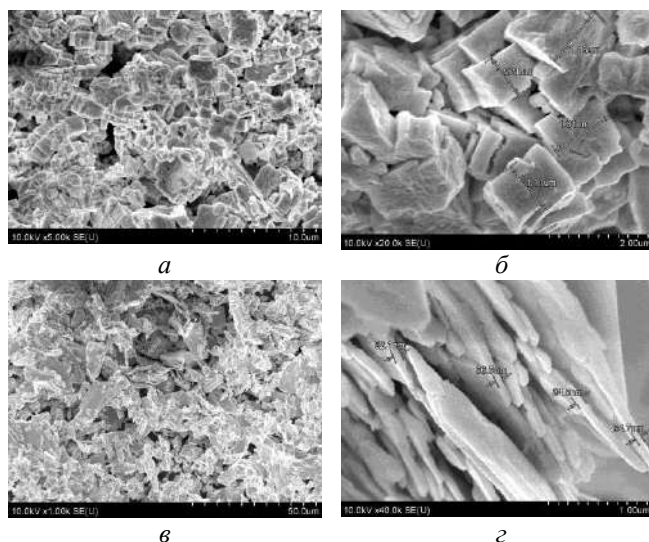


Рис. 1. Морфология частиц исходных порошков  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (*a*, *б*) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (*в*, *з*) при различном увеличении: *a* –  $\times 5\,000$ ; *б* –  $\times 20\,000$ ; *в* –  $\times 1\,000$ ; *з* –  $\times 40\,000$

На рис. 1 представлены микрофотографии частиц исходных порошков  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при различном увеличении. Частицы порошка  $\text{Er}_2\text{O}_3$  представляют собой совокупность остроугольных блоков преимущественно в форме параллелепипеда размером от 920 нм до 1300 нм. Частицы порошка  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  имеют игольчато-пластинчатую форму с размерами пластин 7,5–15 мкм и толщиной ~ 65–85 нм.

Внешний вид спеченных образцов оксидов эрбия и иттербия, в зависимости от мощности тока нагрева, показан на рис. 2, а на рис. 3 – изменение их плотности. Электронные микрофотографии сколов спеченных образцов представлены на рис. 4 и 5.

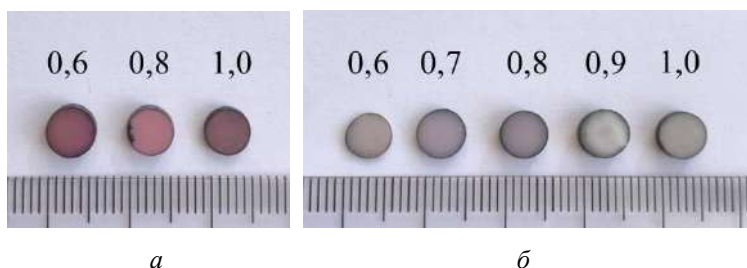


Рис. 2. Внешний вид образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (б) спеченных при различной мощности тока нагрева 0,6–1,0 кВт

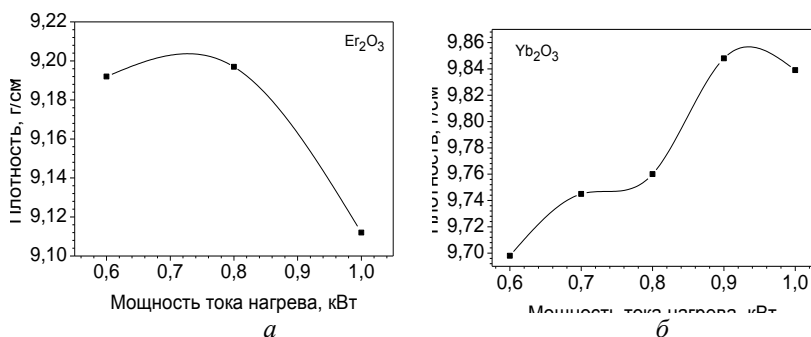


Рис. 3. Зависимость плотности образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (б) спеченных при давлении 7 ГПа от мощности тока нагрева

Характер изменения плотности с увеличением температуры спекания образцов оксидов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  немонотонный (рис. 3). Для оксида  $\text{Er}_2\text{O}_3$  максимальное значение плотности  $9,2 \text{ г/см}^3$  достигается при  $W = 0,8 \text{ кВт}$ , а для  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  –  $9,8 \text{ г/см}^3$  при  $W = 0,9 \text{ кВт}$ , что связано с уплотнением порошка, фазовым превращением исходной кубической фазы в моноклинную и процессами рекристаллизации.

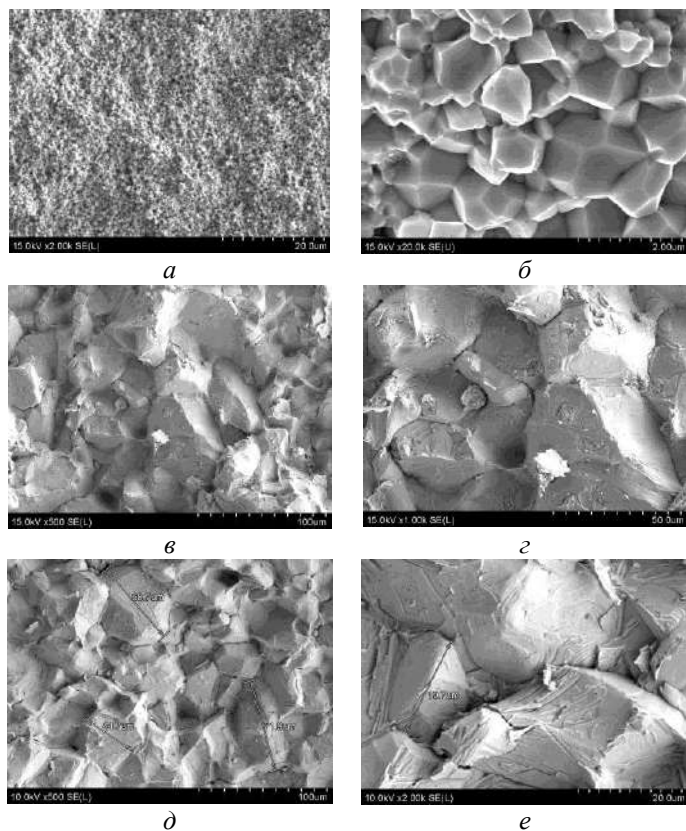


Рис. 4. Микрофрактограммы образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  спеченных при мощности тока нагрева 0,6 кВт (*a*, *б*); 0,8 кВт (*в*, *з*); 1,0 кВт (*д*, *е*) при различном увеличении: *a*, *е* –  $\times 2\ 000$ ; *б* –  $\times 20\ 000$ ; *в*, *д* – 500; *з* –  $\times 1\ 000$

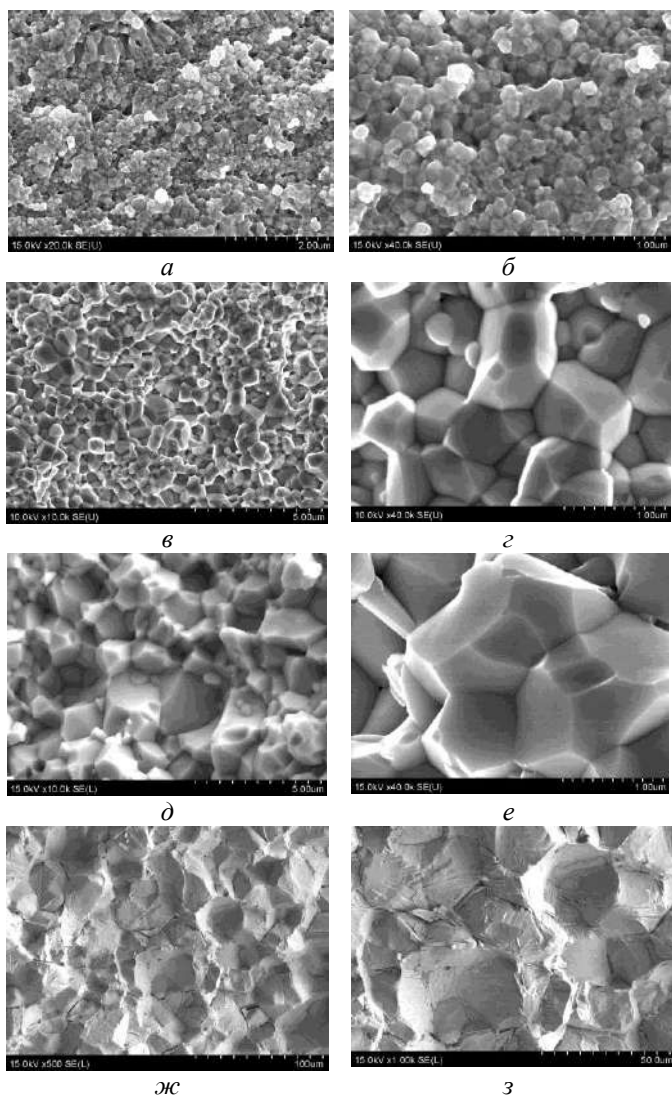


Рис. 5. Микрофрактограммы образцов  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , спеченных при мощности тока нагрева 0,6 кВт (*a*, *б*); 0,7 кВт (*в*, *г*); 0,8 кВт (*д*, *е*); 1,0 кВт (*ж*, *з*) при различном увеличении: *a* –  $\times 20\,000$ ; *б*, *г*, *е* –  $\times 40\,000$ ; *в*, *д*, –  $\times 10\,000$ ; *ж* –  $\times 500$ ; *з* –  $\times 1\,000$



С увеличением мощности тока нагрева  $W$  в процессе спекания образцов оксида эрбия происходит интенсивный рост зерна. При мощности тока нагрева 0,6 кВт размер зерна составляет еще 310–1740 нм (рис. 4, *a, б*), а уже при 0,8 кВт и 1,0 кВт его величина достигает соответственно 10–54 мкм (рис. 4, *в, з*) и 20–72 мкм (рис. 4, *д, е*).

Для  $Yb_2O_3$  ситуация иная. При мощности тока нагрева образцов 0,6 кВт в основном формируется микроструктура, близкая к нанокристаллической с размерами зерен 90–230 нм (рис. 5, *a, б*), что значительно меньше, чем размер частиц исходного порошка (рис. 1, *в, з*). При повышении мощности  $W$  до 0,8 и 0,9 кВт максимальный размер зерна возрастает соответственно до значений 2,5 и 33 мкм и далее до 52 мкм при  $W = 1,0$  кВт. Таким образом, для образцов оксида иттербия характерен менее активный рост зерна с увеличением температуры спекания, чем для оксида эрбия (рис. 6).

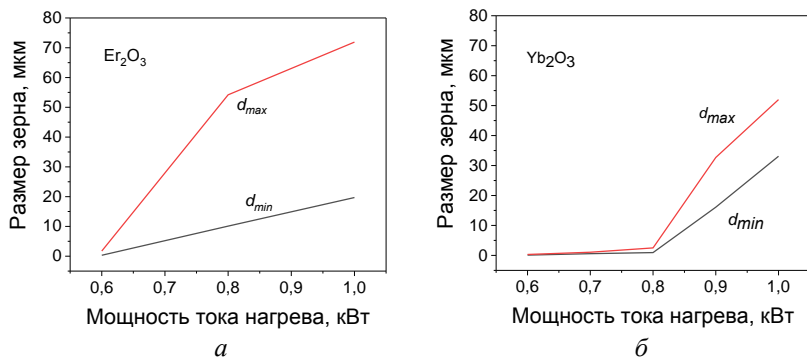
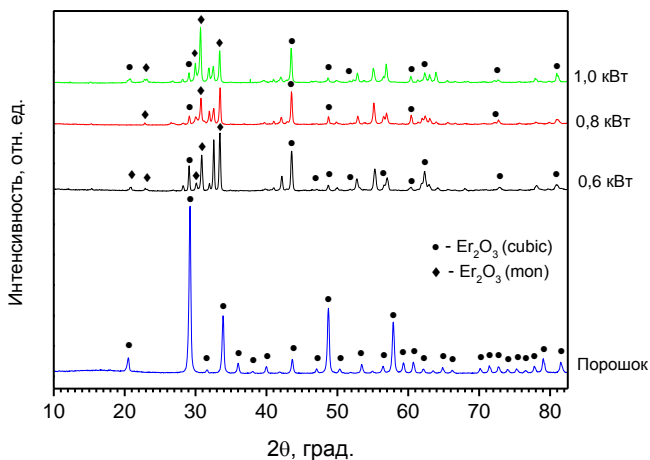


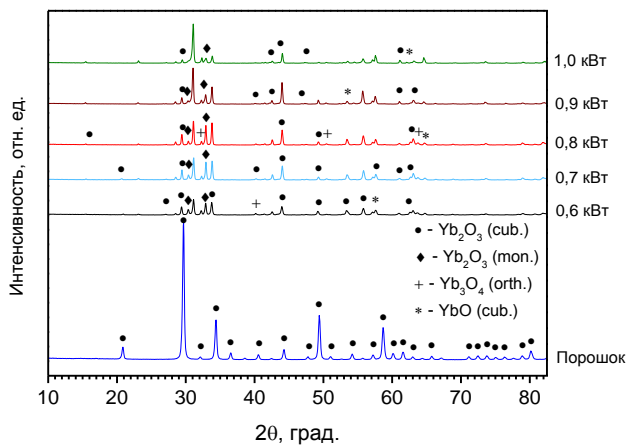
Рис. 6. Зависимость размеров зерен  $d$  спеченных образцов  $Er_2O_3$  (*a*) и  $Yb_2O_3$  (*б*) от мощности тока нагрева

Анализ микрофотографий изломов на рис. 4 и 5 свидетельствует об интеркристаллитном характере разрушения образцов оксидов эрбия и иттербия, спеченных при низкой мощности тока нагрева (рис. 4, *в–е*) и транскристаллитном при ее высоких значениях (рис. 5, *ж, з*).

На рис. 7 представлены дифрактограммы исходных порошков и спеченных образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .



*a*



*б*

Рис. 7. Дифрактограммы исходных порошков и спеченных образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (б)

Как следует из рис. 7, исходные порошки оксидов эрбия и иттербия однофазные, содержат только кубическую модификацию. В процессе спекания часть кубической модификации переходит в моноклинную, которая сохраняется в полученных образцах. Спеченные образцы оксида иттербия содержат незначительное количество  $\text{Yb}_3\text{O}_4$  и  $\text{YbO}$  (рис. 7, б).

Спектры пропускания в диапазоне длин волн 400–850 нм представлены на рис. 8. Для образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  характерен прерывистый спектр пропускания, а для  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  непрерывный. Наиболее высокие значения пропускания наблюдаются в красной и ИК-области спектра у образцов, спеченных при наименьшей мощности тока нагрева 0,6 кВт. Это обусловлено минимальным размером зерна (рис. 4, а, б; 5, а, б) и меньшим содержанием моноклинной фазы оксида (рис. 7). Для образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  величина пропускания достигает 29% и 52% соответственно при длине волны 750 нм и 849 нм. Более высокой прозрачностью в ИК-области спектра обладают образцы  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – 72% при длине волны 830 нм.

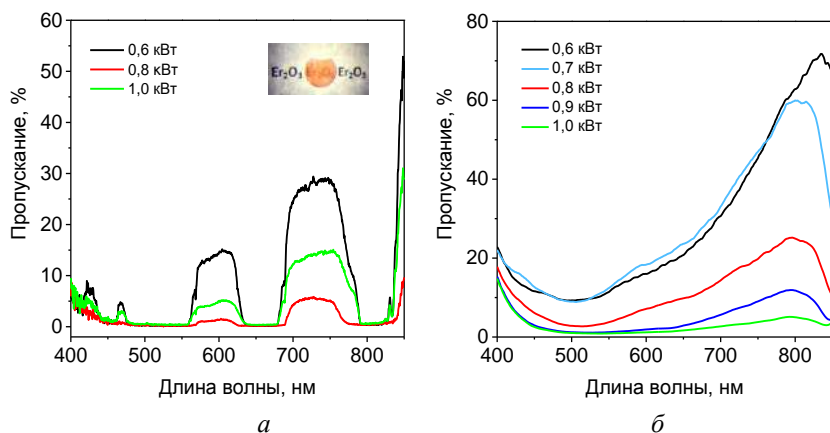


Рис. 8. Спектры пропускания спеченных образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (б)

**Заключение.** Показана возможность получения высокоплотных оптически прозрачных керамических образцов спеканием микропорошков оксидов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при высоком давлении 7 ГПа. Изучено влияние мощности тока нагрева (температуры спекания) в интервале 0,6–1,0 кВт на плотность полученных образцов, их микроструктуру, фазовый состав и прозрачность в диапазоне длин волн 400–850 нм.

Установлена немонотонная зависимость плотности от мощности тока нагрева с максимальными значениями 9,2 г/см<sup>3</sup> ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) и 9,8 г/см<sup>3</sup> ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) при  $W = 0,8$  и  $0,9$  кВт соответственно. Показано, что при спекании происходит частичное полиморфное превращение кубической модификации оксида исходного порошка в моноклинную. Процесс спекания сопровождается ростом зерна более интенсивным в образцах оксида эрбия.

Установлено, что характер разрушения спеченных образцов оксидов с увеличением температуры спекания изменяется от интеркристаллитного до транскристаллитного. Установлено, что при спекании микропорошка  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  с размером частиц 7,5–15 мкм при низкой температуре ( $W = 0,6$  кВт) формируется плотная микроструктура, близкая к нанокристаллической, с размером зерна 90–200 нм, что способствует более высокой прозрачности в ИК-диапазоне длин волн.

Для образцов  $\text{Er}_2\text{O}_3$  характерен прерывистый спектр пропускания, а для  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  непрерывный. Максимальные значения пропускания спеченных образцов составляют 29% при длине волны 750 нм, 52 % при 849 нм для  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 72% при 830 нм для  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Исследования проведены в рамках выполнения задания 2.8 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы технологии» на 2021–2025 гг.

## Литература

1. Kong L. B. Transparent Ceramics / L. B. Kong, Y. Huang, W. Que [et. al.] // Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – 734 p.
2. Xiao Z. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Z. Xiao, S. Yub, Y. Li [et. al.] // Materials Science & Engineering R. – 2020. – Vol. 139, Article 100518.
3. Fedyk R. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics / R. Fedyk, D. Hreniak, W. Łojkowski [et. al.] // Optical Materials. – 2007. – Vol. 29. – P. 1252–1257.
4. Kiryakov A. N. Residual strain and effects of lattice compression in thermobaric-synthesized optical nanoceramics MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn / A. N. Kiryakov, A. F. Zatsepin, T. V. Dyachkova [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – Vol. 43. – P. 1671–1682.
5. Yin D. Submicron-grained Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics with lasing quality / D. Yin, J. Ma, P. Liu [et. al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102 (5). – P. 2587–2592.
6. Kopylov Y. L. Fabrication and characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillation ceramics / Y. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, N. A. Dulina [et. al.] // Optical Materials. – 2013. – Vol. 35 (4). – P. 812–816.
7. Balabanov S. Fabrication and characterizations of erbium oxide based optical ceramics / S. Balabanov, S. Filofeev, M. Ivanov [et. al.] // Optical Materials. – 2020. – Vol. 101. – Article 109732.
8. Wang L. Fabrication and upconversion luminescence of novel transparent Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics / L. Wang, B. Lu, X. Liu [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40 (4). – P. 1767–1772.

9. Guo Q. Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide  $\text{Er}_2\text{O}_3$  / Q. Guo, Y. Zhao, C. Jiang [et. al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 6164–6169.

10. Sahu P. Ch. High Pressure Structural Studies on Rare-Earth Sesquioxides / P. Ch. Sahu, D. Lonappan and N. V. Ch. Shekar // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2012. – Vol. 377. – Article 012015.

11. Manjón F. J., Pressure-Induced Phase Transitions in Sesquioxides / F. J. Manjón, J. A. S. Tresserras, J. Ibáñez, and A. L. J. Pereira // *Crystals.* – 2019. – Vol. 9. – Article 630.

12. Hoekstra H. R. High-Pressure B-type Polymorphs of some Rare Earth Sesquioxides / H. R. Hoekstra, K. A. Gingerich // *Science.* – 1964. – Vol. 14. – P. 1163–1164.

13. Hoekstra H. R. Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure // *Inorg. Chem.* – 1966. – Vol. 5 (5). – P. 754–757.

14. Мазуренко А. М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах / А. М. Мазуренко // *Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений: сб. статей.* – М., Наука, 1978. – С. 144–147.

15. Urbanovich V. S., Shkatulo G. G. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2003. – Vol. 42. – No. 1/2. – P. 19–23.

**МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
ОДНОСЛОЙНОГО CVD-ГРАФЕНА  
С НАНОЧАСТИЦАМИ Co-CoO  
В ПОПЕРЕЧНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

**Ю. А. Федотова<sup>1</sup>, А. А. Харченко<sup>1</sup>, А. К. Федотов<sup>1</sup>,  
М. В. Чичков<sup>2</sup>, В. Д. Малинкович<sup>2</sup>, А. О. Конаков<sup>3</sup>,  
С. А. Воробьева<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (НИИ ЯП БГУ), г. Минск

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва, РФ

<sup>3</sup>«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» Белорусского государственного университета (НИИ ФХП БГУ), г. Минск, ХааТМ@mail.ru

Создание и исследование магнитных и магниторезистивных композиционных структур на основе графена является весьма актуальной задачей, поскольку открывает перспективы для их последующего применения в качестве магнитных туннельных переходов, спиновых вентилях и фильтров, устройств магниторезистивной записи информации, а также прочих элементов спинтроники. Полученные ранее результаты свидетельствуют о принципиальной роли состояния границы раздела металл/графен и дефектности исходного графена в комплексе свойств электропереноса и магнитотранспорта в композиционных структурах ферромагнитный металл/графен, в особенности при низких температурах. Целью настоящей работы является исследование влияния приложения поперечного электрического поля сме-

щения на электротранспортные свойства структур Co/Graphen/SiO<sub>2</sub>.

Синтез графена производился методом CVD на медной фольге с последующим переносом на оксидированный кремний. Формирование частиц Co–CoO на графене происходило электроосаждением [1]. Магнитотранспортные свойства вдоль структуры измерялись на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) [1] в температурном диапазоне от 2 до 10 К, в поперечном магнитном поле с индукцией  $B$  до 3 Т при приложении поперечного электрического напряжения смещения  $U_g$  от  $-2$  В до  $+2$  В.

Как показали исследования, коэффициент Холла имеет отрицательный знак для всех исследуемых образцов и условий измерения, что указывает на доминирование электронного типа проводимости. Как для образца CVD-графена на кремневой подложке (Gr/SiO<sub>2</sub>) (рис. 1), так и для образца с осажденными частицами Co–CoO (Co–Gr/SiO<sub>2</sub>) (рис. 2) модуль коэффициента Холла уменьшается с ростом температуры, что может указывать на наличие активационного механизма проводимости. При этом модуль коэффициента Холла для образца Co–Gr/SiO<sub>2</sub> превышает более чем в 4 раза его значения для образца Gr/SiO<sub>2</sub>. Для образца Gr/SiO<sub>2</sub> (рис. 1) наблюдается почти линейное увеличение модуля коэффициента Холла с ростом магнитного поля для всех исследуемых температур, что вероятно указывает на наличие нескольких сортов носителей заряда с разной подвижностью. В случае образца Co–Gr/SiO<sub>2</sub> для температур  $T = 2$  К и  $T = 10$  К модуль коэффициента Холла практически не изменяется, что может указывать или на один тип носителей заряда в образце, или на то, что в образце присутствуют разные сорта носителей заряда с близкой по величине подвижностью. Наблюдаемый эффект можно объяснить в предположении, что исходный графен имеет несколько сортов носителей заряда, часть которых обусловлена собственными



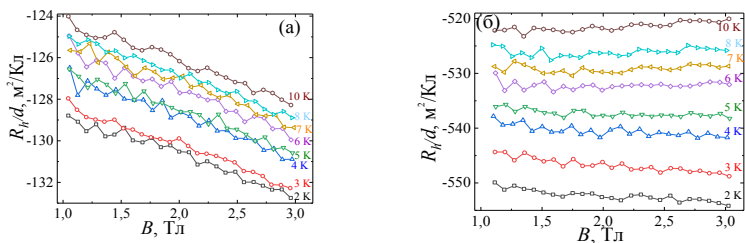


Рис. 1. Зависимость двухмерного коэффициента Холла ( $eR_H/d$ ) от магнитного поля при разных значениях температуры для образцов Gr/SiO<sub>2</sub> (a) и Co-Gr/SiO<sub>2</sub> (б)

носителями графена, а вторая часть – носителями генерируемых дефектами в структуре графена. Поскольку осаждение кобальтовых частиц происходит в первую очередь на дефектах в структуре графена, это приводит к перераспределению заряда с дефектов на связь с кобальтовой частицей и, как следствие, происходит исключение этих носителей заряда из общей проводимости системы. Исчезновение носителей заряда, связанных с дефектами, проявляется в увеличении модуля коэффициента Холла после осаждения частиц Co, что дополнительно приводит к исчезновению зависимости коэффициента Холла от магнитного поля. Данное предположение подтверждается также наблюдаемым почти двукратным увеличением сопротивления при осаждении кобальтовых частиц (рис. 2, a).

Как видно, на рис. 2, a у обоих образцов наблюдается снижение слоевого сопротивления с ростом температуры по закону, похожему на экспоненциальный. Наблюдаемое при этом увеличение концентрации носителей заряда с ростом температуры также подтверждает наличие активационного механизма генерации носителей.

Однако анализ температурной зависимости концентрации носителей заряда  $1/(eR_H/d)$  с помощью выражения, учитывающего только активационный механизм электропереноса, не позволяет получить удовлетворительную аппрок-

симацию. Лучшая аппроксимация была получена с помощью выражения

$$\frac{d}{eR_h} = N_1 + Ae^{\Delta E/2k_b T} \quad (1)$$

(рис. 2, б, кривая 2), где  $\Delta E$  – ширина энергетической щели,  $T$  – температура,  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $N_1$  – дополнительный вклад, слабо зависящий от температуры. Данный факт является еще одним указанием на наличие более чем одного сорта носителей заряда в изученных структурах. Последнее, в свою очередь, может свидетельствовать о сохранении вклада части дефектов в проводимость после осаждения частиц Co–CoO.

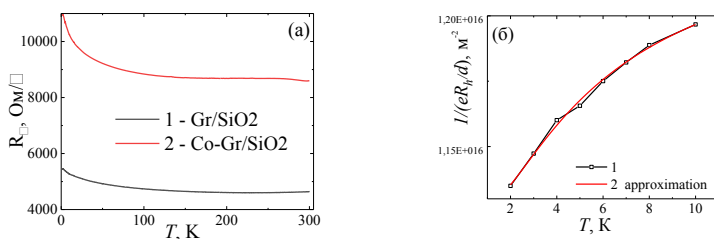


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления ( $R_{\square}$ ) от температуры для образцов Gr/SiO<sub>2</sub> (1) и Co–Gr/SiO<sub>2</sub> (2) (а); температурная зависимость  $1/(eR_h/d)$  (1) и её аппроксимация – выражение (1) (б)

Подробный анализ магнитопольных зависимостей образцов Gr/SiO<sub>2</sub> и Co–Gr/SiO<sub>2</sub> в нулевом поперечном электрическом поле приведен ранее в статье [1]. На рис. 3, а и б приведены кривые магнитосопротивления при температуре 6 К при поперечных напряжениях смещения  $U_g$  в интервале от –2 В до +2 В. Как видно, приложение напряжения смещения не приводит к существенным изменениям формы кривых  $R_{\square}(B)$ , что может указывать на слабое влияние  $U_g$  на

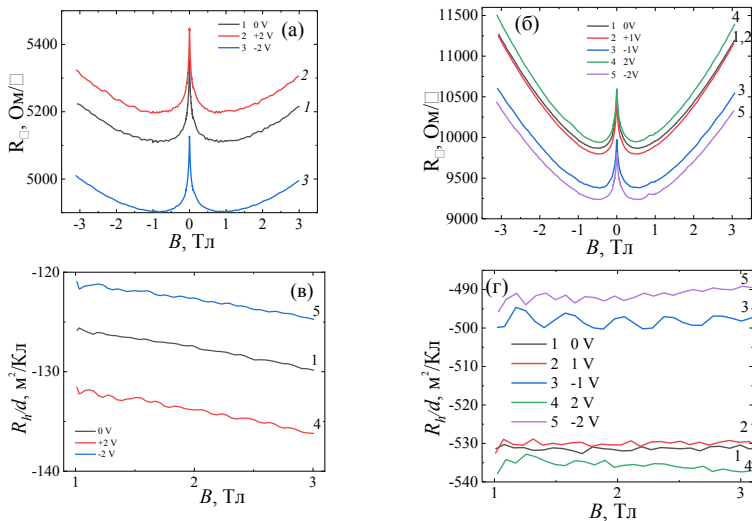


Рис. 3. Зависимости магнитосопротивления (*a*, *б*) и коэффициента Холла (*в*, *г*) от магнитного поля ( $T = 6$  К) для однослойного графена на кремнии до (*a*, *в*) и после (*б*, *г*) осаждения магнитных частиц

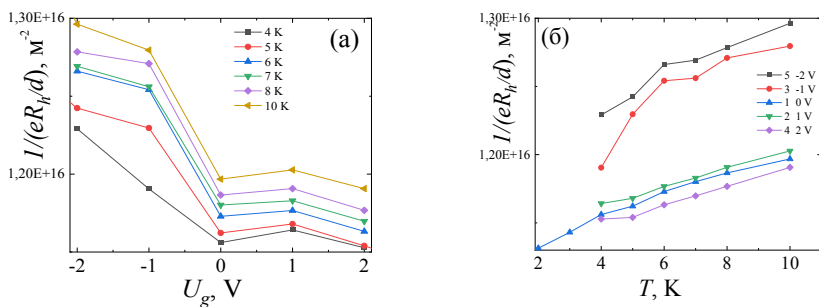


Рис. 4. Зависимости обратного коэффициента Холла от поперечного напряжения смещения  $U_g$  (*a*) при разных температурах и от температуры (*б*) при различных поперечных электрических полях  $U_g$

подвижность носителей заряда. В то же время, приложение поперечного  $U_g$  вызывает изменение величины слоевого сопротивления (сдвиг кривых  $R_{\square}(B)$  вдоль оси ординат). Это можно связать с изменением концентрации носителей заряда, что и подтверждается поведением коэффициента Холла на рис. 3, в, г.

При этом для всех кривых зафиксировано существенно более заметное влияние отрицательного поперечного напряжения по сравнению с положительным. Подобное поведение может указывать на асимметрию ВАХ в поперечном направлении вследствие формирования барьера Шоттки в структурах Gr/SiO<sub>2</sub> и Co–Gr/SiO<sub>2</sub>. При этом видно, что осаждение частиц Co приводит к существенно большей асимметрии поперечных ВАХ. На рис. 4, а представлены зависимости  $1/(eR_H/d)$  от поперечного электрического напряжения смещения  $U_g$  при разных температурах. Как видно, поведение кривых практически одинаково за исключением  $T = 4$  К, где начинается вымораживание носителей заряда в кремниевой подложке. Температурные зависимости обратного коэффициента Холла (рис. 4, б) при всех полях демонстрируют рост с увеличением температуры.

Таким образом осаждение частиц Co–CoO приводит к уменьшению концентрации носителей заряда в изученных структурах за счет экранирования (компенсации) части дефектов частицами Co. Приложение поперечного напряжения смещения  $U_g$  приводит к изменению обратного коэффициента Холла, как аналога концентрации носителей заряда, но слабо влияет на подвижность и при этом наблюдается асимметрия влияния приложения положительного и отрицательного поперечного напряжения смещения  $U_g$ , которая усиливается после осаждения частиц Co–CoO.

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «ГПНИ «Фотоника и

электроника для инноваций», 2021–2025 годы», «Микро- и наноэлектроника») № 20212560 и № 20211729.

### **Литература**

1. Влияние магнитных частиц Co–CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю. А. Федотова, А. А. Харченко, А. К. Федотов [и др.] // ФТТ. – 2020. –Т. 62. – Вып. 2. – С. 316–325.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА  
И НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
ДЛЯ БИОПРИНТИНГА**

**С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова,  
Н. А. Гавриленко, Е.В. Батырев,  
Н. И. Савчина-Имбро, А. А. Гункевич**

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

Цель работы – исследование возможности создания имплантатов с контролируемой биодegradацией методом 3D биопринтинга из биосовместимых композиционных материалов с биосовместимыми наноразмерными наполнителями.

Трехмерная (3D) печать (биопринтинг) с использованием биосовместимых материалов уже применяется в клинической практике, включая подготовительные процедуры при планировании операций, перевязки ран, системы доставки лекарств. В последние годы метод 3D-печати широко применяется в биомедицинском секторе [1, 2] для разработки персонализированных протезов, зубных имплантатов, изготовления органов и тканей, анатомических моделей и фармацевтических продуктов, включая создание экзоскелетов, костных имплантатов и микрососудистых сетей. В технологии используются различные биоматериалы, в том числе металлы, порошки, жидкости, керамика, полимеры и живые клетки для создания сложных структур с превосходными механическими характеристиками, которых невозможно достичь с помощью традиционных производственных технологий.

Развитие методов скаффолд-технологии для замещения дефектов тканей человека с использованием наноматериалов, включаемых в состав пористых трехмерных скаффолдов (матрикс, клеточных каркасов), говорит о новом научном направлении в современной регенеративной хирургии.

Предпосылкой разработки скаффолд-технологий стала концепция создания временных биodeградируемых трехмерных конструкций выполняющих заместительные механические и транспортные функции, включая доставку лекарственного препарата с последующим замещением скаффолда собственными тканями организма.

Как правило, для изготовления скаффолдов применяются различные полимерные материалы синтетического или природного происхождения, а также их комбинации. Растущий интерес к синтетическим материалам для тканевой инженерии обусловлен целым рядом их положительных характеристик, в частности, простотой изготовления и химической модификации, высокой универсальностью, способностью к биodeградации и возможностью модуляции механических свойств.

Требуемым биомеханическим свойствам и параметрам биodeградации материала для изготовления матриц соответствует полилактид (PLA) и поликапролактон (PLK), который может использоваться в качестве субстрата для заселения собственными клетками из зоны дефекта, что позволяет избежать возможных осложнений [3]. Уникальные особенности этих полимеров позволяют конструировать на их основе одновременно и твердые и мягкие биоткани. Они имеют химические, физические и биологические характеристики, которые аналогичны некоторым живым клеткам и тканям. При этом FDM метод 3D-печати на основе экструзии является наиболее распространенным, относительно простым и экономически эффективным процессом. По сравнению с традиционными технологиями 3D-печати разработка искус-

ственных тканей для 3D-биопечати представляет комплексную междисциплинарную проблему. Несмотря на интенсивные исследования по тематике проекта в ведущих странах мира в настоящее время не созданы модели и образцы скаффолдов из композитных материалов с градиентной плотностью и изменяемым типом заполнения внутренних объемов каркаса (скаффолда). Не существует и компьютерной модели биodeградации трехмерных структур, учитывающей изменение концентрации и состава продуктов биodeградации скаффолда.

Наибольшее распространение в современных научных исследованиях по разработке тканеинженерных каркасов получили полимерные скаффолды с добавками из гидроксиапатита НА (рис. 1).

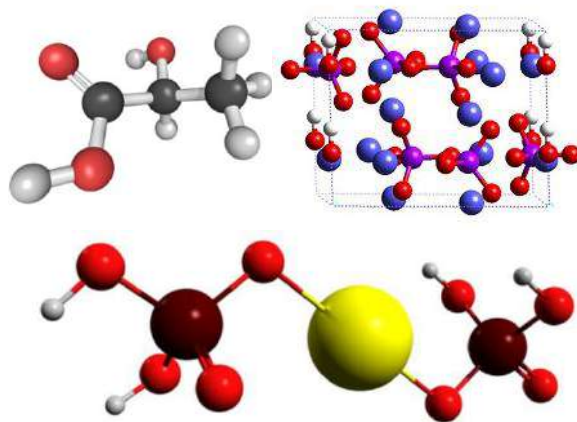


Рис. 1. 3D структурные формулы PLA, гидроксиапатита (НА) и фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Включение инертных углеродных, кремниевых наночастиц в биополимеры обеспечивает не только лучший контроль морфологии и размеров тканеинженерных конструкций, но возможность клеточной пролиферации, адгезии и



инфильтрации внутри каркасов, а антимикробные свойства биополимерных композитов обусловлены использованием наночастиц меди и серебра. В зависимости от типа применения пористые каркасы должны обладать биосовместимостью, пористостью, оптимальным размером пор и взаимосвязью.

Биополимерные композиты с наполнителем из фосфата кальция (СаР) также являются одними из наиболее интенсивно изучаемых областей исследований, поскольку их можно применять в самых разных формах, регулируя их физико-химические свойства в соответствии со многими требованиями [4, 5]. Смесь биополимеров и наноразмерных керамических частиц может обеспечить химический состав, аналогичный костной ткани и внеклеточному матриксу, содержащий неорганические минералы и органический коллагеновый материал.

Композиты СаР-PLA (PLA в сочетании с гидроксипатитом или другими фазами фосфата кальция) являются перспективными композиционными материалами для 3D биопринтинга, поскольку СаР может стимулировать остеогенез путем активации остеобластов или преостеобластических клеток. При этом наночастицы СаР могут быть добавлены в гранулы PLA на этапе формирования полимерного волокна (филамента) для FDM принтера, что обеспечивает однородное распределение наноразмерного аддитива в массе PLA. Альтернативным способом формирования композиционного полимерного каркаса для тканеинженерного матрикса может быть использование для 3D биопринтинга двух экструдеров для введения нужного вспомогательного вещества в заданной пропорции и создания градиентных материалов для имплантатов с программируемым характером биodeградации.

Еще одной из возможностей использования специально созданных препрегов филамента для 3D биопринтинга станет получение композитных полимерных материалов на основе PLA, в которые на нужном этапе добавляются лекарственные

препараты (для медленного, программируемого высвобождения) и минеральные вещества (для ускоренной минерализации – наночастицы диоксида кремния и синтетического гидроксиапатита) [6–9].

Предполагается, что использование электрогидродинамического распыления раствора полилактида (PLA) в хлороформе позволит сформировать на поверхности и в объеме трехмерного каркаса структуру из наноразмерных волокон (диаметром 50–200 нм), обеспечивающую ускоренную пролиферацию клеточного материала (предварительные испытания таких материалов, выполненных в ИТМО, подтвердили отсутствие токсичности сформированного покрытия из нановолокон PLA).

В настоящее время разработана лабораторная технология создания пористых тканеинженерных каркасов (скаффолдов) на основе полилактида с наноразмерными аддитивами для формирования биодеградируемых имплантатов.

Для проведения экспериментов использовался полилактид  $\text{H}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n\text{OCH}_3$ , (PLA), CAS No:33135-50-1, компании eSunMed, КНР (содержание металлов  $\leq 10$  ppm, остаток мономера  $\leq 1\%$ , остаток катализатора  $\leq 200$  ppm, остаток растворителя  $\leq 0.5\%$ ). Порошок PLA растворяли в дихлорметане и смешивали с использованием ультразвука в течение 120 мин с раствором наногидроксиапатита (*n*-HA, NERCB, КНР) в ацетоне (XЧ). Полученный раствор упаривали 10 дней при комнатной температуре в вытяжном шкафу и подвергали вакуумной сушке при температуре 24 ч при температуре 50 °С. Полученный композиционный материал измельчали в скоростной мельнице Fritsch и помещали в бункер экструдера для получения полимерной нити для 3D принтера диаметром 1,75 мм  $\pm 0,07$  мм (температура экструдера 165 °С). Для 3D печати образцов (биопринтинга) использовался 3D FDM биопринтер с температурой экструдера 165–180 °С и толщиной слоя 0,2–0,4 мм (рис. 2) [10–15].

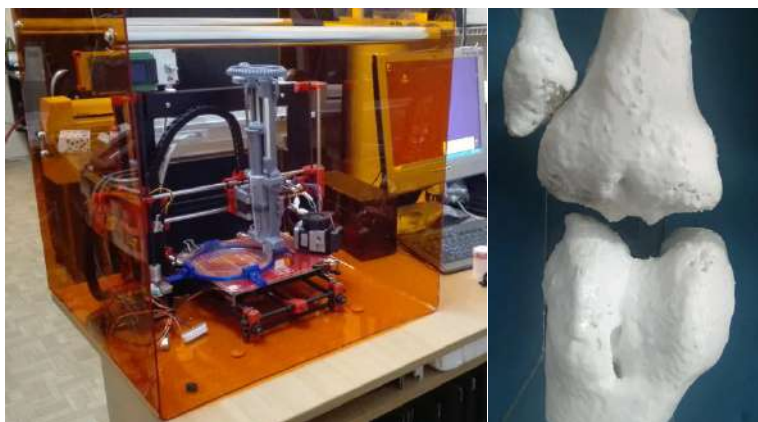


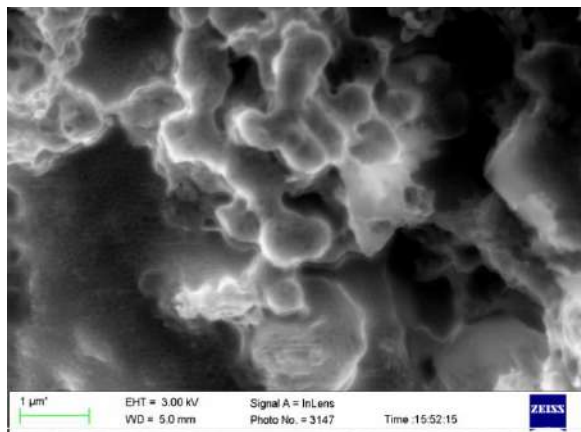
Рис. 2. Лабораторный 3D FDM биопринтер на базе Prusa i3 с дополнительным шприцевым экструдером в защитном боксе с HEPA фильтром и бактерицидным УФ осветителем и прототип костного имплантата из PLA композита

По данным просвечивающей электронной микроскопии (SEM, Supra55, Carl Zeiss) наночастицы были однородно диспергированы в матрице с низкой степенью агломерации (рис. 3). В качестве дополнительного наноразмерного аддитива может быть использован наноразмерный диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ).

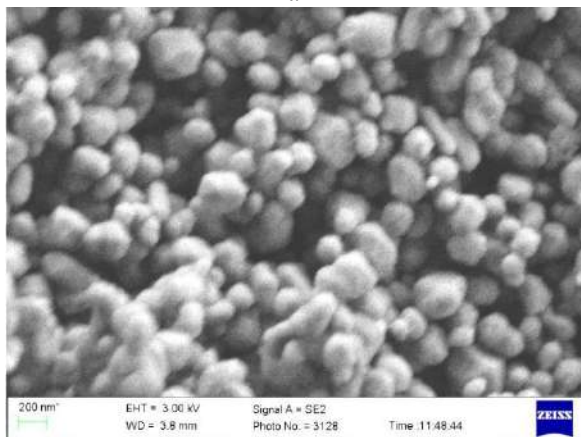
Предварительные эксперименты показали, что введение до 5%  $\text{TiO}_2$  позволяет снизить вероятность микробной контаминации даже при отсутствии УФ облучения. При этом модуль упругости композита, по данным механических испытаний, увеличивается на 40–50%.

На основе проведенных исследований будут созданы модели и образцы скаффолдов из композитных материалов с градиентной плотностью и изменяемым типом заполнения внутренних объемов каркаса (скаффолда) и компьютерной модели биodeградации 3D композитных структур, позволяющей прогнозировать скорость изменения концентрации и

состава продуктов биodeградации скаффолда. Одной из возможностей использования специально созданных препрегов для 3D биопринтинга станет возможность получения композитных полимерных материалов на основе PLA, в которые добавляются лекарственные препараты (для медленного



*a*



*b*

Рис. 3. СЭМ изображение наночастиц гидроксиапатита (*a*) и TiO<sub>2</sub> (*b*), используемого в качестве аддитива в PLA композитах

программированного высвобождения) и минеральные вещества (для ускоренной минерализации – наночастицы диоксида кремния и синтетического гидроксиапатита). Альтернативным способом формирования композиционного полимерного каркаса для тканеинженерного матрикса может быть использование для 3D биопринтинга двух экструдеров для введения нужного вспомогательного вещества в заданной пропорции [16–24].

Особенностью реализации такого подхода стала разработка научно обоснованных требований к трехмерной модели каркаса (скаффолда), включающая различные области из нескольких материалов и различные модели заполнения пустот каркаса скаффолда при 3D печати для обеспечения различной механической жесткости и разной скорости биодеградации каркаса.

На основе проведенных исследований создаются модели и образцы скаффолдов из композитных материалов с градиентной плотностью и изменяемым типом заполнения внутренних объемов каркаса (скаффолда) и компьютерные модели биодеградации 3D композитных структур, позволяющие прогнозировать скорость изменения концентрации и состава продуктов биодеградации скаффолда.

Обязательным элементом конструкции разрабатываемых скаффолдов станет введение наноразмерных рентгеноконтрастных биосовместимых маркеров для контроля процессов программируемой биодеградации тканеинженерного матрикса.

## **Литература**

1. Su S., Kang P. M. Systemic Review of Biodegradable Nanomaterials in Nanomedicine // *Nanomaterials* (Basel). – 2020. Apr 1;10(4):656. doi: 10.3390/nano10040656. PMID: 32244653; PMCID: PMC7221794.

2. Biodegradable and biocompatible subcutaneous implants consisted of pH-sensitive mebendazole-loaded/folic acid-targeted chitosan nanoparticles for murine triple-negative breast cancer treatment / A. Kefayat, M. Hosseini, F. Ghahremani [et al.] // *J. Nanobiotechnol* 20, 169 (2022). <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01380-2>.

3. Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications / R. Song, M. Murphy, C. Li // *Drug Des Devel Ther.* – 2018;12:3117-3145. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S165440>.

4. Maiti Pralay & Kumar Sunil. Controlled Biodegradation of Polymers Using Nanoparticles and Their Applications // *RSC Adv.* – 2016.– 6. 10.1039/C6RA08641A.

5. Матренин С. В. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе / С. В. Матренин, Б. Б. Овечкин. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та. – 2008. – 190 с.

6. Биоразлагаемые наноструктурированные композиты для хирургии и регенеративной медицины / В. А. Демина, Н. Г. Седуш, Е. Н. Гончаров [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – М.: Изд-во Парк-медиа. – Т. 16, №1.– С.4–22–4–2.

7. Na Liu, Xiaopei Zhang, QingxiaGuo, Tong WuandYuanfei Wang. 3D Bioprinted Scaffolds for Tissue Repair and Regeneration // *Front. Mater.* – 07 July 2022. *Sec. Biomaterials.* – Vol. 9. – 2022. –<https://doi.org/10.3389/fmats.2022.925321>.

8. Khan A., Alamry K. A., Asiri A. M. Multifunctional Biopolymers-Based Composite Materials for Biomedical Applications: A Systematic Review. *Nanomater // Polym. Chem. Sel.* – 2021. – № 6. – P. 154–176.

9. Barinov S. M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // *Russ. Chem. Rev.* – 2010. – № 79. – P. 13–29.

10. Fabrication of Polylactic Acid/ $\beta$ -Tricalcium Phosphate FDM 3D Printing Fiber to Enhance Osteoblastic-Like Cell Per-

formance / E. Salamanca, T.-C. Tsao, H.-W. Hseuh [et. al.] // *Front. Mater* – 2021. – № 8. – P. 683706.

11. Биочернила для 3D-печати / О. Н. Мусская, В. К. Крутько, А. И. Кулак [и др.] // *Перспективы развития аддитивных технологий в Республике Беларусь: сб. докладов межд. научно-практического симпозиума.* – Минск. – 2020. – С. 121–127.

12. Musskaya O. N., Krut'ko V. K., Kulak A. I., Filatov S. A. [et. al.] Calcium phosphate compositions with polyvinyl alcohol for 3D printing in *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2020. – Т. 11. – №1. – С. 192–197.

13. Твердеющие кальцийфосфатные композиции с полимерными связующими для 3D-печати / О. Н. Мусская, В. К. Крутько, А. И. Кулак. [и др.] // *Пятый междисциплинарный научный форум: новые материалы и перспективные технологии: сб. материалов.* – 2019. – С. 637–641.

14. Кальцийфосфатные композиции с поливиниловым спиртом для 3D-печати / О. Н. Мусская, В. К. Крутько, А. И. Кулак [и др.] // *Материаловедение.* – 2019. – №7. – С. 23–28.

15. Кальцийфосфатные материалы для 3D-печати / О. Н. Мусская, В. К. Крутько, А. И. Кулак [и др.] // *Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018: тез. докл. Всероссийской конф.* – 2018. – С. 278.

16. Аддитивные технологии: биопринтинг / С. А. Чижик, О. А. Соколовский, С. А. Филатов [и др.] // *Перспективы развития аддитивных технологий в Республике Беларусь: сб. докл. межд. научно-практического симпозиума.* – 2017. – С. 155–161.

17. Аддитивные синерготехнологии синтеза композиционных материалов и изделий сложного профиля / С. А. Чижик, С. А. Филатов, М. Л. Левин [и др.]. // *Инновационные технологии машиностроения в транспортном ком-*

плексе: материалы XI междунар. научно-технической конференции ассоциации технологов-машиностроителей. – 2020. – С. 235–239.

18. Аддитивные технологии: новые полимерные материалы для 3D-печати / С. А. Чижик, А. И. Свириденко, С. А. Филатов [и др.] // Перспективы развития аддитивных технологий в Республике Беларусь: сб. докл. межд. научно-практического симпозиума. – 2017. – С. 151–155.

19. Чижик С. А., Хейфец М. Л., Филатов С. А. Моделирование клеточными автоматами трансформации структур материалов в аддитивном производстве // Перспективы развития аддитивных технологий в Республике Беларусь: сб. докл. межд. научно-практического симпозиума. – 2021. – С. 219–225.

20. Концепция бионического дизайна в современных технических решениях аддитивного производства / С. А. Чижик, С. А. Филатов, С. В. Дубовский [и др.] // Перспективы развития аддитивных технологий в Республике Беларусь: сб. докл. межд. научно-практического симпозиума. – 2017. – С. 167–174.

21. Наноматериалы и композиционные структуры в аддитивном производстве. Тенденции и решения / О. Г. Пенязьков, С. А. Чижик, С. А. Филатов [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2018. – С. 304–307.

22. Аддитивные технологии: перспективные направления развития / С. А. Чижик, С. А. Филатов, М. Н. Долгих [и др.] // Тепло- и массоперенос – 2015: сб. науч. тр. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2016. – С. 291–298.

23. Чижик С. А., Филатов С. А. Энергоэффективные технологии послойного синтеза композиционных полимерных материалов с наноразмерными аддитивами // Приборо-



строение – 2015: материалы 8-й Международной научно-технической конференции. В 2-х томах. – 2015. – С. 159.

24. Чижик С. А., Хейфец М. Л., Филатов С. А. Перспективы развития технологических комплексов аддитивного синтеза композиционных материалов и формообразования изделий // Механика машин, механизмов и материалов. – 2014. – №4(29). – С. 68–74.

## СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

**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, Беларусь

За последние годы достижения в области нанотехнологий и компьютерного дизайна привели к разработке метаматериалов на основе резонансных наноструктур для микроволнового и инфракрасного спектрального диапазона, так как эффекты поглощения и рассеяния затрудняют реализацию резонансных метаматериалов в видимом спектральном диапазоне.

Типичный представитель классических метаматериалов – поверхностные метаструктуры, в которых наблюдается плазмонный отклик оптических поверхностных плазмон-поляритонов (рис. 1, 2). Использование таких метаматериалов, включающих как металлы, так и диэлектрики, позволяет значительно усилить электромагнитные ближние поля, что приводит к возможности создания высокочувствительных биосенсорных платформ [1–4]. Как показывают результаты численного моделирования, оптические свойства такой метаповерхности мало зависят от высоты проводящих дисков, но сильно зависят от диаметра диска  $D$  и толщины промежуточного слоя  $H_2$ . Хотя нижняя проводящая структура работает как отражатель, локальное распределение электромагнитного поля в такой резонансной структуре при облучении оптическим излучением локализовано внутри промежуточного слоя диэлектрика, и

определяет чрезвычайно низкое отражение, близкое к 0%, что соответствует поглощению до 100% и высокой добротности ( $Q$ -фактор).

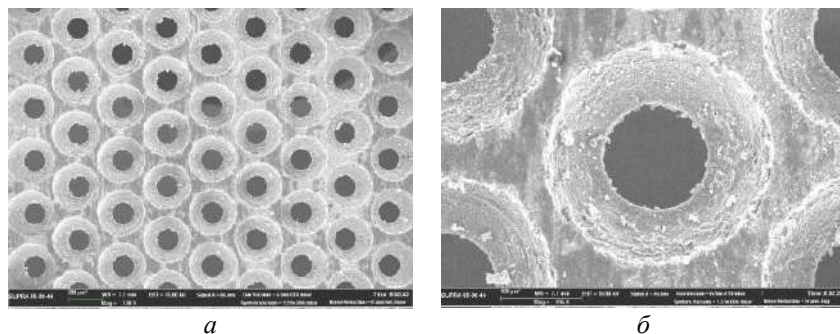


Рис. 1. СЭМ-изображение тестовой периодической структуры метаматериала типа металл-диэлектрик (*а*) и фрагмент повторяющего «метаатома» (*б*), сформированные методом лазерной абляции. Изображения получены при помощи СЭМ Supra 55, Carl Zeiss

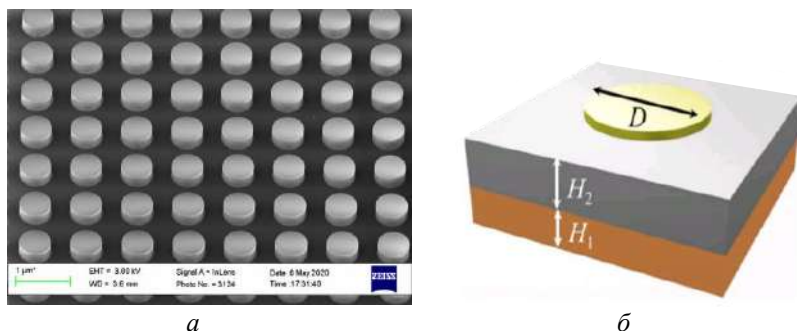


Рис. 2. СЭМ-изображение тестовой периодической структуры метаматериала (*а*) из повторяющихся проводящих металлических цилиндров (*б*), формируемых проекционной литографией (проводник диаметром  $D$  на диэлектрической подложке  $MgF_2$  толщиной  $H_2$  на проводящем основании толщиной  $H_1$ )

Для использования метаповерхностей в качестве сенсорных структур для детектирования биомолекул может быть использован эффект неспецифической адсорбции целевых биомолекул к металлическим поверхностям [5]. При физической адсорбции биорецепторы прикрепляются к такой поверхности посредством водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса или гидрофобных взаимодействий. Адсорбция молекул может изменить резонансную частоту поверхностного плазмона, обеспечивая эффективное детектирование молекул. Иммунизация путем адсорбции представляет собой мягкий, простой в исполнении процесс, который обычно сохраняет функциональность биомолекулы (ограничениями механизма адсорбции являются случайная ориентация и слабое прикрепление) (рис. 3).

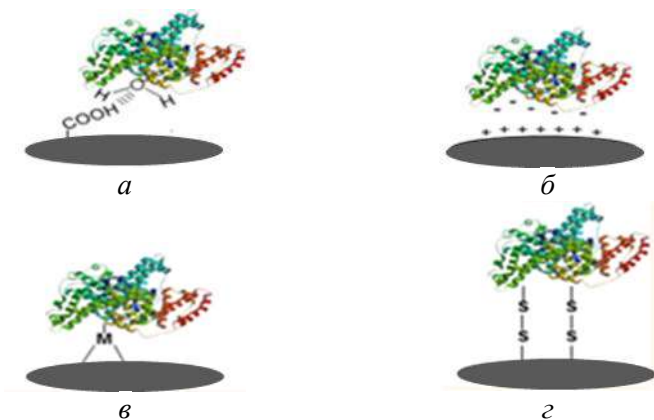
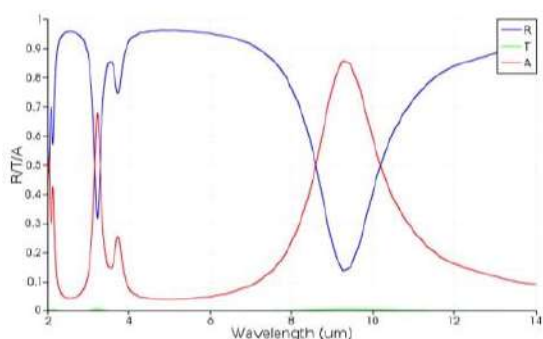


Рис. 3. Характерные схемы обратимых методов иммобилизации биологических молекул на поверхности сенсора: адсорбция (а), физическое и ионное связывание (б), хелатирование (связывание металлов) (в) и дисульфидные связи (г) [5]

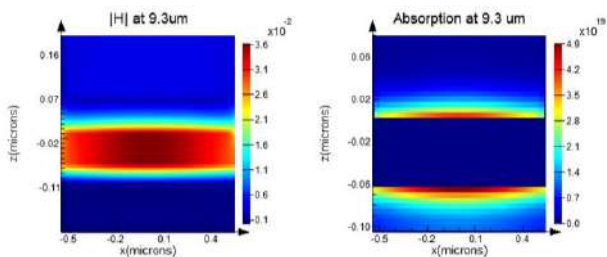
Изменение диэлектрической проводимости среды вблизи металлической поверхности вследствие абсорбции биомолекул обеспечивает смещение пиков плазмонного

резонанса и обуславливает высокую чувствительность сенсорной системы (рис. 4).

Основные реализуемые при таком подходе схемы обнаружения включают рефрактометрическое зондирование, флуоресцентное зондирование с усилением поверхности (SEF), спектроскопию комбинационного рассеяния света с усилением поверхности (SERS), спектроскопию инфракрасного поглощения с усилением поверхности (SEIRA) и хиральное зондирование.



*a*



*б*

*в*

Рис. 4. Характерные спектры отражения, пропускания и поглощения (*a*), напряженность магнитного поля (*б*) и профиль поглощения (*в*) при резонансе в структурах (рис. 2) при моделировании в среде ANSYS [6]

Биосенсоры на основе метаповерхностей позволяют повысить чувствительность, селективность и предел обнаружения современных биоаналитических методов.

Еще более перспективным является применение слоистых металл-диэлектрических структур, которые могут рассматриваться как реализация гиперболической среды, характеризуемой крайне высокими значениями фотонной плотности состояний. Отличительной особенностью слоистых метаматериалов является то, что они обычно содержат металлы, тогда как ранее большинство тонкопленочных структур включали только диэлектрики. Уникальные свойства многослойных металл-диэлектрических структур, как перспективных оптических метаматериалов, обусловлены тем, что многослойная металл-диэлектрическая структура поддерживает распространение волн, образованных эванесцентными (затухающими) волнами внутри каждого слоя (рис. 5). В этом случае падающая плоская волна электромагнитного излучения возбуждает эванесцентные волны, которые передаются структурой посредством механизма резонансного плазмонного туннелирования, крайне чувствительного к диэлектрической проницаемости вблизи металлической решетчатой поверхности.

Гиперболические метаматериалы обладают открытой гиперболоидной изочастотной поверхностью. Это позволяет поддерживать сильно ограниченные моды волнового вектора в дополнение к поверхностным плазмонным модам внутри структуры из-за гиперболической дисперсии, которая поддерживает поверхностные плазмонные поляритоны (SPP), а также сильно ограниченные объемные плазмонные поляритоны и щелевые плазмонные моды [7].

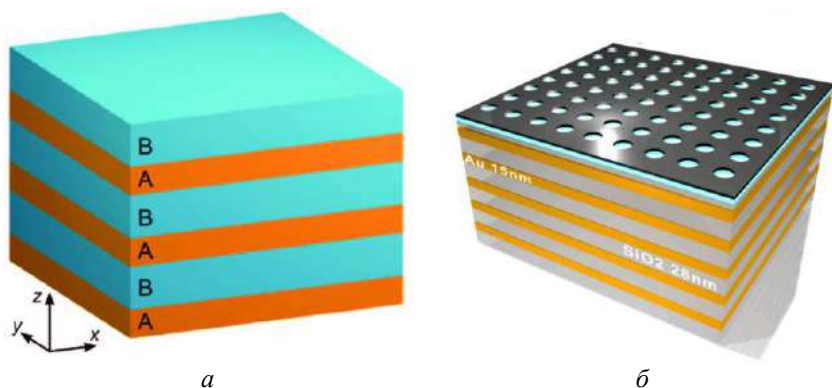


Рис. 5. Схема «классического» слоистого анизотропного метаматериала, состоящего из чередующихся слоев, изготовленных из двух разных материалов А и В соответственно, которые могут иметь различные оптические, тепловые или электромагнитные характеристики (а) и структура плазмонного биосенсора на основе гиперболического метаматериала с возбуждением плазмонов с помощью метода решеточной связи (б) [5]

Кроме того, значительный практический интерес представляет возможность создания метаматериала, состоящего из двух или более слоев изотропных материалов, для концентрации тепловой энергии за счет переориентации теплового потока с использованием анизотропии тензора теплопроводности. Реализация в таких «тепловых» метаматериалах функциональных возможностей, характерных для оптического диапазона (аномальное отражение и преломление), позволяет создать эффективные фокусирующие и термоэлектрические системы, например, за счет использования анизотропной термоэдс в метаматериалах. В частности, гиперболические моды в инфракрасной области могут увеличить теплоотдачу и привести к суперпланковскому тепловому излучению в ближнем поле.

Для оценки эффективности применения многослойных металл-диэлектрических структур в качестве сенсорных метаматериалов было использовано программное обеспечение Lumerical FDTD Solutions, позволяющее решить уравнения Максвелла методом конечных разностей во временной области (FDTD) (рис. 6).

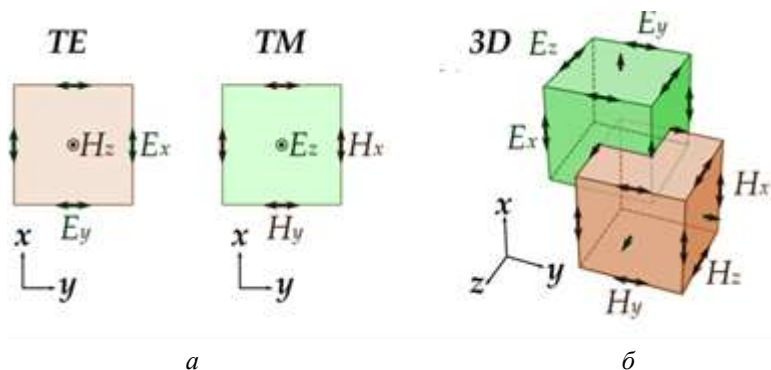


Рис. 6. Вычислительная схема алгоритма Йи для решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области (FDTD)

Структура электромагнитной волны отображается в пространственной решетке путем присвоения значений диэлектрической проницаемости каждому компоненту электрического поля и магнитной проницаемости каждому компоненту магнитного поля.

В реализованном методе FDTD пространству модели была сопоставлена сетка регулярно расположенных узлов, в каждом из которых задавалось значение одной из компонент электрического или магнитного поля, а частная производная в уравнениях Максвелла заменялась отношением разности между значениями компонент поля в близко расположенных узлах к расстоянию между этими узлами (в пространстве и времени). С помощью программных средств пакета ZEMAX был выполнен расчет



трехмерного пространственного распределения необходимой фазы электромагнитной волны для фокусировки излучения оптического источника, отраженного от сенсорной метаповерхности на поверхность спектрально-селективного фотодетектора.

С помощью пакета ANSYS LUMERICAL был осуществлен расчет изменения фронта (фазы в диапазоне  $0-2\pi$ ) электромагнитного излучения, отраженного от элементарного объема метаповерхности (идеальный периодический массив наноразмерных дисков на диэлектрической подложке конечных размеров) в зависимости от их геометрии. Это позволило сформировать выборку из 16 типов «метаатомов» с различными оптическими фазовыми свойствами.

Автоматическое размещение выбранных типов метаатомов на поверхности с регулярной сеткой для формирования заданного профиля фазы волнового фронта было выполнено с помощью программы METAOPTIC [8] (рис. 7).

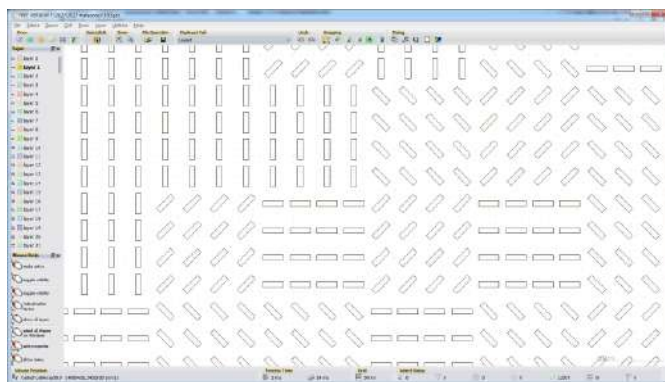


Рис. 7. Фрагмент рассчитанной для фотолитографии металлической структуры на поверхности многослойного металл-диэлектрического метаматериала

Для увеличения чувствительности сенсорной поверхности слоистого метаматериала может быть использован метод, предложенный в [9]. Использование эллипсометрии (рис. 8) позволяет увеличить глубину проникновения зондирующего излучения внутрь слоистого метаматериала и увеличить чувствительность к детектированию биомолекул. Нами, так же как в работах [10–12], использовались образцы многослойных метаповерхностей для усиления взаимодействия между молекулярными колебаниями и затухающими волнами с использованием системы ИК-Фурье спектроскопии полного внутреннего отражения (FTIR-ATR) Nicolet Nexus 550 (Thermo).

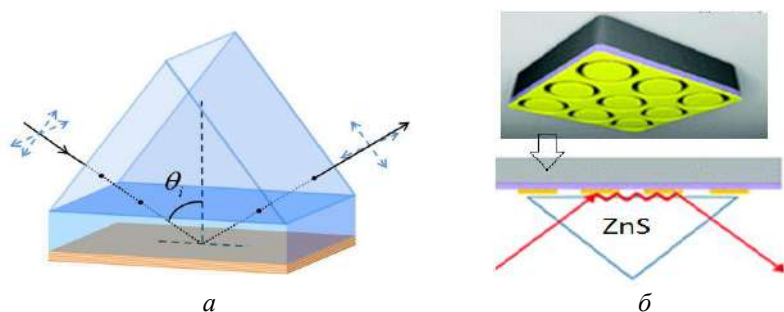


Рис. 8. Оптическая схема метода эллипсометрии полного внутреннего отражения (а) для исследования диэлектрической проницаемости гиперболических слоистых сенсорных метаматериалов [9] и схема установки образца слоистого метаматериала в приставку НПВО Nicolet Nexus 550 (б)

Применение многослойных металл-диэлектрических структур, которые могут рассматриваться как реализация гиперболической среды, позволяет проектировать и создавать сенсорные метаматериалы с уникальными характеристиками для работы в видимом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах спектра, что позволяет расширить их область применения.

## Литература

1. Metal-organic frameworks conjugated with biomolecules as efficient platforms for development of biosensors / P. Pashazadeh-Panahi, S. Belali, H. Sohrabi [et al.] // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 141.
2. Prajapati Y. K., Pal S., Saini J. P. Effect of a Metamaterial and Silicon Layers on Performance of Surface Plasmon Resonance Biosensor in Infrared Range // *Silicon* 10. – 2018. – P. 1451–1460.
3. Lang T., Xiao, M., Cen W. Graphene-Based Metamaterial Sensor for Pesticide Trace Detection // *Biosensors*. – 2023. – № 13. – 560 p.
4. Al Shakhs M. H. Engineering optical properties using layered metamaterials (T). University of British Columbia. Retrieved from <https://open.library.ubc.ca/collections/ubctheses/24/items/1.0351982>.
5. Liébana S., Drago G. A. Bioconjugation and stabilisation of biomolecules in biosensors. *Essays Biochem.* 2016 Jun 30; 60(1):59-68. doi: 10.1042/EBC20150007. PMID: 27365036; PMCID: PMC4986470.
6. Hyperbolic dispersion metamaterials and metasurfaces/ K.V. Sreekanth, Y. Alapan, M. El. Kabbash [et al.] // *Nat. Mater.* 15, 621 (2016).
7. <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360041621694-Metamaterial-microbolometer>.
8. Raghu Dharmavarapu, Soon Hock Ng, Fatima Eftekhari, Saulius Juodkazis, and Shanti Bhattacharya. MetaOptics: opensource software for designing metasurface optical element GDSII layouts // *Opt. Express* 28, 3505–3516 (2020).
9. Robust Extraction of Hyperbolic Metamaterial Permittivity Using Total Internal Reflection Ellipsometry / Cheng

Zhang, Nina Hong, Chengang Ji [et al.] // ACS Photonics. – 2018. – Vol. 5(6). – P. 2234–2242.

10. Shi, Cheng & Callum, Penrose & Pitts, Jacqueline & Gowda, Prarthana & Luxmoore, Isaac & Nash, G. (2019). Metamaterial-enhanced Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Nanoscale Advances*. 1. 10.1039/C8NA00279G.

11. Semple, M., Iyer, A. K. Surface-enhanced mid-infrared absorption spectroscopy using miniaturized-disc metasurface. *Sci Rep*. 11, 23557 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02984-8>

12. Kumar, Raghwendra & Ramakrishna, S A. Simple trilayer metamaterial absorber associated with Fano-like resonance // *Journal of Nanophotonics*. – 2020. – 14. – 1. 10.1117/1.JNP.14.016011.

## **ФОРМИРОВАНИЕ 3D НАНОРАЗМЕРНЫХ БИОИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА**

**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

Процесс электроспиннинга – формирование волокна из жидкости под действием электрического поля, при котором к поверхности жидкости прикладывается высокое напряжение и молекулы жидкости приобретают заряд, вследствие чего силы электростатического отталкивания между молекулами начинают противодействовать силам поверхностного натяжения, и при достижении критического значения на поверхности жидкости формируется т. н. конус Тэйлора (Taylorcone), с поверхности которого происходит истечение микроструи жидкости. Если сцепление молекул в жидкости достаточно велико, то струя не разрывается, формируя непрерывное волокно (в противном случае происходит электрогидродинамическое формирование капель жидкости).

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 электроформирования (электроспиннинга) для формирования нановолокон позволило получать наноразмерные структуры из различных

материалов – полимеров, композитов, полупроводников, металлов, применяя различные растворители [1].

В простейшей установке для электроспиннинга фильера соединена с источником высокого напряжения (5–50 кВ), коллектор заземлен, а раствор полимера, суспензия или расплав выдавливается с постоянной скоростью через отверстие фильеры (иглу) (рис. 1).

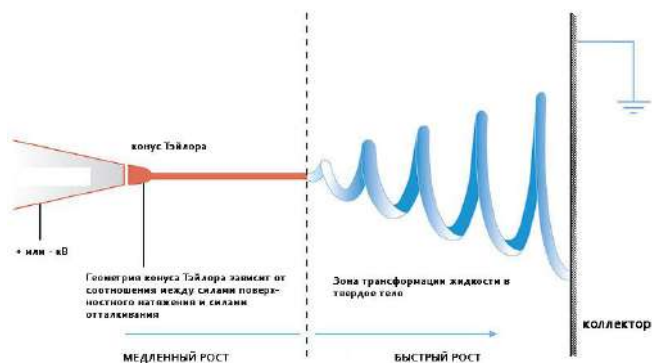


Рис.1. Простейшая геометрия установки для изучения процессов электроформирования волокна (<http://labtest.su/electrospin.shtml>)

В современной практике мембраны из нановолокон используются в контролируемой доставке, высвобождении лекарств, регенеративной медицине, тканевой инженерии, биосенсорах, покрытии стентов, имплантатах. Гибридные нановолокна из био- и синтетических нановолокон сочетают в себе характеристики биополимеров с характеристиками синтетических полимеров, такие как высокая механическая прочность и стабильность. Кроме того, в процессе формирования нановолокон в них можно добавлять наночастицы и биомолекулы для создания гибридных нановолокон [2–4]. При этом методы электроспиннинга позволяют создавать как

двумерные (2D), так и трехмерные (3D) нановолоконные структуры, что имеет практическое значение.

Цель работы – исследование возможности создания имплантатов и функциональных покрытий имплантатов методом 3D биопринтинга с использованием электро-спиннинга из биосовместимых композиционных материалов с наноразмерными наполнителями.

В качестве полимера для создания нановолокон использовался PLA (полилактид) – 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, сердечно-сосудистые 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 электроспиннинга.

В качестве наноразмерных включений в PLA эффективно добавление нанокристаллов гидроксиапатита (НА), который при применении в имплантатах может 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 стенгах) [5,6].

Для формирования трехмерных покрытий из нановолокон PLA, наполненными гидроксиапатитом, использовался полилактид  $\text{H}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n\text{OCH}_3$  (полимер, L-лактида, PLA, поли(L-молочная кислота), PLLA) CAS No:33135-50-1,

компании eSunMed, КНР (содержание металлов  $\leq 10$  ppm, остаток мономера  $\leq 1\%$ , остаток катализатора  $\leq 200$  ppm, остаток растворителя  $\leq 0.5\%$ ). Гранулы PLA растворяли в дихлорметане и смешивали с использованием ультразвука в течение 120 мин с раствором наногидроксиапатита (n-НА, NERCB, КНР) в ацетоне (ХЧ). Полученный раствор упаривали 10 дней при комнатной температуре в вытяжном шкафу и подвергали вакуумной сушке (24 ч) при температуре 50 °С с последующим хранением в асептической упаковке. Непосредственно перед электроспиннингом композиционный материал растворяли в хлороформе (ЧДА ГОСТ 20015-88) в течение 24 ч.

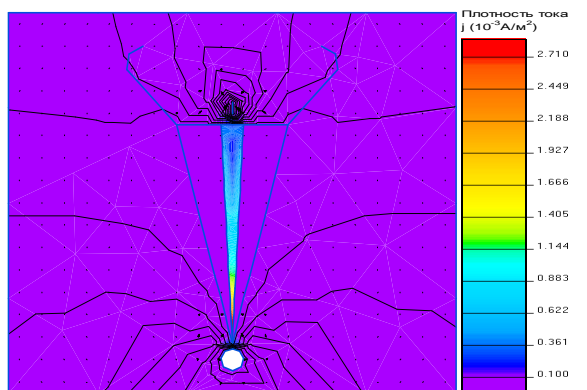
Для формирования экспериментальных образцов имплантатов и функциональных покрытий имплантатов использовалась установка электроспиннинга (рис. 2).



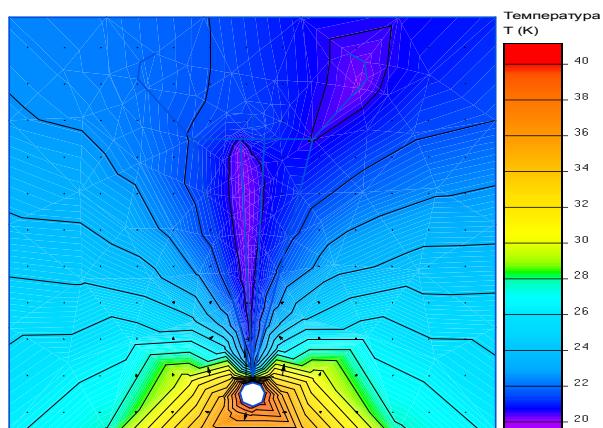
Рис. 2. Установка электроспиннинга (а) и рабочая камера установки (б)



Физико-химические свойства растворов полимеров, такие как вязкость, электропроводность, молекулярная масса и поверхностное натяжение, а также напряжение электрического поля, расстояние между электродами, скорость подачи раствора оказывают существенное влияние на морфологию формируемых нановолокон.



*a*



*б*

Рис. 3. Распределение плотности тока и поля температур в рабочей камере при использовании биполярного источника напряжения 40 кВ с учетом тока, создаваемого движением нановолокон

Численное моделирование процесса электроспиннинга в системе ELCUT 5.3 (рис. 3) и анализ экспериментальных образцов из биосовместимых композиционных материалов позволяет определить оптимальную концентрацию раствора, которая обеспечивает стабильное формирование наиболее тонкого и однородного по диаметру волокна в нанометровом диапазоне.

Анализ композиционных нановолокон PLA был выполнен методами оптической и электронной микроскопии с использованием оптического микроскопа BX-51 (Olympus) и СЭМ Supra55 (CarlZeiss) (рис. 4, 5).

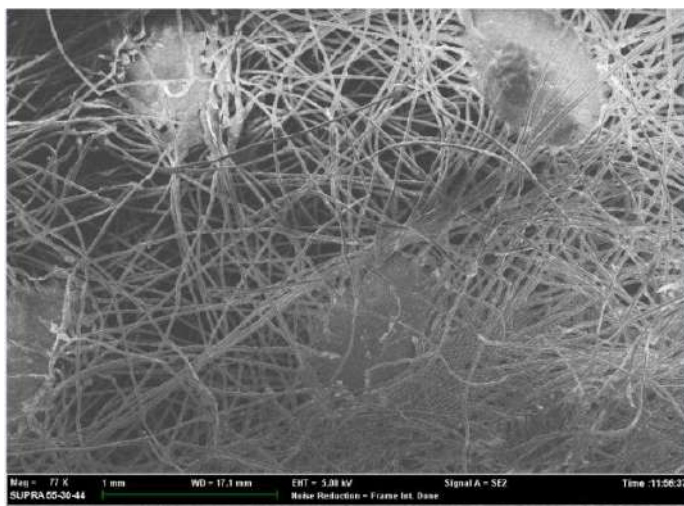
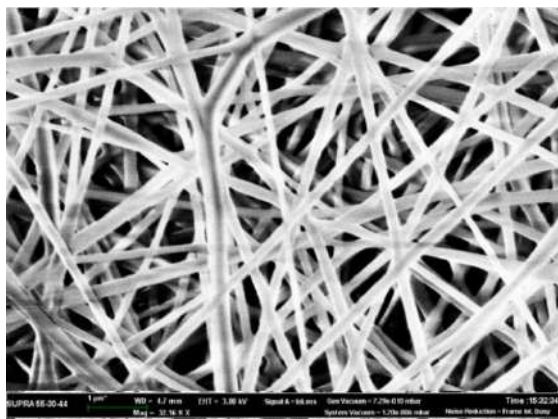
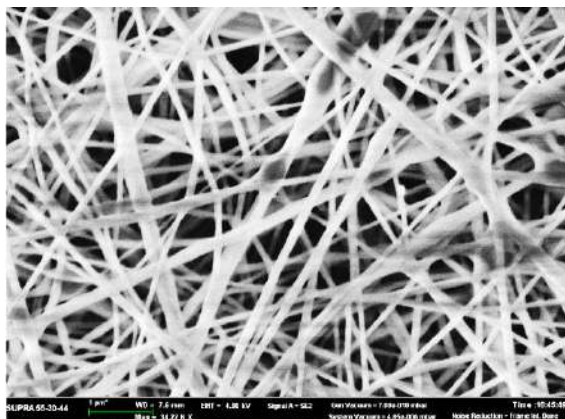


Рис. 4. Характерное СЭМ изображение 3D покрытия из нановолокон PLA

Предварительные доклинические испытания показали отсутствие патогенных агентов и хорошую биологическую совместимость полученных образцов трехмерных структур и покрытий из наноразмерных волокон PLA.



*a*



*б*

Рис. 5. Характерное СЭМ изображение нановолокон PLA без наноразмерного наполнителя (*a*) и с наноразмерным наполнителем (*б*)

Формование трехмерных структур из биосовместимых нановолокон открывают новые возможности в таких областях, как создание биоинженерных трехмерных каркасов для разработки имплантатов костных тканей и соединительных тканей на основе стволовых клеток.

## Литература

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Филатов Ю. Н.; 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. – P. 336–368.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W. E., Lim E. C., Zuwei M. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers.* – Singapore, 2005.
4. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications / M. S. Islam, B. C. Ang, A. Andriyana [et al.] // *SN Appl. Sci.* 1, 1248 (2019).
5. Agarwal S., Wendorff J. H., Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical applications // *Polymer.* – 2008. – Vol. 49, Is. 26. – P. 5603–5621.
6. Senthil Rethinam, Bahri Basaran, Sumathi Vijayan, Ali Mert, Oğuz Bayraktar, A. Wilson Aruni. Electrospun nano-bio membrane for bone tissue engineering application – a new approach / *Materials Chemistry and Physics.* – 2020. – Vol. 249. – 123010, ISSN 0254-0584.

## **ШИРОКОДИАПАЗОННЫЙ ДАТЧИК ТЕПЛООВОГО ПОТОКА С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АБСОРБЕРОМ**

**С. А. Филатов<sup>1</sup>, Ю. М. Кернасовский<sup>2</sup>,  
И. А. Таратын<sup>2</sup>, М. Н. Долгих<sup>1</sup>, О. С. Филатова<sup>1</sup>,  
Н. А. Гавриленко<sup>1</sup>, Е. В. Батырев<sup>1</sup>, Е. И. Юринок<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ОАО Минский институт радиоматериалов  
НАН Беларуси, г. Минск

Современные тепловые датчики по принципу действия подразделяют на термоэлектрические, пироэлектрические и болометрические сенсоры. В термоэлектрических датчиках падающий тепловой поток приводит к изменению температуры чувствительной области, в которой расположена батарея термопар, и изменение температуры термопар преобразуется в выходной сигнал напряжения благодаря эффекту Зеебека. В настоящее время датчики на основе термопар используются во множестве различных приложений, таких как измерения оптических потоков, спектрометры, газовые датчики и дистанционные датчики температуры.

Достоинством полупроводниковых термоэлектрических датчиков является практически линейный выходной сигнал, не требующий усиления благодаря большой величине коэффициента термоЭДС у полупроводниковых материалов (полупроводники имеют коэффициент Зеебека примерно на один-два порядка выше, чем у металлов). При этом, так как коэффициент Зеебека сильно зависит от концентрации подвижных носителей заряда и подвижности носителей

заряда, а тепловой шум обратно пропорционален концентрации легирования, характеристики полупроводниковых термобатарей можно улучшить путем легирования. В то же время, у поликристаллического кремния коэффициент термо-ЭДС составляет 110–150 мкВ/град, что почти в 5 раз меньше, чем у монокристаллического кремния (570 мкВ/град).

Задачей исследования стала разработка быстродействующего датчика для регистрации оптического излучения в широком спектральном диапазоне. Многоэлементные датчики теплового потока на основе эффекта Зеебека выполнены по МЭМС технологии на мембране из нитрида кремния, формируемой с использованием процессов анизотропного травления подложки из монокристаллического кремния в водном растворе гидроксида калия при температуре 95 °С при интенсивном перемешивании (рис. 1).

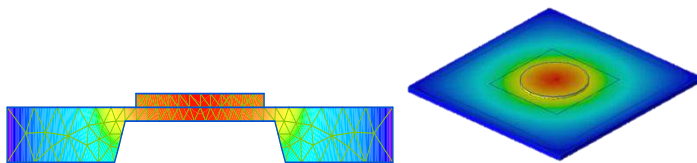


Рис. 1. Схематическое изображение модели датчика теплового потока с поглощающим покрытием

Тонкие диэлектрические мембраны с хорошей изоляцией относительно кремниевой подложки обеспечивают возможность размещения на одном кристалле как чувствительных элементов, так и схем усиления и мультиплексирования сигналов, позволяют достичь предельно возможных рабочих характеристик [1]. Чувствительный элемент датчика представляет собой термоэлектрическую батарею из десятков последовательно соединенных микротермопар, «горячие» спаи которых расположены на мембране толщиной менее 200 нм, а «холодные» имеют хороший тепловой контакт с подложкой (рис. 2).

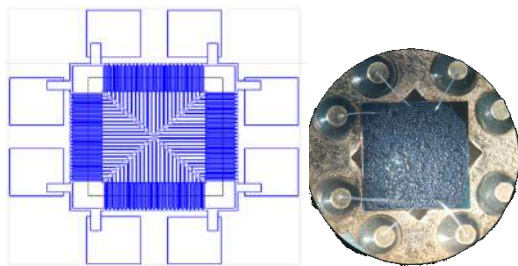


Рис. 2. Топология термоэлектрического датчика теплового потока и вид чувствительного элемента с поглощающим слоем

Материалами термопар (в одном из вариантов изготовления) 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.

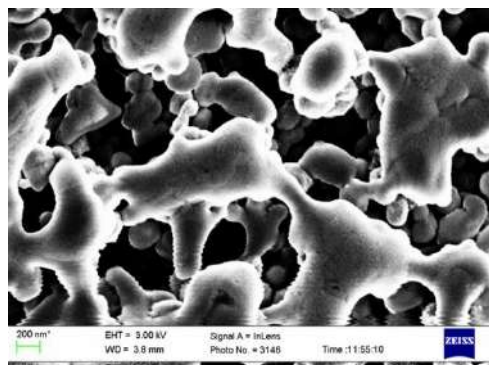


Рис. 3. СЭМ изображение наноструктурированного покрытия чувствительного элемента датчика теплового потока

Вследствие высокой оптической прозрачности датчика для обеспечения чувствительности в широком спектральном диапазоне (от 100 нм до 25 мкм) потребовалось нанесение на

поверхность мембраны с чувствительными элементами поглощающих углеродных наноструктурированных покрытий, формируемых CVD методом (рис. 3, 4).

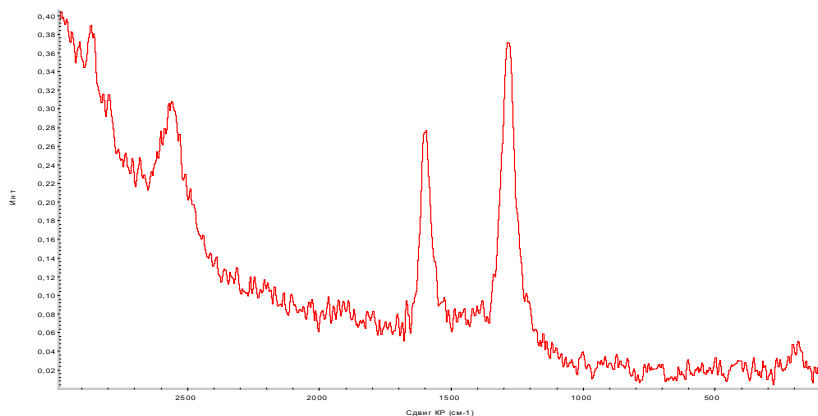


Рис. 4. Характерный Рамановский спектр поверхности датчика теплового потока с поглощающим покрытием

Анализ характера поглощения оптического излучения, выполненный с помощью пакета Lumerical показывает возможность резонансного режима поглощения, причем положение пиков спектров поглощения может быть настроено изменением числа слоев неструктурированного графена, формируемого на диэлектрической подложке.

Для измерения интегральной чувствительности датчика теплового потока в области  $500\div 1500$  Вт/м<sup>2</sup> в качестве источника оптического излучения в стенде использовалась газоразрядная ксеноновая лампа высокого давления типа MICROUNA D1S и галогенные лампы Osram 64623, расположенные в специализированной интегрирующей сфере диаметром 140 мм с покрытием из BaSO<sub>4</sub> что обеспечивает высокую пространственную однородность потока излучения падающего на входное окно исследуемого датчика теплового потока (рис. 5, 6).



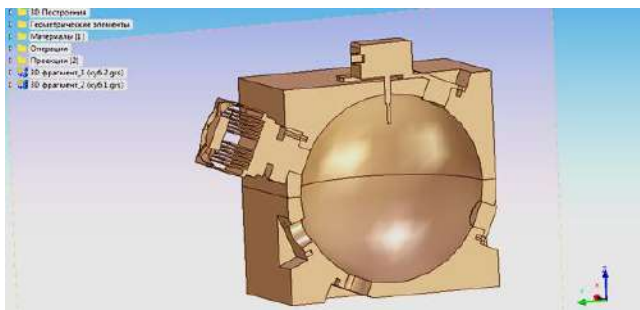
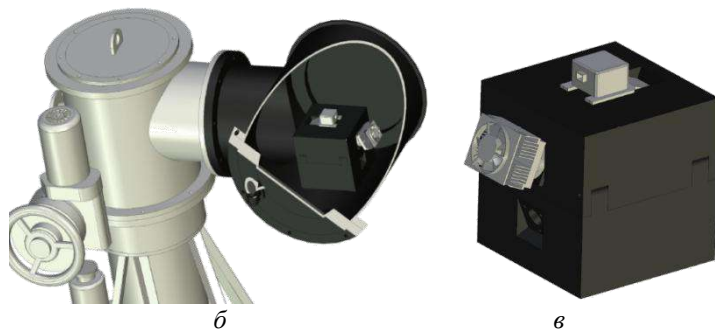


Рис. 5. Схема специализированной интегрирующей сферы, изготовленной на 3D принтере



*а*



*б*

*в*

Рис. 6. Общий вид (*а*) и схема исследовательского стенда с вакуумной камерой (*б*) и интегрирующей сферой (*в*)

При проведении испытаний на испытательном стенде формировался поток оптического излучения плотностью до  $4 \text{ кВт/м}^2$  (контроль потока оптического излучения в диапазоне  $0,1\text{--}14,0 \text{ мкм}$  осуществлялся при помощи балансомера Пеленг СФ-06, и измерителя плотности теплового потока и температуры ИТП-МГ4.03/5 «Поток»).

После нанесения широкополосного поглощающего наноструктурированного покрытия чувствительность единичного элемента датчика теплового потока в диапазоне  $0,1 \dots 25,0 \text{ мкм}$  составила более  $500 \text{ мкВ/кВт}\cdot\text{м}^{-2}$ .

Предложенные решения позволяют увеличить чувствительность и селективно оптимизировать спектральный диапазон чувствительности термоэлектрических многоэлементных МЭМС датчиков оптического излучения. Разработанные датчики теплового потока могут найти широкое применение в системах мониторинга природных и промышленных процессов, в научном приборостроении.

## Литература

1. Разработка конструкции и технологии изготовления тестового чувствительного элемента датчика теплового потока на основе эффекта Зеебека / Ю. М. Кернасовский, И. А. Таратын, Д. Рыжковская [и др.] // Наноиндустрия. – М. – 2019. doi:10.22184/NanoRus. 2019.12.89.577.578

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ  $Ti_3C_2T_x$  MXene**

**В. Н. Целуйкин, А. С. Джумиева, А. И. Трибис,  
Д. А. Тихонов, А. Р. Цыганов,  
Н. В. Горшков, А. А. Стрилец**

Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю. А.»

Электрохимическое осаждение никелевых покрытий является одним из распространенных методов модифицирования поверхности металлических изделий. Никель и сплавы на его основе превосходят многие металлы по таким свойствам как коррозионная устойчивость, износостойкость и твердость, что обусловило их широкое практическое применение. Соосаждая никель с дисперсными частицами различной природы, можно добиться большего усовершенствования его функциональных свойств. Покрытия, получаемые электроосаждением металлов совместно с дисперсной фазой, называют композиционными электрохимическими покрытиями (КЭП).

В качестве дисперсной фазы при осаждении никелевых КЭП могут применяться соединения различной природы. В настоящее время большой интерес исследователей привлекает новая группа веществ под названием MXene, представляющих собой новый класс двумерных наноматериалов на основе карбидов и/или нитридов ранних переходных металлов. MXene могут быть представлены общей формулой

$M_{m+1}X_mT_x$  ( $m = 1 - 4$ ), где  $M$  – переходный металл (Sc, Ti, V, Cr, Nb, Ta, Nb, Zr или Mo),  $X$  – С и/или N,  $T_x$  – поверхностные окончания (такие как -O, -OH, -F, -Cl).

Цель данной работы: получить композиционные покрытия никель- $Ti_3C_2T_x$  MXene, изучить их структуру, физико-механические и коррозионные свойства.

Свойства композиционных покрытий в значительной мере определяются свойствами и структурой дисперсной фазы. Исследование процесса совместного электроосаждения никеля с  $Ti_3C_2T_x$  MXene потенциодинамическим методом показало, что введение дисперсии  $Ti_3C_2T_x$  в сульфатно-хлоридный электролит оказывает влияние на кинетику электродных процессов. Никелевый осадок в присутствии дисперсных частиц формируется на катоде при менее отрицательных потенциалах. Токи электроосаждения КЭП никель- $Ti_3C_2T_x$  MXene увеличиваются по сравнению с чистым никелем, что свидетельствует о возрастании скорости катодного процесса.

Соединение  $Ti_3C_2T_x$  MXene имеет развитую многослойную структуру с большой удельной поверхностью, что обеспечивает больше вакантных мест для зародышеобразования и повышает скорость осаждения никеля. Исследование поверхности никелевых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что дисперсная фаза  $Ti_3C_2T_x$  MXene существенно изменяет морфологию никелевых осадков. Слои  $Ti_3C_2T_x$  препятствуют излишнему росту зерен никеля и способствуют образованию мелкозернистого, равномерного осадка. Под воздействием  $Ti_3C_2T_x$  происходит переход от аморфной, крупнозернистой и разупорядоченной структуры чистого никеля к мелкозернистой, равномерной и плотной структуре композиционного покрытия.

Включение дисперсной фазы в электрохимические осадки приводит к изменению не только их состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный

практический интерес представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. С ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости изученных никелевых покрытий (табл. 1). Вероятно, это обусловлено включением в их состав водорода и гидроксидов, что приводит к деформированию и сжатию кристаллитов. При переходе от чистых никелевых осадков к КЭП никель– $Ti_3C_2T_x$  наблюдается рост микротвердости приблизительно в 1.80 раза в изученном интервале плотностей тока (табл. 1). Данный эффект обусловлен несколькими причинами. Во-первых, измельчением зерна и дисперсионным упрочнением никелевой матрицы в присутствии  $Ti_3C_2T_x$ . Малый размер зерен увеличивает протяженность межзеренных границ и препятствует перемещению дефектов (в первую очередь дислокаций) по кристаллической решетке. Во-вторых, превосходные механические свойства частиц  $Ti_3C_2T_x$  также способствуют повышению твердости композиционных покрытий.

Таблица 1

Микротвердость никелевых покрытий, МПа

Плотность тока $i_k, \text{А/дм}^2$	Никель	КЭП никель– $Ti_3C_2T_x$
7	1938	3563
8	2150	3894
9	2350	4189
10	2459	4565

Другим важным эксплуатационным свойством электролитических осадков является коррозионная стойкость. Испытания в 3,5%-ном растворе NaCl показали, что скорость коррозии КЭП никель– $Ti_3C_2T_x$  снижается в 1.60–1.75 раза по

сравнению с осадками чистого никеля (табл. 2). Влияние  $Ti_3C_2T_x$  на коррозионную стойкость никеля может быть обусловлено несколькими факторами. Из сульфатно-хлоридных электролитов никелирования формируются матовые пористые покрытия. Включение частиц  $Ti_3C_2T_x$  в структуру металлической матрицы приводит к перекрытию пор. Изученные КЭП имеют упорядоченную мелкокристаллическую структуру, в отличие от чистого никеля, что способствует равномерному распределению тока коррозии по поверхности. Мелкозернистую металлическую поверхность труднее смачивать, что приводит к замедлению скорости коррозии.

Таблица 2

Скорость коррозии никелевых покрытий, мм/год

Плотность тока $i_k, A/dm^2$	Никель	КЭП никель– $Ti_3C_2T_x$
7	0.656	0.410
8	0.533	0.328
9	0.410	0.287
10	0.246	0.205

Склонность никеля к электрохимической коррозии зависит от кристаллографической ориентации, которая определяет свободную энергию поверхности на единицу площади материала. Высокая непроницаемость  $Ti_3C_2T_x$  предотвращает диффузию ионов никеля через поперечное сечение микрочастиц. Следует также отметить, что влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях проявляется, только если частицы образуют соединения, более устойчивые к коррозии, чем металлическая матрица, на границах фаз или по всему объему. В противном случае развитие процесса коррозии не остановится, но будет обходить частицы стороной (возмож-

но, с некоторым снижением скорости). Очевидно, что аналогичные соединения образуются и в структуре изученных композиционных покрытий.

На основании проведенных исследований можно заключить, что из сульфатно–хлоридного электролита никелирования, содержащего частицы  $Ti_3C_2T_x$  Мхене, в гальваностатическом режиме электролиза формируются композиционные покрытия.

Включение  $Ti_3C_2T_x$  Мхене в никелевую матрицу приводит к изменению микроструктуры. Модифицирование электрохимического никеля дисперсной фазой  $Ti_3C_2T_x$  Мхене приводит к увеличению микротвердости покрытий и снижению скорости их коррозии. В исследованных условиях оптимальными эксплуатационными свойствами обладает КЭП никель– $Ti_3C_2T_x$  Мхене, полученный при плотности тока  $10 \text{ А/дм}^2$ .

## **ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАТЕРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**В. Л. Шапошников, А. В. Кривошеева, В. Е. Борисенко**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Гетеропереходы между трехмерными полупроводниками с различной шириной запрещенной зоны составляют основу современных светодиодов, полупроводниковых лазеров и высокоскоростных транзисторов [1]. Формирование гетеропереходов между двумерными полупроводниками [2] позволит осуществить управление шириной запрещенной зоны в плоскости пленки и открыть новые области в материаловедении и физике приборов. Недавно была продемонстрирована возможность выращивания латеральных гетероструктур (ЛГС) из монослоев двумерных полупроводников, таких как  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$  [3, 4]. Их структура представляет собой неискаженную решетку, на границе раздела которой происходит замена одного металла другим [5]. Это даст возможность интегрировать новые приборы, такие как планарные транзисторы и диоды, в один атомарно тонкий слой. В таких структурах могут проявляться физические явления, отсутствующие в исходных объемных полупроводниках. При этом формирование высококачественных латеральных структур из нескольких соединений с заданными характеристиками остается сложной задачей. Компьютерное моделирование может помочь в анализе свойств наногетероструктур с учетом взаимного расположения слоев и легирования их различными



ми примесями. Таким образом, исследование способов управления свойствами материала за счет наличия дефектов и примесей, а также путей их возможного применения, является актуальным.

Моделирование электронных и магнитных свойств ЛГС на основе двумерных кристаллов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ) осуществлялось с помощью метода псевдопотенциала с базисом на плоских волнах (программный код VASP [6]). Предварительно данная методика была апробирована при расчете свойств бинарных двумерных кристаллов и вертикальных гетероструктур на их основе и показала хорошее согласие с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными [7].

Вначале проводилась атомно-структурная оптимизация ЛГС, не содержащих дефекты. В результате установлено, что все ЛГС являются термодинамически стабильными полупроводниковыми соединениями с шириной запрещенной зоны, лежащей в диапазоне от 1,3 до 1,7 эВ. Расстояние между атомом металла и ближайшим к нему атомом халькогена оказалось минимальным в  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  и составило 2,41 нм. Максимальное межатомное расстояние (2,55 нм) наблюдалось в системах  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ . Анализ парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) показал, что у бездефектной ЛГС как валентная зона, так и зона проводимости вблизи уровня Ферми формируются, главным образом, за счет  $d$ -электронов атомов металла и  $p$ -электронов атомов халькогена. При этом орбитальный состав волновых функций вблизи уровня Ферми существенно не изменяется в зависимости от рассматриваемого типа атома металла (Mo или W) или халькогена (S или Se).

Были рассмотрены различные виды дефектов и примесей замещения: вакансионный дефект по атому металла или халькогена; замещение атома халькогена атомом кислорода или другого халькогена. Установлено, что, несмотря на все

структурные особенности рассмотренных вариантов, гетероструктуры сохраняют свою стабильность. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены зонные спектры систем  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$  с различными видами дефектов.

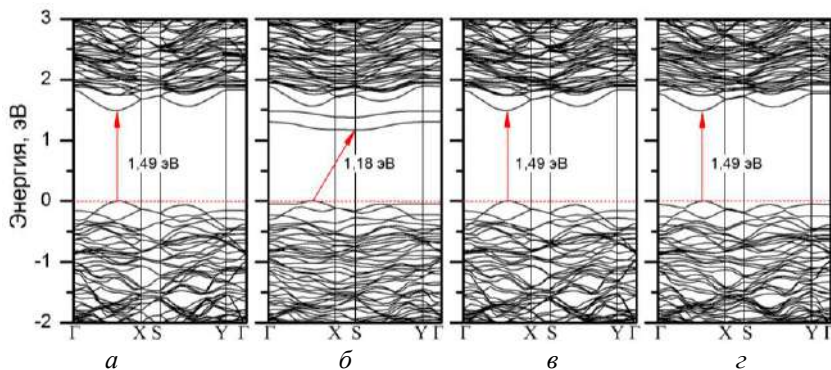


Рис. 1. Зонная структура латеральной гетероструктуры  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ : бездефектная (*a*), с вакансией на месте атома Se (*б*), с замещением атома S атомом Se (*в*), с замещением атома S атомом O (*г*)

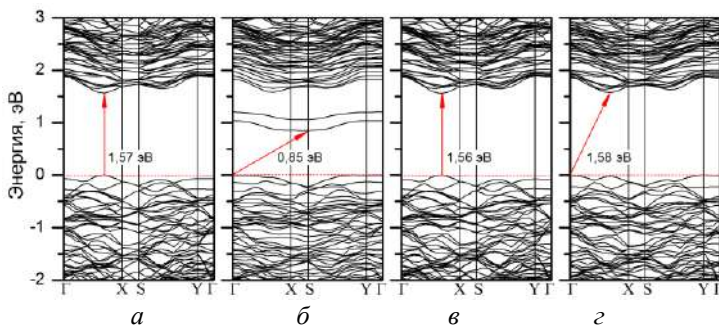


Рис. 2. Зонная структура латеральной гетероструктуры  $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$ : бездефектная (*a*), с вакансией на месте атома Se (*б*), с замещением атома S атомом Se (*в*), с замещением атома S атомом O (*г*)

Показано, что замещение атомов халькогена атомами кислорода или второго халькогена не оказывает значительного влияния на вид зонного спектра или ширину запрещенной зоны, в то время как внедрение вакансионного дефекта в позиции атома халькогена приводит к появлению двух дополнительных отдельно стоящих зон в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми и существенно снижает величину энергетического зазора (в 1,5–2 раза в зависимости от типа ЛГС и позиции атома); при этом наблюдается смещение экстремумов зон.

Спин-поляризованные расчеты показали, что наличие структурных дефектов или легирование атомом кислорода не приводит к появлению магнитного момента для всех рассмотренных ЛГС.

В то же время замещение атомов Mo или W атомами переходных металлов может приводить к появлению магнитного момента, величина которого зависит от типа легирующей примеси и замещаемого атома. Так, замещение атомов металла атомом Mn приводит к появлению магнитного момента в  $1 \mu_B$  независимо от типа ЛГС и позиции замещаемого атома. В случае легирования атомами железа характер зависимости более сложный: в структуре  $WS_2/MoSe_2$  замещение атома W атомом Fe сопровождается появлением магнитного момента в  $2 \mu_B$ , а при нахождении атома Fe в позиции атома Mo значения магнитного момента оказываются в диапазоне от 0 до  $1 \mu_B$  в зависимости от занимаемой позиции. В структуре  $MoS_2/WSe_2$  замещение атома W атомом Fe не приводит к появлению магнитного момента, в то время как при замещении атома Mo атомом Fe магнитный момент составляет  $2 \mu_B$ . В этом случае при замещении атомами Fe или Mn соединения становятся полуметаллами, т. е. они являются проводниками для одного из направлений спина и полупроводниками – для противоположного направления.

При замещении атомов металла атомами хрома соединения остаются немагнитными.

Зонные спектры и плотности электронных состояний в латеральной гетероструктуре  $WS_2/MoSe_2$  при замещении атома W атомами Mn или Cr показаны на рис. 3. Очевидно, что замещение атома вольфрама атомом марганца ведет к появлению магнитного момента, а соединение становится полуметаллическим (т. е. имеет запрещенную зону только для одного направления спина). При замещении атома вольфрама атомом хрома соединение остается немагнитным полупроводником, у которого не наблюдается отличий в зонных спектрах и в ПЭС для обоих направлений спинов.

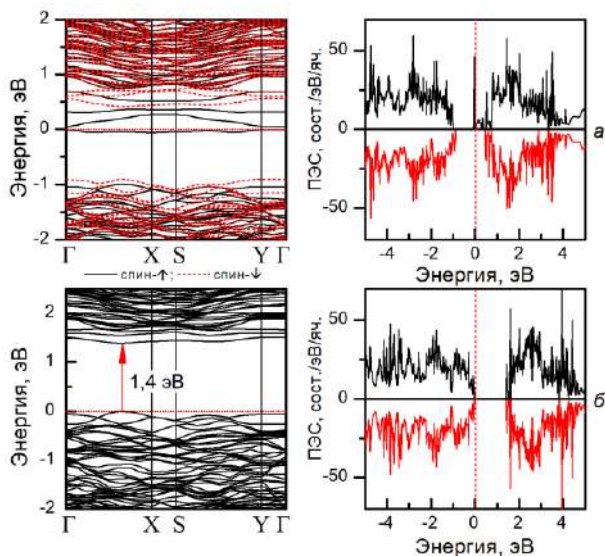


Рис. 3. Зонные спектры и ПЭС ЛГС  $WS_2/MoSe_2$  с замещением атома W атомами Mn (а) или Cr (б)

Таким образом, разработана модель латеральной гетероструктуры на основе дисульфидов переходных металлов с дефектами и примесями. Показано, что наличие вакансий и

замещение немагнитными атомами не приводит к появлению магнитного момента, хотя влияет на электронные свойства структуры. Замещение атомов Mo или W атомами Mn или Fe превращает исследованные наноструктуры в полуметаллы с величиной магнитного момента до 2  $\mu_B$ .

## Литература

1. Valizadeh P. Field effect transistors, a comprehensive overview: from basic concepts to novel technologies. – 2016. – John Wiley & Sons Inc. – 480 p.
2. Heteroepitaxial growth of two-dimensional hexagonal boron nitride templated by graphene edges / L. Liu [et al.] // *Science*. – 2014. – Vol. 343. – P. 163–167.
3. Swain, G. A review on vertical and lateral heterostructures of semiconducting 2D-MoS<sub>2</sub> with other 2D materials: a feasible perspective for energy conversion / G. Swain, S. Sultana, K. Parida // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13. – P. 9908–9944.
4. Recent advances in 2D lateral heterostructures / J. Wang [et al.] // *Nano-Micro Lett.* – 2019. – Vol. 11:48. – P. 1–31.
5. Direct epitaxial synthesis of selective two-dimensional lateral heterostructures / J. Lee [et al.] // *ACS Nano*. – 2019. – Vol. 13, № 11. – P. 13047–13055.
6. 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, № 16. – P. 11169–11186.
7. Krivosheeva, A. V. Heterostructures of twodimensional transition metal dichalcogenides: formation, ab initio modelling and possible applications / A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, J.–L. Lazzari // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 54. – P. 73–79.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $g\text{-C}_3\text{N}_4$ С ДЕФЕКТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

**В. Л. Шапошников<sup>1</sup>, А. В. Кривошеева<sup>1</sup>,  
В. А. Пушкарчук<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>2</sup>, В. Е. Борисенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Графитоподобный нитрид углерода (ГНУ)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является новым материалом с интересными оптическими свойствами. Представляет интерес возможность модификации его свойств благодаря дефектам и примесям. Посредством методов квантовой химии моделировали двухслойную систему  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , а также легирование ее атомами кислорода. Двухслойная система моделировалась наноструктурами предложенными нами в работе [1] по моделированию осаждения слоя ГНУ на поверхность  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . В этом случае поверхность моделировали одним слоем  $\text{C}_{18}\text{N}_{27}\text{H}_9$  (1CN), для которого не проводилась релаксация атомов. Осаждение второго слоя моделировали добавлением в систему еще одной структуры 1CN с формированием наноструктурированного композита (НК)  $1\text{CN}_{\text{op}}/1\text{CN}$ , где op означает, что проводилась оптимизация геометрии только осаждающегося слоя  $1\text{CN}_{\text{op}}$ , а атомы слоя 1CN фиксировались.

Для изучения легирования использовались модели, предложенные в [2]. Рассматривались структуры, в которых атом кислорода адсорбировался на одном из атомов С –  $\text{O}_{\text{ad}}$  или замещал один из атомов N –  $\text{O}_{\text{in}}$  (рис. 1). Их электронная структура была рассчитана методом HF-3с (пакетORCA) [3].

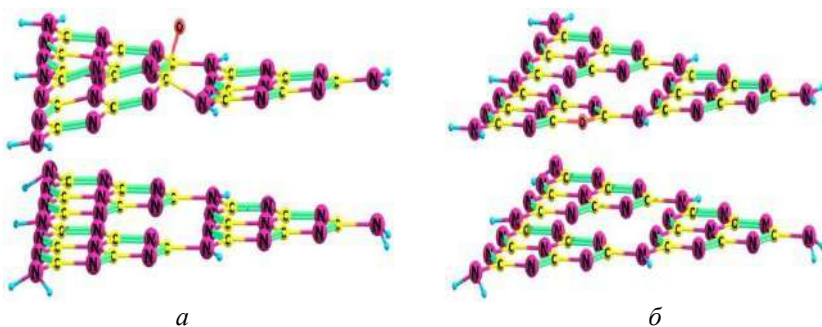


Рис. 1. Структура  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{ad}}/1\text{CN}$  (а) и  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{in}}/1\text{CN}$  (б) после оптимизации расположения атомов в верхнем слое (атомы водорода не подписаны)

На рис. 2 представлены спектры полной плотности состояний (ППС), полученные в результате расчета электронной структуры. В терминах квантовой химии рассчитанная энергетическая щель  $\Delta E$  для НК образуется между энергетическим положением высшей занятой и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НОМО и LUMO), то есть  $\Delta E = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$ .

Как видно из рис. 2, б для структур  $1\text{CN}_{\text{op}}/1\text{CN}$ ,  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{ad}}/1\text{CN}$  (рис. 2, в) и  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{in}}/1\text{CN}$  (рис. 2, г) в запрещенной зоне формируются энергетические уровни ловушек захвата (ЛЗ). Данные уровни возникают в запрещенной зоне наноструктур в присутствии дефектов, в свою очередь дефекты, создающие данные уровни, являются ЛЗ. Вакантные энергетические уровни ЛЗ электронов (e) расположены в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости, а заполненные энергетические уровни ЛЗ дырок (h) – вблизи валентной зоны.

Энергетические значения НОМО и LUMO, а также разность  $\Delta E$  приведены в таблице. Для бездефектной структуры

НОМО соответствует краю валентной зоны, LUMO – дну зоны проводимости, а  $\Delta E$  – запрещенной зоне. Для структуры с дефектом  $\Delta E$  определяет энергетическое положение уровня ЛЗ в запрещенной зоне относительно края валентной зоны.

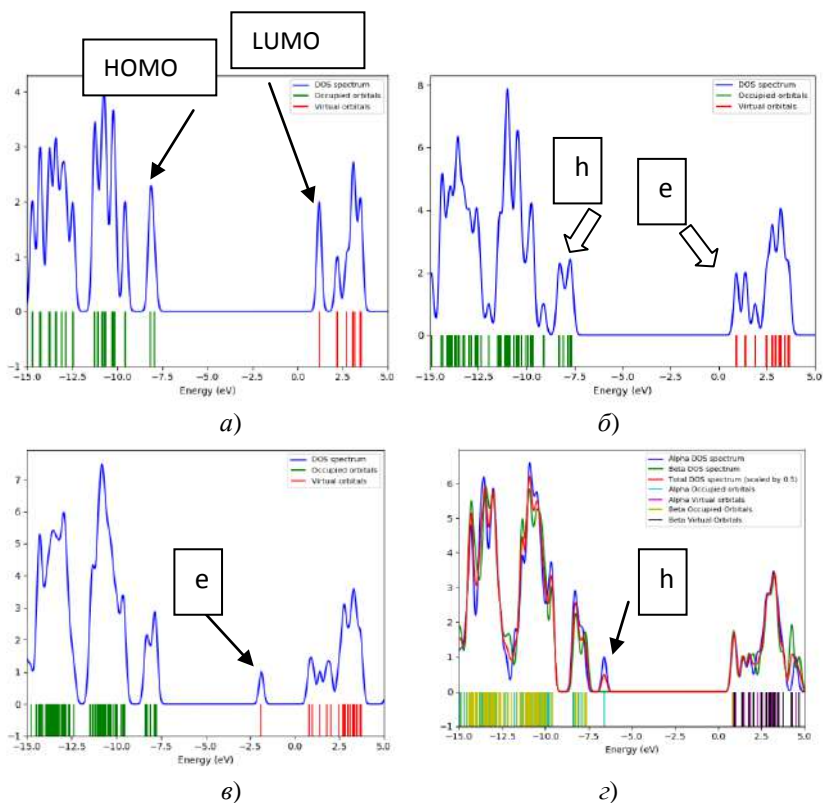


Рис. 2. ППС для 1CN (а), 1CN<sub>op</sub>/1CN (б), 1CN<sub>op</sub>/O<sub>ad</sub>/1CN (в) и 1CN<sub>op</sub>/O<sub>in</sub>/1CN (г). Стрелками показаны энергетические уровни НОМО и LUMO и ловушек захвата электронов (е) и дырок (h)



Таблица

Значения энергии (эВ) для структур g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Параметры	1CN	1CN <sub>op</sub> /1CN	1CN <sub>op</sub> O <sub>ad</sub> /1CN	1CN <sub>op</sub> O <sub>in</sub> /1CN
LUMO	1,208	0,910	-1.866	0.863
НОМО	-7,945	-7,628	-7.756	-6.590
$\Delta E$	9,153	8,539	5.889	7.453

Для того чтобы выяснить механизм возникновения данных уровней и их связь с примесным атомом О, была рассчитана пространственная локализация орбиталей соответствующих энергетическим уровням ЛЗ. На рис. 3 приведены результаты расчета локализации НОМО и LUMO исследуемых НК в виде 3D изоповерхностей. Для дефектных структур НОМО и LUMO соответствуют энергетическим уровням ЛЗ.

Далее, квантово-химическим методом ZINDO/S [4] была рассчитана зависимость энергий пиков поглощения изучаемых структур от присутствия примеси. Результаты расчетов приведены на рис. 4.

Анализ результатов расчета ППС и локализации орбиталей, соответствующих ЛЗ, показал, что при химическом допировании изучаемой структуры атомами кислорода для случая 1CN<sub>op</sub>O<sub>ad</sub>/1CN в запрещенной зоне формируется вакантное состояние в области энергий -1.866 эВ (рис. 2, в), локализованное на атоме О (рис. 3, в), которое может служить ЛЗ для электронов проводимости. Для случая 1CN<sub>op</sub>O<sub>in</sub>/1CN в запрещенной зоне формируется заполненное состояние (НОМО) в области энергий -6.590 эВ (рис. 2, г), локализованное на атоме О (рис. 3, в), и может служить ЛЗ для дырок. То есть для обоих случаев дефектная область, связанная с примесным атомом О, является ЛЗ для электронов либо дырок.

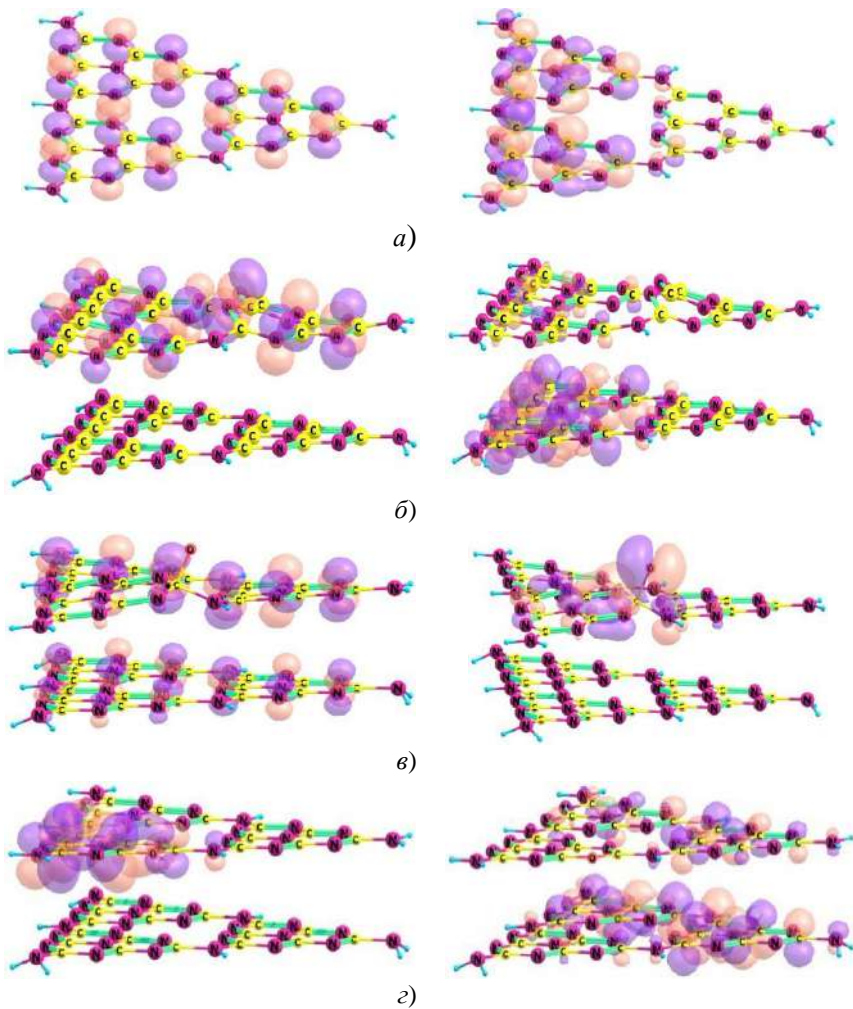


Рис. 3. Локализация НОМО (слева) и LUMO (справа) исследуемых НК в виде 3D изоповерхностей: 1CN (а), 1CN<sub>op</sub>/1CN (б), 1CN<sub>op</sub>O<sub>ad</sub>/1CN (в), 1CN<sub>op</sub>O<sub>in</sub>/1CN (з)

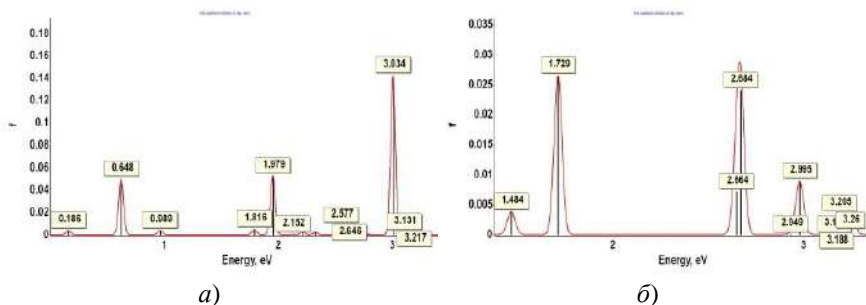


Рис. 4. Спектры поглощения  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{ad}}/1\text{CN}$  (а) и  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{in}}/1\text{CN}$  (б)

Анализ спектров поглощения показал, что для  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{ad}}/1\text{CN}$  пики, связанные с переходом на вакантное состояние, соответствующее  $\text{O}_{\text{ad}}$ , формируются в основном в области энергий 3.217 и 3.259 эВ. А для  $1\text{CN}_{\text{op}}\text{O}_{\text{in}}/1\text{CN}$  пики, связанные с переходом на заполненное состояние, соответствующее  $\text{O}_{\text{in}}$ , формируются, в основном, в области энергий 1.729, 2.995, 3.215 и 3.248 эВ.

## Литература

1. Моделирование методами квантовой химии атомной и электронной структуры композитов графитоподобного нитрида углерода / В. А. Пушкарчук, В. Л. Шаошников, А. В. Кривошеева, А. Л. Пушкарчук // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. научн. статей. – Минск, ИТМО НАН Беларуси, 2022. – С. 200–204.
2. Band engineering and morphology control of oxygen-incorporated graphitic carbon nitride porous nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution / Y. Wu. [et al.] // Nano-Micro Lett. – 2021. – Vol. 13. – P. 48–1–12.

3. Neese, F. The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 2. – N.1. – P. 73–78.

4. Adachi, M. Comparison of the INDO/S and the CNDO/S Method for the Absorption Wavelength Calculation of Organic Dyes / M. Adachi, S. Nakamura // Dyes Pigm. – 1991. – Vol. 17. – P. 287–296.

## ПОЛУЧЕНИЕ PSZ КЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ДОБАВКАМИ

**А. А. Шевченко<sup>1,2</sup>, С. М. Барайшук<sup>2</sup>, Т. М. Ульянова<sup>3</sup>,  
Л. В. Овсеенко<sup>3</sup>, Л. В. Кульбицкая<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
г. Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический  
университет, г. Минск, alexshev56@mail.ru

<sup>3</sup>ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск

Порошковые керамические композиции на основе частично стабилизированного диоксида циркония являются перспективными для создания конструкционных материалов и огнеупоров, поскольку кроме высокой температуры плавления, стойкости к коррозии и износу, диоксид циркония обладает низкой теплопроводностью, высокой прочностью и вязкостью разрушения. Последнее обусловлено эффектом трансформационного упрочнения. Диоксид циркония, в зависимости от метода его синтеза, кристаллической структуры, природы стабилизирующей добавки и способа консолидации, может широко изменять свои свойства [1, 2]. Для создания более совершенной структуры и повышения механических свойств материала в исходный порошок вводят различные упрочняющие добавки или применяют новые дорогостоящие технологии консолидации керамики. Применение наноразмерных порошков диоксида циркония позволяет не только снизить температуру спекания материала, но органи-

зовать его новую микроструктуру и получать керамические изделия в условиях сверхпластической деформации [1–4].

Цель настоящей работы – исследование влияния модифицирующих компонентов – наноструктурных волокнистых дисперсий диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (ЧСЦ) на фазовый состав, микроструктуру и прочностные свойства композиционных керамических материалов из промышленных порошков аналогичного состава (PSZ).

Для приготовления образцов использовались микронные промышленные порошки диоксида циркония ДЦИ-5 (Вольногорск), а в качестве модифицирующих добавок порошки  $Y_2O_3$ , синтезированные при температурах 600 °С, 900 °С и 1100 °С (ЧСЦ – при 600 °С, 900 °С, 1100 °С) [3, 4].

Смешивание и измельчение промышленного порошка ДЦИ-5 и наноструктурных модификаторов проводили в планетарной шаровой мельнице САНД с корундовыми шарами. Определение гранулометрического состава исходных порошков и полученных композиций выполняли на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 с автоматическим модулем диспергирования и подачей образца в виде суспензий и эмульсий Hydro 2000S (Великобритания).

Исследования порошков и керамики проводили с помощью методов физико-химического анализа. Микроструктуру исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия) в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Размол сухого промышленного порошка диоксида циркония выполнялся в планетарной мельнице, а его гомогенизацию с наноструктурным модификатором проводили в той же мельнице в спиртовой среде в течение 30 мин. Изучение гранулометрического состава подготовленных смесей пока-

зало, что после помола промышленного порошка ДЦИ-5 10% частиц имели размер менее 0,1 мкм, 50% частиц имели размер менее 0,2 мкм и 90% частиц имели размер менее 0,3 мкм. На кривой распределения частиц четко определялись 2 пика: частицы размером 0,2 мкм и агломераты – 3 мкм. С целью предотвращения агломерации частиц использовали поверхностно-активные вещества и ультразвуковую обработку суспензий.

Для исследования микроструктуры и прочностных свойств композиционной керамики из смесей порошков методом одноосного двустороннего статического прессования были получены заготовки в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 15 мм, которые затем отжигали на воздухе в изотермическом режиме при 1600 и 1700 °С.

Структуру спеченных керамических образцов изучали с помощью рентгеновского и электронно-микроскопического методов исследования. Рентгено-фазовый анализ исходных порошков, прессовок и спеченных композиционных керамических материалов проводили на установке ДРОН-2 в отфильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$  излучении с вращением в собственной плоскости. Образцы снимались в интервале углов  $2\Theta = 15 - 60^\circ$  со скоростью 0,5–1,0 град/мин. Определение размера наночастиц выполняли методом ОКР (область когерентного рассеяния) по физическому уширению рефлексов исследуемых фаз  $\text{ZrO}_2$ .

Анализ дифрактограмм экспериментальных образцов показал, что температура спекания и введенные модификаторы существенно влияют на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз полученной композиционной керамики на основе диоксида циркония. У образцов, приготовленных из промышленного порошка ДЦИ-5, увеличение температуры спекания от 1600 до 1700 °С снижало содержание тетрагональной фазы от 19,5 до 13%. У керамических образцов с модифицирующими наноструктурными добавками

15 мас.% ЧСЦ – 900°С и 15 масс.% ЧСЦ – 1100 °С повышение температуры спекания от 1600 до 1700 °С приводило к резкому возрастанию содержания тетрагональной фазы: в первом случае от 35,6 до 73%, и от 23,6 до 93% – во втором. Основываясь на выполненных ранее исследованиях [4], можно было предполагать повышение физико-механических свойств керамики, однако необходимо было также учитывать фактор образования микро- и макропор у таких композитов.

Проведено исследование микроструктуры керамики на основе промышленного порошка диоксида циркония ДЦИ-5, а также керамики с модифицирующими наноструктурными добавками, спеченной при температурах 1600 и 1700 °С, после испытаний на сжатие.

На изломе спеченная керамика была гомогенной. После спекания при температурах 1600 и 1700 °С получались высокоплотные керамические материалы. В керамическом композите из промышленных порошков с помощью электронной сканирующей микроскопии было зафиксировано 2 типа частиц: более крупные кристаллы моноклинной фазы размером 3–5 мкм и масса мелких кристаллов размером 1–2 мкм тетрагональной фазы. С ростом температуры спекания от 1600 до 1700 °С размер кристаллов тетрагональной фазы возрастал от 1–2 мкм до 4–5 мкм. У экспериментальных образцов с наноструктурной добавкой 15 мас.% ЧСЦ (1100 °С) увеличение размера кристаллов с ростом температуры отжига происходило в меньшей степени: от 1–1,5 мкм до 2–3 мкм. Следует отметить, что модифицирующая добавка обволакивала исходные крупные кристаллы диоксида циркония, образуя с ними каркасную структуру, и таким образом тормозила рост зерен при повышении температуры. Такая сложная текстура керамики по нашему предположению должна обеспечивать ее более высокие физико-механические свойства за счет лучшей связности зерен, а также их небольшого размера.



Исследования прочностных свойств полученных керамических материалов подтвердили это предположение.

Таблица

Результаты испытаний при сжатии экспериментальных образцов на основе  $ZrO_2$  с наномодификаторами

Состав	Температура спекания, $T$ , °С	Предел прочности при сжатии $\sigma$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа
(ДЦИ-5)исх.	1600	200	195
(ДЦИ-5)мол.- 15 масс.% ЧСЦ (600 °С)	1600	358	354
(ДЦИ-5)исх.- 15 масс.% ЧСЦ (900 °С)	1600	595	515
(ДЦИ-5)мол.- 15 масс.% ЧСЦ (1100 °С)	1600	527	522
(ДЦИ-5)мол.	1700	380	364
(ДЦИ-5)исх.- 15 масс.% ЧСЦ (900 °С)	1700	1229	1050
(ДЦИ-5)исх.- 15 масс.% ЧСЦ (1100 °С)	1700	1135	371

Результаты испытаний при сжатии экспериментальных образцов приведены в таблице. Испытание проводилось на универсальной испытательной машине «Tinius Olsen» (Великобритания). Максимальный предел прочности при сжатии был зафиксирован у образцов с 15 мас.%

модификаторов ЧСЦ при 900 °С и ЧСЦ при 1100 °С соответственно 1229 МПа и 1135 МПа, что приблизительно в 4–5 раз больше, чем у керамического материала без добавок.

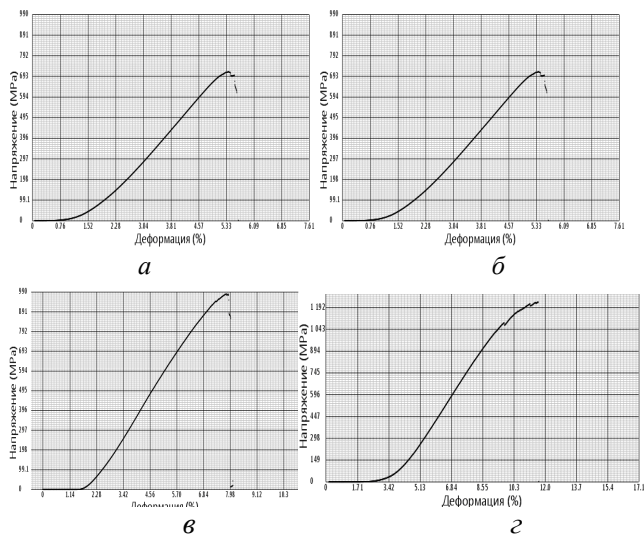


Рис. 1. Зависимости величины деформации от напряжения при сжатии керамических образцов, приготовленных из промышленных порошков: *а* – 1600 °С, *в* – 1700 °С, *б* – с добавкой модификатора 15 мас.% ЧСЦ при 1100 °С (1600 °С) и *г* – 15 мас.% ЧСЦ при 900 °С (1700 °С)

Как отмечалось выше, с ростом температуры спекания от 1600 до 1700 °С, возрастало содержание тетрагональной фазы диоксида циркония и соответственно наблюдалось повышение физико-механических свойств керамических композитов: предела прочности при сжатии и предела текучести при деформации 0,2% .

Следует отметить, что добавка наноструктурного модификатора изменяла характер деформации материала при нагружении от хрупкого к псевдопластичному. Величина деформации композиционной керамики увеличивалась при

сжатии на 30–35%, что является важной характеристикой материала при расчете конструкций (рис. 1).

Таким образом, используя современные методы консолидации промышленных порошков тугоплавких оксидов в сочетании с наноструктурными активными модификаторами, можно создавать как плотные, так и пористые керамические композиционные материалы и прогнозировать их свойства. Установлены оптимальные составы для получения композиционной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Данная работа поддержана грантом Министерства образования РБ 20211250.

## Литература

1. Шевченко А. В., Рубан А. К., Дудник Е. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 2–8.
2. Antsiferov, V. N., Porozova S. E., Kulmetyeva V. B. Production of Ceramic Material on the Base of Nanocrystalline Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium Oxide // Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites: Topical meeting of the European Ceramic Society (27–29 June 2006, Saint-Petersburg, Russia). – St-Petersburg. – 2006. – P. 155–156.
3. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Титова Л. В. Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. научн. статей. – Минск: Издательский центр БГУ. – 2011. – С. 67–72.
4. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики / П. А. Витязь [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 400–414.

## СТРУКТУРИРУЮЩАЯ РОЛЬ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С МЕТАЛЛАМИ

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, О. Г. Пенязьков<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>,  
Ж. Даваасамбуу<sup>2</sup>, Г. Шилагарди<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, eshpilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия,  
gshilagardi@yahoo.com

*Показано, что добавление фуллеренов в расплав металлов создаёт сеть внутренних поверхностей, препятствующих росту зародышей, обеспечивая значительные переохлаждения расплавов. Образцы сплавов металла с фуллеренами обладают повышенной прочностью в сравнении с чистыми металлами.*

**Введение.** Процессы образования, стабилизации и растворения нанокристаллов в жидких металлах и сплавах вызывают большой научный интерес, так как формирование наноструктурированных материалов металлургическим методом имеет принципиальное значение по открываемым возможностям масштабного производства. Поскольку зародыши фаз расплавов имеют нанометровые размеры [1–3], то наночастицы, безусловно, должны влиять на процессы структурообразования при кристаллизации композиционных материалов.

Исследовались структурирующие возможности фуллеренов в процессе кристаллизации Ga, In, Sn, Cu и Al.

**1. Формирование металл-фуллереновых пленок из совмещенных атомно-молекулярных потоков в вакууме.** Пленки получали в вакууме на установке ВУП-4

конденсацией совмещенных атомно-молекулярных потоков при давлении остаточных паров воздуха  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. В качестве исходных атомно-молекулярных потоков в вакууме использовались особо чистые металлы (медь, алюминий) и фуллеритовый порошок  $C_{60}$  чистоты 99,9 %, изготовленный по описанной ранее [4, 5] технологии. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах менее 700 К, а температура испарения металлов значительно выше, то для получения металл-фуллереновых плёнок использовались два испарителя (отдельно для металла и фуллеренов). Разогрев испарителей обеспечивался пропусканием электрического тока. В качестве испарителей для металлов использовались молибденовые «лодочки», для фуллерена  $C_{60}$  – танталовые. Подложками служили оксидированный кремний и ситалл.

Получение плёнок с различным содержанием фуллеренов обеспечивалось различными плотностями атомно-кластерных потоков компонентов, что, в свою очередь, достигалось регулированием температуры испарителей и изменением их расположения относительно подложки. Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке обеспечивалась поддержанием определенного соотношения скоростей поступления фуллерена и металла. Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости скоростей испарения металлов и фуллеренов.

Реальная концентрация фуллеренов в металл-фуллереновых пленках определялась методом рентгеновского микроанализа по интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов металлов в пленках заданной толщины. Фазовый состав плёнок контролировался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Структура плёнок исследовалась с

помощью атомного силового микроскопа и растрового электронного микроскопа LEO 1420VP.

На структуру конденсированных на подложке из совмещенного в вакууме атомно-молекулярного потока металл-фуллереновых пленок влияют как концентрация компонентов, так и технологические параметры (температура подложки, плотность потоков и энергия поступающих на подложку атомов и молекул). Размер и форма зерен пленочных сплавов зависят от типа металла, концентрации компонентов и температуры подложки и толщины пленок. На рис. 1 показаны зависимости размера зерен композиционных пленок Al-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub>.

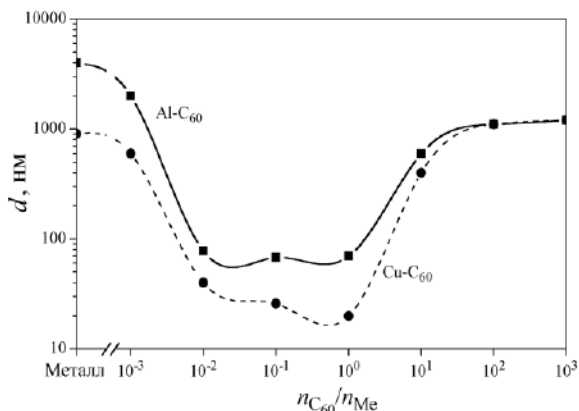


Рис. 1. Зависимость среднего размера зёрен металл-фуллереновых плёнок от количества молекул фуллерена, приходящихся на 1 атом металла

Для системы Al-C<sub>60</sub> зерна преимущественно имеют вид пирамид, для системы Cu-C<sub>60</sub> – вытянутых куполов. Их линейные размеры составляют 30...3000 нм.

При конденсации металл-фуллереновых структур выявлен ряд особенностей. Во-первых, имея меньшую подвижность на поверхности подложки, фуллерены ограничивают длину диффузионных прыжков атомов

металла и выступают центрами кристаллизации. Во-вторых, фуллерены оказывают структурирующее влияние для атомов металла и молекул  $C_{60}$ , поступающих в зону кристаллизации. В-третьих, при увеличении концентрации фуллеренов увеличивается плотность центров кристаллизации.

**2. Структурирование расплавов металлов фуллеренами.** Исследование системы сплавов на основе металлов с низкой температурой плавления ( $Ga-C_{60}$ ,  $In-C_{60}$ ) осуществлялось в воздушной среде. В перегретый на  $10-35^\circ C$  расплав добавляли навеску фуллерита  $C_{60}$  и перемешивали расплав с помощью ультразвукового экстрактора.

Добавление фуллерита в расплавы металлов приводит к тому, что даже значительное (до  $20-30 K$ ) переохлаждение не обеспечивает старт процессу кристаллизации. На рис.2 представлены диаграммы нагрева и охлаждения образцов для  $Ga - 0,5\text{мас.}\% C_{60}$ , подвергнутых перегреву в расплавленном состоянии до разных температур. Образцы, для которых получены диаграммы 1 и 2, имели один и тот же состав и отличались лишь температурой перегрева расплава.

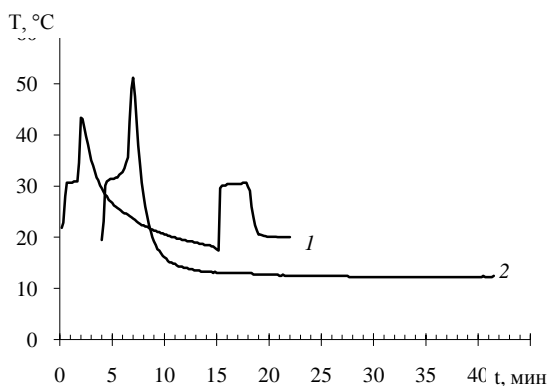


Рис. 2. Изменение температуры образцов галлия с  $0,5\text{мас.}\% C_{60}$  при нагревании и охлаждении: 1 – плавление, 2 – кристаллизация

Температура переохлаждения расплавов зависит от степени перегрева (превышение температуры расплава, содержащего фуллерены, выше температуры плавления металла).

Из классической теории кристаллизации металлов известно, что свободная энергия  $G_{\kappa}$  образования зародыша радиуса  $r$  определяется уравнением [6, 7]:

$$G_{\kappa} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L\Delta T_{\kappa}\rho}{T_0 M} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (1)$$

Снижение температуры плавления при уменьшении радиуса нанокристаллов до  $r_n$  определяется уравнением:

$$\Delta T_n = \frac{2\sigma T_0 M}{L r_n \rho}, \quad (2)$$

где  $M$  и  $\rho$  – молекулярный (атомный) вес и плотность нанокристалла;  $\sigma$  – межфазное поверхностное натяжение между нанокристаллом и расплавом;  $T_0$  – равновесная температура кристаллизации (плавления) при  $r \rightarrow \infty$ ;  $L$  – молярная теплота кристаллизации (плавления);  $\Delta T_n$  и  $r_n$  – переохлаждение и радиус кристаллита при кристаллизации.

Даже при небольшой массовой доле углеродных наночастиц их количество в единице объёма достаточно высоко. Так при введении 0,5мас.% фуллерита в расплав галлия концентрация молекул фуллерена составляет  $2,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует расстоянию между центрами соседних молекул  $C_{60}$  1,5 – 1,7 нм.

Добавление фуллеренов в расплав металлов создаёт сеть внутренних поверхностей, препятствующих росту зародышей. За счет множества центров кристаллизации,



создаваемых фуллеренами, значения радиусов кристаллитов составляют меньше критического размера. Такие нанокристаллиты термодинамически неустойчивы из-за высоких значений удельной межфазной свободной энергии в расплавах металлов. Достижимая температура переохлаждения зависит от концентрации введенного фуллерена и от температуры перегрева. Однако, возрастание температуры переохлаждения от концентрации наблюдается лишь для малых значений концентраций (до 2,0–2,5 мас.%  $C_{60}$ ). Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к заметному увеличению переохлаждения.

Ячеистость структуры поверхностей сплавов хорошо просматривается на РЭМ-изображениях поверхностей металл-фуллереновых сплавов (рис. 3).

Несмотря на значимые различия в плотностях компонентов сплава Sn- $C_{60}$  по сравнению со сплавами In- $C_{60}$ , перемешивание  $C_{60}$  в расплаве олова осуществляется лучше, обеспечивая более равномерное распределение молекул  $C_{60}$  по объёму расплава.

В таблице приведены значения температур переохлаждения для расплавов галлия и индия, содержащих 0,5 мас.%  $C_{60}$ .

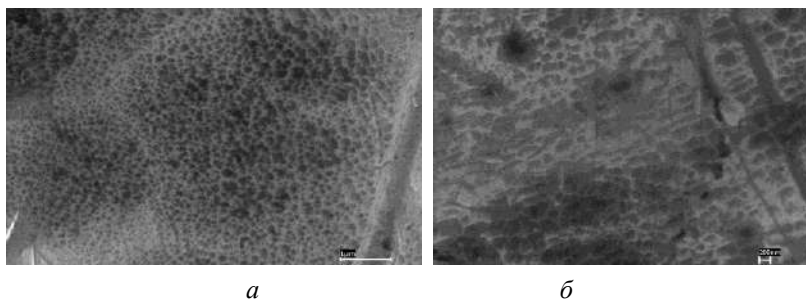


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности сплава галлия (а) и олова (б) с 0,5 масс.% фуллеренов

Значения температур переохлаждения для расплавов галлия и индия, содержащих 0,5мас.%  $C_{60}$

Металл	Перегрев $\Delta T_{Г}$ , К	Переохлаждение $\Delta T_{Х}$ , К
Ga	1,0	4,1
	5,0	6,0
	10,5	9,5
	25	20,5
In	10	8,6
	22	12,0
	35	15,0

Полученные результаты свидетельствуют о кластеризации расплава вследствие образования внутренних поверхностей: углеродная наночастица – металлический расплав.

Структуризацию сплава при кристаллизации можно описать как конкурирующий процесс появления центров кристаллизации и их рост вокруг фуллеритовых зародышей. Высокая свободная энергия кристаллитов обеспечивает значительное переохлаждение при кристаллизации и кристаллизацию при более низкой температуре.

Исследованные образцы сплавов металла с фуллеренами обладают повышенной прочностью в сравнении с чистыми металлами. Зависимость прочности от массовой доли фуллеренов нелинейно возрастает при увеличении их концентрации до 2,0–2,5%. Дальнейшее увеличение концентрации фуллеренов в сплавах существенно не изменяет прочностных свойств, что обусловлено сегрегацией молекул  $C_{60}$  и образованием кристаллитов фуллерита.

## Литература

1. Шпилевский, Э. М. Композиционные материалы на основе металлов и фуллеренов / Э. М. Шпилевский // Актуальные проблемы прочности: монография в 2 т. – Витебск: ВГТУ, 2018. – Т. 2. – С. 428–454.
2. Shpilevsky, E. M. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy / E. M. Shpilevsky, S. A. Zhdanok, D. V. Schur // Hydrogen Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. Dordrecht: Springer Science, 2011. – P. 23–39.
3. Марукович, Е. И. Устойчивость нанокристаллов в расплавах / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2007. – № 2. – С. 146–149.
4. Шпилевский, Э. М. Структура и физические свойства металл-фуллереновых тонких пленок // Вакуумная наука и технология. – 2014. – Т. 23, № 1. – С. 73–77.
5. Shpilevsky, E. M. Modification of materials by carbon nanoparticles / E. M. Shpilevsky, O. G. Penyazkov, S. A. Filatov [et al.] // Solid State Phenomena Shweizarland. – 2018. – V. 271. – P.70–75.
6. Салли, И. В. Кристаллизация сплавов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 326 с.
7. Шпилевский, Э. М. Фуллеренсодержащие пленки и покрытия / Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. науч. тр. межд. научн.-техн. конфер. (13–19 сентября 2021 г.). – Донецк: ДонГТУ. – 2021. – С.591–595.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>2</sup>, С. Мунхцэцэг<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, eshpilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси  
по материаловедению, г. Минск, andreisoldatov@mail.ru

<sup>3</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор,  
gshilagardi@yahoo.com

*Разработана методика получения ферромагнитных покрытий, содержащих фуллеренол  $C_{60}(OH)_{24}$  железо (или никель).*

**Введение.** Фуллеренсодержащие материалы обладают рядом уникальных свойств: низкими значениями коэффициентов трения и высокой износостойкостью, повышенной коррозионной стойкостью и высокой прочностью, повышенными упругими свойствами и нелинейными оптическими характеристиками [1–3]. Выявлены нелинейные оптические эффекты в фуллеренсодержащих материалах (генерация третьей гармоники, ограничение интенсивности выходящего излучения) [3, 4]. Химия фуллеренов определяется реакционной способностью сопряженных двойных связей. Для фуллеренов можно выделить два основных типа реакций: восстановления и присоединения. Исследование посвящено разработке методики получения покрытий содержащих ферромагнитные металлы (железо или никель) и фуллеренол  $C_{60}(OH)_{24}$ .

**Получение покрытий на основе металла и фуллеренола.** Для разработки методики синтеза соединений фуллеренола  $C_{60}$  с ферромагнитными металлами (железо и никель) были проведены комплексные исследования на всех стадиях технологии (от приготовления подложек до контроля качества полученных композитов).

Получение композиционных покрытий на основе металла и фуллеренолов электрохимическим осаждением включало 9 стадий: 1) приготовление подложек; 2) приготовление водного раствора  $C_{60}$ ; 3) приготовление водного растворов солей; 4) расчет составов электролитов; 5) приготовление электролита расчетного состава; 6) оптимизация режима гальванического осаждения; 7) гальваническое осаждение композитов расчетных составов; 8) вакуумный отжиг; 9) контроль качества полученных композитов. Каждый из перечисленных этапов содержал несколько операций.

**Приготовление подложек.** В исследовании использовались стеклянные подложки, которые обезжиривались в щелочном растворе, затем проходили травление химическое матовое и глянцевое, активирование химическое в слабом растворе кислоты, промывание в дистиллированной воде и сушкой в вакуумном шкафу при  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На обработанные таким образом стеклянные подложки наносился по вакуумной технологии подслоя – тонкая (примерно 10 нм) пленка железа (или никеля).

**Приготовление водного раствора  $C_{60}$ .** При выполнении предыдущего этапа был синтезирован водорастворимый производный фуллеренсодержащий продукт – фуллеренол  $C_{60}(\text{OH})_{24}$ . Фуллеренол  $C_{60}(\text{OH})_{24}$  был синтезирован путем бромирования фуллерена  $C_{60}$  с последующей обработкой щелочью (реакции 1 и 2) и очисткой на ионитах.



Исследование ИК спектров полученного продукта показали, что содержание примесей в синтезированном фуллереноле  $C_{60}(OH)_{24}$  не превышает 0,1 масс. %.

#### **Приготовление водного растворов $FeSO_4$ и $NiSO_4$ .**

Для приготовления водных растворов  $FeSO_4$  или  $NiSO_4$  брали 1 г порошка соли (хч)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (или  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) и растворяли в 150 мл дистиллированной воды, фильтровали и доводили объем полученного раствора до 200 мл. Затем из 120 мл исходного 50% раствора  $H_2O_2$ , добавив дистиллированную воду, получали 200 мл 30%  $H_2O_2$ .

**Расчет составов электролитов.** При осаждении пленочных композиционных покрытий содержание фуллеренола варьировали в пределах 5–35 г/л. Катодная плотность тока оптимизировалась в диапазонах:  $I_k = 0,3\text{--}3 \text{ А/дм}^2$ .

**Приготовление электролита.** Для приготовления электролита брали 350 мл фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24}$  и помещали в коническую колбу объемом 750 мл, затем туда последовательно заливали 125 мл приготовленного раствора  $FeSO_4$ , (или  $NiSO_4$ ), 250 мл дистиллированной  $H_2O$  и 125 мл 30%  $H_2O_2$ . Смесь растворов перемешивали с помощью магнитной мешалки 24 ч, что обеспечивало выделение кислорода и образование устойчивой суспензии. Затем смесь помещали в вакуумный испаритель при 80 °С и доводили объем до ~100 мл.

Полученную суспензию помещали в центрифугу и центрифугировали при 3000 об/мин в течение 20 мин. После центрифугирования прозрачный раствор декантировали и разбавляли дистиллированной водой до исходного объема. Операции центрифугирования и декантации повторяли трижды.

### **Оптимизация режима гальванического осаждения.**

Оптимизация режима гальванического осаждения осуществлялась по двум параметрам: 1) нахождению плато на вольт-амперной характеристике при электролизе при конкретных площадях и расстояниях между электродами в технологическом процессе; 2) соотношению молекул фуллеренола и атомов металла в электролите.

**Гальваническое осаждение.** Перенос кластеров  $C_{60}(OH)_{24}$  к катоду протекает через стадию адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Получив такой заряд, кластеры  $C_{60}(OH)_{24}$  переносятся к катоду и там зарастиваются разряжающимся металлом, включая и те катионы, которые были ими адсорбированы. Адсорбированные на частицах ионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с поверхностью катода. Это связывание уменьшают жидкостные прослойки, попадающие из электролита в осаждаемый на катоде слой.

Фуллерен  $C_{60}$  является акцептором электронов, и в растворе электролита при пропускании электрического тока способен адсорбировать на поверхности катионы металла, так что в конечном итоге укрупненные дисперсные частицы, двигаясь к катоду, встраиваются в кристаллическую решетку электролитического осадка.

**Вакуумный отжиг.** Вакуумный отжиг проводился с целью избавления от воды, гомогенизации структуры и состава полученных осадков при остаточном давлении воздуха  $1 \cdot 10^{-4}$  Па при  $T = 220$  °С.

**Контроль качества полученных композитов.** Введение в электролит 1–15 г/л фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24}$  позволило сформировать мелкокристаллические композиционные покрытия с гладкой поверхностью, обладающие удельным электрическим сопротивлением в пределах  $(1-5) \cdot 10^{-5}$  Ом·см. Удельное электросопротивление плёнок на 10...30% больше электросопротивления плёнок чистых металлов, что

объясняется включением фуллеренов в покрытие. На рис. 1 показана зависимость удельного электрического сопротивления никель-фуллереноловых покрытий от плотности тока при их осаждении.

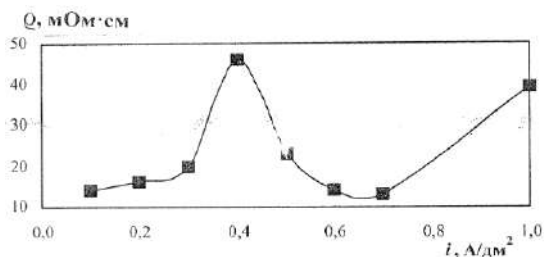


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления никель-фуллереноловых покрытий от плотности тока

При осаждении наблюдается быстрый рост контактного электросопротивления, что можно объяснить тем, что с увеличением плотности тока уменьшается концентрация молекул фуллеренола в растворе. С ростом плотности тока скорость поступления фуллереноловых кластеров к катоду сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Осаждение металл-фуллереноловых слоев осуществляли на катод, которым служили стеклянные подложки с предварительно нанесенной по вакуумной технологии тонкой (примерно 10 нм) пленкой железа. На рис. 2 представлены изображения поверхностей стеклянной подложки с осажденным подслоем Fe и гальванически осажденного железо-фуллеренолового слоя (100 нм).

Полученные покрытия имели достаточно высокую адгезию (72...85 МПа), а выбором плотности тока при их осаждении достигалось получение покрытий с заданным значением удельного электрического сопротивления.



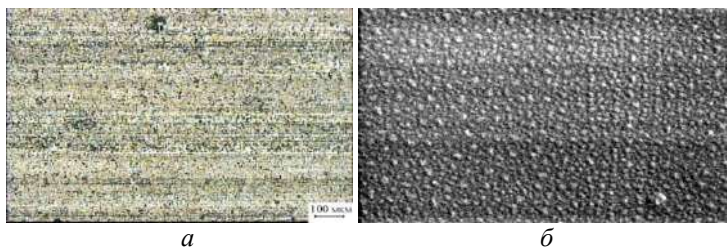


Рис. 2. Микрофотографии поверхности: *а* – подложка с осажденным подслоем Fe, *б* – гальванически осажденный железо-фуллереновый слой (100 нм)

Работа выполнена в рамках международного сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, научно-практическим центром НАН Беларуси по материаловедению и Национальным университетом Монголии

### **Литература**

1. Витязь П. А. Наноматериаловедение / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич, Д. В. Куис. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.
2. Shpilevsky E. M. Optical property of contained fullerene polymers / E. M. Shpilevsky, S. A. Filatov, A. D. Zamkovets, G. Shilagardi // Internat. J. of Nanosci. – 2021. – V. 20. – № 3. – P. 77–83.
3. Shpilevsky E. M. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy / E. M. Shpilevsky, S. A. Zhdanok, D. V. Schur // Hydrogen Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. Dordrecht: Springer Sci. – 2011. – P. 23–39.
4. Шпилевский Э. М. Композиционные материалы на основе металлов и фуллеренов // Актуальные проблемы прочности: в 2 т. – Витебск: ВГТУ, 2018. – Т. 2. – С. 428–454.

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ  
И МНОГОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ**

**Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>,  
А. Г. Солдатов<sup>2</sup>, Д. Улам-Оргих<sup>3</sup>, П. Тувшинтур<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, eshpilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
г. Минск, andreisoldatov@mail.ru

<sup>3</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор,  
gshilagardi@yahoo.com

*Установлено, что полиэтилен высокого давления при введении наполнителями (фуллерен  $C_{60}$  или многослойный графен) обладает повышенными значениями твердости, низкими значениями коэффициентов трения и высокой износостойкостью. Исследованные композиты рекомендованы для применения в качестве покрытий подвижных элементов специального технологического оборудования.*

**Введение.** Ранее [1–3] нами было показано, что фуллерен, обладающий электроноакцепторными свойствами, образует нековалентные соединения донорно-акцепторного типа с низкомолекулярными соединениями, что при малых долевых добавках к полимерам различного строения и структурной организации приводит к значительному изменению их свойств. Такие композиционные материалы из полимерных связующих и фуллеренов, а также фуллереноподобных углеродных наполнителей, обладают рядом важных свойств (например, высокая пластичность и

малая скорость износа) [4,5]. В работе исследовались трибологические свойства и микротвердость композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), для которых наполнителями являлись фуллерен  $C_{60}$  и многослойный графен (МГ).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Образцы для исследований приготавливались по методикам аналогично описанным в работах [6, 7]. На рис. 1–2 приведены зависимости коэффициента трения ПЭВД от массовой доли наполнителя (фуллерена  $C_{60}$  или многослойного графена).

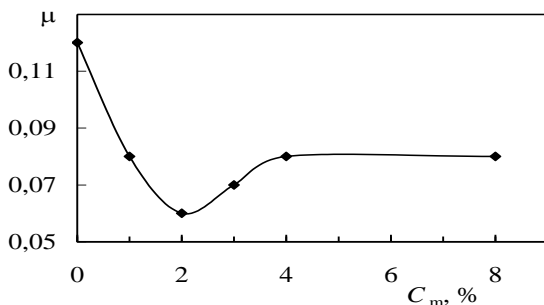


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от массовой доли  $C_{60}$  в ПЭВД при скорости скольжения  $168 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$

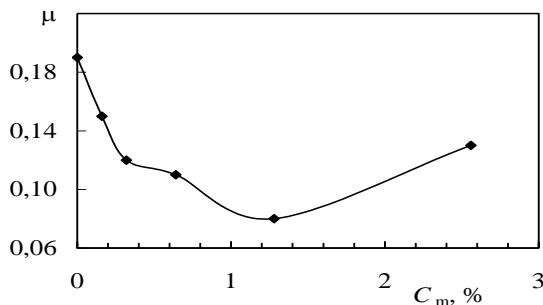


Рис.2. Зависимость коэффициента трения от массовой доли многослойного графита в ПЭВД (скорость скольжения  $168 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ )

Зависимость интенсивности изнашивания композита на основе ПЭВД от массовой доли фуллеренового наполнителя представлена на рис. 3.

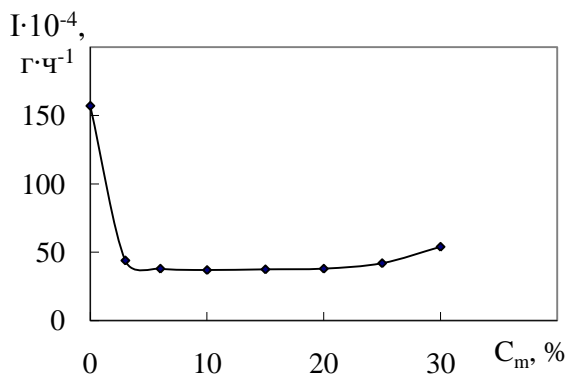


Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания покрытий на основе ПЭВД от массовой доли  $C_{60}$

Минимального значения коэффициента трения 0,06 достигали на образцах «ПЭВД– $C_{60}$ », а на образцах «ПЭВД–МГ» – 0,08, что в 2...2.2 раза ниже значений коэффициента трения пары «титан–чистый ПЭВД». Коэффициент трения композиционных материалов имеет минимальное значение при массовых долях наполнителя 1,2...2%. Объёмный износ (при затрате одинакового количества энергии) композиционных материалов в 1,5...3 раза меньше по сравнению с чистыми образцами ПЭВД. Полученные результаты качественно согласуются с данными на других матрицах [7, 8].

Улучшение трибологических характеристик обусловлено структурированием полимеров, приводящим к повышению твёрдости. Низкий коэффициент трения у образцов, содержащих фуллерены  $C_{60}$  или многослойный графен, может быть объяснен двумя причинами:

повышением твердости за счет структурирования матрицы наполнителями и изменением механизма трения – с трения скольжения на трение качения.

Измерения микротвёрдости покрытий, осаждённых при разных режимах, показали, что микротвёрдость изменяется в пределах 40...60 ГПа, в зависимости от концентрации введенного наполнителя.

Исследованные композиционные материалы (ПЭВД с фуллереновым или графеновым наполнителями) обладают повышенной прочностью по сравнению с чистым ПЭВД. Зависимость прочностных характеристик от массовой доли наполнителя немонотонна. Полученные результаты могут быть объяснены структурированием полимерной матрицы у границ наполнителя. Межфазная прослойка на границе полимер–наполнитель имеет улучшенные эксплуатационные механические и трибологические характеристики по сравнению с исходным полимером. При малых концентрациях наполнителя структурирование полимера происходит не по всему объёму. При высоких концентрациях наполнителя поверхности происходит сегрегация и выделение частиц наполнителя, что приводит к снижению микротвердости. Похожие результаты получены при исследовании влияния небольших добавок углеродных наночастиц на оптическое пропускание полистирола [9], где установлено, что определенное количество молекул  $C_{60}$  (менее 0,5%) участвует в надмолекулярном структурировании матрицы полистирола, избыточное количество образует небольшие кластеры фуллерита. Таким образом, при малых концентрациях наполнителя формируется структурная цепочка «модифицированный наполнителем слой – матричный слой ПЭВД – модифицированный наполнителем слой». При увеличении концентрации модифицированный наполнителем слой расширяется, а немодифицированный (матричный слой ПЭВД) сужается.

При высоких концентрациях наполнителя образуются кластерные структуры фуллерита, а структурная цепочка имеет вид: «модифицированный наполнителем слой – кластеры наполнителя – модифицированный наполнителем слой».

### **Выводы**

1. Показано, что композиты на основе ПЭВД, для которых наполнителями служили  $C_{60}$  или многослойный графен, отличаются высокими значениями твердости, низкими значениями коэффициентов трения и высокой износостойкостью.

2. Исследованные композиты рекомендованы для применения в качестве покрытий подвижных элементов специального технологического оборудования.

### **Литература**

1. Шпилевский, Э. М. Композиционные материалы на основе металлов и фуллеренов // Актуальные проблемы прочности: монография в 2 т. – Витебск: ВГТУ, 2018. – Т.2. – С. 428–454.

2. Shpilevsky, E. M. Optical property of contained fullerene polymers / E. M. Shpilevsky, S. A. Filatov, A. D. Zamkovets, G. Shilagardi // Internat. J. of Nanosci. – 2021. – 20. №3. – P. 77–83.

3. Shpilevsky, E. M. Modification of materials by carbon nanoparticles / E. M. Shpilevsky, O. G. Penyazkov, S. A. Filatov, G. Shilagardi, P. Tuvshintur, D. Timur-Bator, D. Ulam-Orgikh // Solid State Phenomena Shweizarland. – 2018. – V. 271. – P. 70–75.

4. Shpilevsky, E. M. Properties and some applications of fullerene – containing materials / E. M. Shpilevsky, S. A. Filatov // Exploratory materials science research. – 2022. – V.4, № 1. – P. 37–49.

5. Shpilevsky, E. M. Fullerenes-modified polymers / E. M. Shpilevsky, V. S.Pavlovich, G. Shilagardi // *Nanomechanics Science and Technology //An International Journal*. – 2015. – V. 4, № 4. – P.327–338.

6. Шпилевский, Э. М. Формирование композитов на основе полимеров и металлофуллереновых комплексов / Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов, А. Г. Солдатов, Г. Шилагарди, П. Тувшинтур, Д. Тимур-Батор // *Наноматериалы и технологии (НИТ-2019): мат. VIII междунар. конф. 24–28 августа 2019 г. – Улан-Удэ: Бурятский ГУ. – 2019. – С.112–115.*

7. Shpilevsky, E. M. Properties of metal–fullerene composites / E. M. Shpilevsky, S.A. Filatov, G. Shilagardi, D. Ulam-Orgikh, P. Tuvshintur, M. Otgonbaatar // *Solid State Phenomena*. 2019. V. 288. – P. 124–129.

8. Шпилевский, Э. М. Трибологические свойства металлов и оксидокерамики, допированных фуллеренами / Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов // *Трибология – машиностроению: мат. междунар. научн. конф. 12–14 октября 2022 г.– М.: 2022. – С. 303–306.*

9. Шпилевский, Э. М. Влияние добавок углеродных наночастиц разного типа на оптическое пропускание полистирола / Э. М. Шпилевский, Е. В. Левшунова // *Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – № 4. – С. 51–55.*

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Авдейчик И. А., Оводок Е. А., Позняк С. К., Гаевская Т. В.</b> Электрохимические суперконденсаторы на основе двумерного карбида титана $Ti_3C_2$ (MXENE).....	3
<b>Баранова М. С., Кухарев А. В., Данилюк А. Л.</b> Воздействие электромагнитных импульсов на углеродные нанокompозиты.....	10
<b>Баранова М. С., Лихачев А. А., Данилюк А. Л.</b> Программная реализация моделей взаимодействия электромагнитного излучения с углеродными наноструктурированными композитами.....	16
<b>Босак Н. А., Баран Л. В., Малютина-Бронская В. В., Дятлова Е. М., Шевченко А. А., Бука А. В., Кузьмицкая А. С.</b> Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок оксида лантана, легированного эрбием.....	21
<b>Брудник С. В., Алфёров А. А., Яковлева Е. В., Яковлев А. В.</b> Термические свойства многослойного оксида графена и его азот-модифицированной формы.....	29
<b>Бучельников А. С., Лантушенко А. О., Василец В. Н., Мосунов А. А., Соколов П. А., Евстигнеев М. П.</b> Структурно-термодинамические свойства агрегации фуллеренов $C_{60}$ .....	35
<b>Виноградов Л. В., Антипов В. И., Хейфец М. Л., Колмаков А. Г., Мухина Ю. Э., Просвирнин Д. В., Пруцков М. Е.</b> Получение нанополнеструктурных порошков методом ультразвукового расплывительного пиролиза.....	42
<b>Виноградов Л. В., Антипов В. И., Хейфец М. Л., Колмаков А. Г., Мухина Ю. Э., Просвирнин Д. В., Пруцков М. Е.</b> Субмикронные на-	



нополиструктурные сферические порошки $ZrO_2-CeO_2$ – перспективный материал для изготовления изделий дентальной имплантологии с помощью объемной 3D-печати.....	44
<b>Витязь П. А., Хейфец М. Л., Сеньют В. Т., Колмаков А. Г.</b> Формирование полиструктурных фаз при сочетании интенсивных воздействий потоками энергии.....	46
<b>Гайдук П. И.</b> Нанопреципитация SiC/C в упруго-деформированных слоях Si/SiGe/Si.....	52
<b>Галиахметова Л. Х., Сафина Л. Р., Мурзаев Р. Т., Баймова Ю. А.</b> Влияние атомов легирования на динамику дефектов в графене.....	58
<b>Гармаза Ю. М., Пашкова О. Л., Тамашевский А. В.</b> Лектиносодержащие транспортные наносистемы на основе ферритина для селективной доставки лекарств к опухолевым клеткам человека.....	62
<b>Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Акишина Е. А., Косандрович Е. Г., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я., Кульчицкий В. А., Поткин В. И.</b> Тетраэйкозагидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24}$ : синтез, свойства и примеры применения.....	68
<b>Дронина Е. А., Ковальчук Н. Г., Прищепина С. Л.</b> Низкотемпературный метод легирования графена.....	75
<b>Захаров Н. А., Алиев А. Д., Киселёв М. Р., Матвеев В. В., Шелехов Е. В., Коваль Е. М., Гоева Л. В., Захарова Т. В.</b> Органоминеральные композиты гидроксиапатит / коллаген / углеродные нанотрубки.....	81
<b>Игнатович Ж. В., Филиппович Л. Н., Новик Х. А., Лемешонок С. Н., Шахаб С. Н., Михалко А. М., Рогачев А. А., Агабеков В. Е.</b> Электропро-	

водящие композиты олигомерных полианилинов с наночастицами оксидов вольфрама и ванадия.....	88
<b>Ильина М. В., Соболева О. И., Поливянова М. Р., Селиванова Д. И., Ильин О. И.</b> Разработка пьезоэлектрического наногенератора на основе легированных азотом углеродных нанотрубок.....	99
<b>Казаченко В. П., Рязанов И. В., Новиков В. П., Сергеев К. Э., Ломоносов В. А.</b> Новые подходы к формированию борсодержащих углеродных покрытий вакуумным катодно-дуговым способом с использованием композиционных катодов.....	106
<b>Карзан С. Н., Чаевский В. В.</b> Исследование поведения материала на основе терморасширенного графита и PVDF при различных скоростях циклирования заряд-разряд в суперконденсаторе.....	113
<b>Коблов И. В., Кравченко И. Е., Зорина Т. Е., Каскех В., Зорин В. П.</b> Влияние мономерных и полимерных производных $\beta$ -циклодекстрина на скорость выхода фотосенсибилизатора темопорфина из липосомальных везикул.....	116
<b>Ковтун В. А., Пасовец В. Н., Горбацевич Р. Л.</b> Математическая модель процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода.....	122
<b>Кокатев А. Н., Гусейнова А. Ф., Яковлева Н. М.</b> Антимикробные нанокompозитные покрытия на алюминиевой проволоке.....	128
<b>Колмакова А. А., Иванов В. К., Лермонтов С. А., Колмаков А. Г., Хейфец М. Л.</b> Изучение механических свойств углеродного аэрогеля.....	134
<b>Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Чижев И. В., Жукова М. Н., Зайков В. А.</b> Оптические и электрофизические свойства наноструктурированных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN.....	137

<b>Кот В. А.</b> Полиномиальное решение задачи Стефана о затвердевании сферической наноразмерной частицы.....	143
<b>Кот В. А.</b> Решение задачи Стефана о плавлении наноразмерной сферической частицы при постоянной температуре поверхности.....	153
<b>Кот В. А.</b> Решение задачи Стефана о плавлении сферической наноразмерной частицы при воздействии теплового потока.....	164
<b>Кривошеева А. В., Шапошников В. Л.</b> Магнитное упорядочение в легированных гетероструктурах из двумерных кристаллов дисульфида молибдена и фосфора.....	174
<b>Крюков В. В., Романенко А. А., Кулакович О. С., Гапоненко С. В.</b> Получение и люминесцентные свойства гибридных пленочных структур «серебро-перовскиты-полимер».....	180
<b>Кузьмар И. И., Гульпа Д. Ю., Кушнер Л. К., Бадьков А. Ю., Бразаускас Г. А.</b> Исследование роста покрытий электрохимическим сплавом олово-медь-ультрадисперсный алмаз.....	186
<b>Кулакович О. С.</b> Влияние типа восстановительной системы при синтезе наностержней золота на морфологические характеристики продукта и выход реакции восстановления.....	192
<b>Курапцова А. А., Данилюк А. Л.</b> Оптические свойства структуры «пленка углеродных нанотрубок на кремнии».....	198
<b>Кутень С. А., Пушкарчук А. Л., Пивоварчик Т. С., Хрущинский А. А., Поддубская А. Г., Волынец Н. И., Lyakhov Dmitry, Dominik Ludewig Michels, Батраков К. Г.</b> Перестройка запрещенной зоны наноточек и микрофлейков графена электрическим полем, направленным вдоль поверхности. Кван-	

тово-химическое моделирование.....	204
<b>Логинов Д. В., Кононов Д. В., Кочаков А. В.</b> Получение шунгитового углерода в нанодисперсном состоянии.....	211
<b>Логинова С. В., Пикулев В. Б., Киселев В. В.</b> Модифицированный шунгитовый углерод: структура и применение.....	217
<b>Махманов У. К., Эсанов Ш. А., Мусурмо- нов К. Н., Аслонов Б. А., Чулиев Т. А.</b> Получение фуллереновых нановискеров.....	224
<b>Мискевич А. А., Лойко В. А., Лойко Н. А., Базылевич В. А., Нестерович Д. Е.</b> Оптический отклик слоя светопоглощающей среды, содержащего монослой сферических частиц.....	228
<b>Моховиков М. А., Комаров Ф. Ф., Мильча- нин О. В., Нечаев Н. С., Пархоменко И. Н., Wendler Е., Королик О. В., Коваль Н. Н., Тересов А. Д.</b> Фор- мирование слоев Si, гипердопированных In и As, методом ионной имплантации и электронно-лучевого отжига.....	235
<b>Мухаммад А. И., Полонский Н. В., Лоба- нок М. В., Гайдук П. И.</b> Поглощение ИК-излучения в наноструктурированных слоях SI/SIC.....	241
<b>Низовцев А. П., Пушкарчук А. Л., Ку- тень С. А., Lyakhov D., Michels D., Каргин Н. И., Килин С. Я.</b> Сверхтонкие взаимодействия в кластерах алмаза с нейтральными центрами окраски «Элемент IV группы-вакансия»: квантово-химическое моделиро- вание.....	247
<b>Осипова Е. О., Маркелова О. А., Кошуро В. А., Фомин А. А.</b> Плазменные биосовместимые покрытия гидроксиапатит-углеродные нанотрубки на поверхно- сти внутрикостных имплантатов.....	253
<b>Панарин А. Ю., Мойзес П., Терехов С. Н.</b>	

Влияние геометрии возбуждения/регистрации на эффективность усиления сигнала ГКР.....	259
<b>Пикулев В. Б., Логинова С. В.</b> Оптические свойства нанокompозитов, полученных внедрением углеродных наночастиц в матрицу пористого кремния.....	265
<b>Поздняков Д. В., Борздов А. В., Борздов В. М.</b> Перенос электронов через области контакта между GaAs-квантовыми проволоками с различным поперечным сечением.....	271
<b>Полякова П. В., Мурзаев Р. Т., Баимова Ю. А.</b> Расчет констант упругости двумерных углеродных материалов методом молекулярной динамики.....	277
<b>Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Дикусар Е. А., Солдатов А. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Пивоварчик Т. С., Пушкарчук В. А., Dominik Ludewig Michels, Lyakhov Dmitry, Кульчицкий В. А.</b> Фармакофорные дескрипторы конъюгата кабоплатин-фуллеренол: DTF моделирование.....	281
<b>Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Пивоварчик Т. С., Мигас Д. Б., Кулагова Т. А., Dominik Ludewig Michels<sup>4</sup>, Lyakhov Dmitry</b> Колебательные спектры конъюгата графеновая квантовая точка-доксорубин: эксперимент и DTF моделирование.....	288
<b>Пушкарчук В. А., Низовцев А. П., Могилевцев Д. С., Килин С. Я., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Хрущинский А. А., Lyakhov Dmitry, Dominik Ludewig Michels</b> Электронные и оптические свойства квантового излучателя на основе двух SiV центров в наноалмазе: DTF моделирование.....	296
<b>Сидорова Т. Н., Подрябинкин Д. А., Данилюк А. Л.</b> Магнитосопротивление гетероструктуры металл/широкозонный полупроводник/металл.....	301

<b>Slesarenko N. A., Chernyak A. V., Slesarenko A. A., Baymuratova G. R., Khatmullina K. G., Yarmolenko O. V.</b> Investigation of ionic and molecular mobility in nanocomposite polymer electrolyte by NMR....	307
<b>Судник Л. В., Лученок А. Р., Ткачук В. С., Мазалов Д. Ю.</b> Особенности формирования структуры порошков бемита в условиях сверхкритического водного окисления.....	313
<b>Тарасов Д. С., Самцов М. П., Луговский А. П.</b> Спектрально-кинетические характеристики взаимодействия индотрикарбацианинового фотосенсибилизатора с альбумином.....	325
<b>Урбанович В. С., Леончик С. В., Живулько В. Д., Маликина Т. Д., Нисс В. С., Григорьев С. В., Шлома Е. Н., Подденежный Е. Н.</b> Спекание керамики на основе оксидов $\text{Er}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3$ при высоких давлениях.....	330
<b>Федотова Ю. А., Харченко А. А., Федотов А. К., Чичков М. В., Малинкович В. Д., Конаков А. О., Воробьева С. А.</b> Магнитотранспортные свойства однослойного CVD-графена с наночастицами $\text{Co-CoO}$ в поперечном электрическом поле.....	342
<b>Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В., Савчина-Имбро Н. И., Гункевич А. А.</b> Композиционные материалы и покрытия на основе полилактида и наноразмерных наполнителей для биопринтинга.....	349
<b>Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В.</b> Сенсорные структуры на основе слоистых метаматериалов.....	362
<b>Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В.</b> Формирование 3D наноразмерных биоинженерных конструкций методом электроспиннинга.....	373

<b>Филатов С. А., Кернасовский Ю. М., Таратын И. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В., Юринок Е. И.</b> Широкодиапазонный датчик теплового потока.....	381
<b>Целуйкин В. Н., Джумиева А. С., Трибис А. И., Тихонов Д. А., Цыганов А. Р., Горшков Н. В., Стрилец А. А.</b> Электрохимическое осаждение композиционных никелевых покрытий, модифицированных $Ti_3C_2T_x$ MXene.....	386
<b>Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Борисенко В. Е.</b> Влияние дефектов и примесей на электронные и магнитные свойства латеральных гетероструктур на основе дисульфидов переходных металлов.....	391
<b>Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Пушкарчук В. А., Пушкарчук А. Л., Борисенко В. Е.</b> Электронные и оптические свойства $g-C_3N_4$ с дефектами и примесями.....	397
<b>Шевченко А. А., Барайшук С. М., Ульянова Т. М., Овсеенко Л. В., Кульбицкая Л. В.</b> Получение PSZ керамики, модифицированной наноструктурными добавками.....	404
<b>Шпилевский Э. М., Пенязьков О. Г., Филатов С. А., Даваасамбуу Ж., Шилагарди Г.</b> Структурирующая роль фуллеренов при совместной кристаллизации с металлами.....	411
<b>Шпилевский Э. М., Солдатов А. Г., Мунхцэцэг С.</b> Получение фуллеренсодержащих ферромагнитных покрытий гальваническим методом.....	419
<b>Шпилевский Э. М., Филатов С. А., Солдатов А. Г., Улам-Оргих Д., Тувшинтур П.</b> Трибологические и механические свойства полиэтилена высокого давления, модифицированного фуллеренами и многослойным графеном.....	425

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Компьютерная верстка Н. А. Гавриленко, О. С. Филатова, С. И. Сауляк

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

---

Подписано в печать 2023

Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.

Гарнитура Times New Roman.

Усл. печ. л. 20,00. Уч.-изд. л. 17,98.

Тираж 100 экз. Заказ .

---

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