

Правительство Удмуртской Республики
Министерство образования и науки Удмуртской Республики
Уральское отделение Российской академии наук
ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук»
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»

XII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «КОМУ-2020»

*Сборник статей по материалам
Международного научно-практического форума
«100-летие государственности Удмуртии:
исторические вехи и перспективы развития»*

(Ижевск, 15 октября 2020 г.)

Том 2. Часть 2

XII Конференция молодых ученых «КоМУ-2020» : сборник статей по материалам Международного научно-практического форума «100-летие государственности Удмуртии: исторические вехи и перспективы развития» (Ижевск, 15 октября 2020 г.). Т. 2. Ч. 2 / УдмФИЦ УрО РАН. – Ижевск : Типография «МарШак», 2020. – 200 с.

ISBN 978-5-6043492-3-6

Сборник содержит тезисы устных докладов молодых ученых, представленных на XII Школе-семинаре молодых ученых «КоМУ-2020» в рамках Международной научной конференции «100-летие государственности Удмуртии: исторические вехи и перспективы развития» (г. Ижевск, 14-16 октября 2020 г.).

Опубликованные тезисы отражают результаты научных исследований по направлениям: электронная и атомная структура поверхностных слоев и наноразмерных систем; физика и химия поверхности материалов; биохимия; ионная имплантация материалов; природа и свойства неравновесных метастабильных состояний, возникающих в металлах и сплавах при тепловых, механических и радиационных воздействиях; магнитные и оптические явления; электромагнитоакустика; сканирующая зондовая микроскопия; получение материалов и т. д.

Тезисы докладов посвящены теоретическим и экспериментальным исследованиям, разработке методов и приборного оборудования, а также методам физико-технических измерений.

ISBN 978-5-6043492-3-6

УДК 538.9, 544
ББК 22.3, 24.5

<i>Р. Г. Валеев.</i> Центр коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН: исследовательские и технологические возможности.....	8
<i>В. В. Кривенцов.</i> Исследование наноразмерных систем сложного состава методом XAFS на станции EXAFS спектроскопии в ЦКП «СЦСТИ».....	9
<i>В. В. Кривенцов, Э. М. Мороз, И. С. Саенко, А. Л. Удовский.</i> Определение локальной структуры флюоритной фазы модифицированных оксидов циркония	11
<i>В. В. Кривенцов, Ф. А. Дарьин, Д. А. Сороколетов, Я. В. Ракиун, А. В. Дарьин.</i> Применение XAFS спектроскопии для изучения микрообъектов	16
<i>А. А. Елисеев, Д. И. Петухов, И. С. Садилов, А. С. Кан, Е. А. Чернова, Ар. А. Елисеев, А. А. Поляков, А. В. Лукашин, Р. Г. Валеев, А. Р. Шутаков, О. Коповалов.</i> Квазидвумерные наноструктуры для процессов массопереноса в жидкой и газовой фазе.....	18
<i>И. К. Аверкиев, О. Р. Бакиева, А. А. Колотов, А. Ф. Касимова.</i> Изменение коррозионных свойств сплавов CuNi и CuMn в результате воздействия ионами азота и кислорода.....	20
<i>С. Г. Меньшикова, В. Ю. Афкаликова, И. Г. Бродова, И. Г. Ширинкина.</i> Вязкость и затвердевание расплавов Al-Cu.....	21
<i>К. А. Барков, Д. Л. Голощапов, И. Е. Занин.</i> Исследование возможности образования нанокристаллов при ИФО отжиге пленок α -SiOx с нанокластерами кремния.....	24
<i>О. Б. Барышев, О. Ю. Гончаров, В. А. Волков, И. А. Елькин, К. С. Столбов.</i> Электроимпульсное спекание материалов.....	26
<i>Е. А. Беликов, Н. В. Праслова, Е. В. Парина, Д. А. Коюда, А. К. Пислярук, О. А. Чувенкова, А. А. Бережной, Е. В. Преображенская, Ю. В. Валиахмедова, Т. В. Куликова, С. С. Антипов, В. Сиваков, С. Ю. Турищев.</i> Применение метода фотоэмиссионной электронной микроскопии для исследования бактериальной клеточной культуры <i>escherichia coli</i>	30
<i>Т. Н. Беляева, В. А. Королева, М. Г. Холявка, В. Г. Артюхов.</i> Влияние матрицы хитозана на термостабильность коллагеназы при адсорбционной иммобилизации	33
<i>Н. И. Бойков, С. Ю. Турищев, А. А. Тонких, Н. Д. Захаров, А. В. Анисимов, О. А. Чувенкова, Ю. А. Юраков, Е. В. Парина, Д. А. Коюда, Б. В. Сеньковский.</i> Атомное и электронное строение эпитаксиальных нанослоев олова на кремнии по данным синхротронных исследований.....	36

О. В. Бойцова, А. М. Макаревич, А. В. Иванов, О. Н. Макаревич, А. Н. Бельтюков. Роль рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в получении материалов на основе порошков и пленок $Ti_{1-x}V_xO_2$	39
Н. С. Буйлов, Э. П. Домашевская, А. И. Чукавин, А. А. Гуда, Е. А. Ганьшина. Межатомные взаимодействия в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ и их влияние на магнитные свойства сложных гетерофазных структур.....	42
М. В. Чучкова, А. Н. Бельтюков. Атомно-силовая микроскопия для исследования толщин тонких пленок и покрытий.....	48
А. И. Чукавин, М. Ю. Пивоварова, Р. Г. Валеев, А. Н. Бельтюков. Электрохимическое осаждение ZnS на прозрачно-проводящую подложку из ИТО.....	52
С. Г. Меньшикова, А. С. Данилова, В. В. Бражкин. Фазы высокого давления в эвтектических сплавах Al-ПМ-РЗМ.....	55
О. А. Дежина, М. Д. Манякин. Рентгеновские абсорбционные спектры кремния по данным компьютерного моделирования.....	58
А. Е. Фатеев, К. Г. Михеев, Т. Н. Могилева, Г. М. Михеев. Графитизация наноалмазных пленок в поле излучения маломощного лазера.....	60
Е. В. Галанова, А. Н. Бельтюков. Исследования морфологии пленок алюминия методом атомно-силовой микроскопии.....	63
В. Р. Иминова, М. Д. Манякин, Е. Р. Лихачев. Компьютерное моделирование L_3 -края рентгеновского поглощения меди ...	65
С. А. Ивков, Э. П. Домашевская, А. В. Ситников, А. Т. Козаков, А. В. Никольский, К. А. Барков, Н. С. Буйлов. Особенности структурных свойств гранулированных нанокомпозитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$	68
Ю. С. Какулия, Е. В. Паринаова, Е. Ю. Канюков, Д. А. Коюда, В. Сиваков, С. Ю. Турищев. Исследование формирования массивов медных структур в матрице пористого кремния на кремнии синхротронным методом.....	72
А. Д. Карташова, Е. А. Алексеева. Композитные наноструктуры кремниевые нанонити / наночастицы золота для молекулярной сенсорики с использованием спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.....	75
Э. Ф. Хаметова, О. Р. Бакиева. Расчет интенсивности электронных переходов в результате возбуждения внутреннего К-уровня кислорода электронным ударом.....	78
Д. А. Ханнанов, Я. А. Балицкий, В. Г. Петров. Некоторые экологические особенности использования калийных удобрений.....	80

Н. А. Курило, Д. Н. Нестеров, К. А. Барков, Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, А. Т. Козаков, А. В. Никольский. Фазовый состав пленок SIPOS по данным УМРЭС и РФЭС.....	84
Н. С. Ларионова, Р. М. Никонова. Влияние формы углерода на формирование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 при самораспространяющемся высокотемпературным синтезе.....	90
А. С. Леньшин, А. Н. Лукин, П. В. Середин, В. Е. Терновая, Э. П. Домашевская. Особенности формирования и функциональные характеристики многослойных систем на основе макропористого кремния.....	91
А. П. Леонтьев, И. В. Мальшева, И. А. Колмычек, Т. В. Мурзина, К. С. Напольский. Получение гиперболических метаматериалов на основе высокоупорядоченных массивов металлических наностержней....	93
Е. А. Листишенкова, С. С. Ольшанникова, М. Г. Холявка, В. Г. Артюхов. Разработка методики иммобилизации папаина на матрице кислоторастворимых хитозанов различной молекулярной массы.....	97
М. А. Максимова, С. М. Решетников, О. М. Канунникова, В. В. Аксёнова. Влияние деформационных воздействий на состав и структуру азотсодержащих соединений.....	102
Н. В. Мальхина, С. С. Ольшанникова, А. В. Сорокин, М. С. Лавлинская, М. Г. Холявка, В. Г. Артюхов. Разработка методики иммобилизации бромелина на матрице производных хитозанов.....	106
Д. Е. Максимова, Я. В. Евстратова, У. А. Цурикова. Изучение взаимодействия наночастиц пористого кремния с живыми клетками с использованием оптических методов КРС и люминесцентной микроскопии.....	111
К. Г. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Е. Фатеев, Д. Л. Булатов, А. С. Соломенникова. Формирование графена на полиимидной пленке.....	115
Р. М. Мосина, И. М. Кузьмин, А. И. Мосин, Г. А. Гордеев. Методы определения эффективных механических свойств композиционных материалов.....	118
М. Н. Никитина, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Сомов, Н. В. Ломова, И. С. Казанцева. Геометрические свойства координационных полиэдров 3d-металлов в изоморфных рядах гетерометаллических комплексов $Na_4[Cu_xCo_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot nH_2O$ и $Na_4[Cu_xZn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot nH_2O$ и в изодиморфном ряду $Na_4[Cu_xNi_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot nH_2O$ ($x=1...0$).....	122
Е. Л. Осипов, С. В. Рябцев. Мемристорные свойства пленок оксида олова, полученных методом реактивного магнетронного распыления.....	129
С. М. Панкова, М. Г. Холявка, В. Г. Артюхов. Исследование фоточувствительности коллагеназы, свободной и иммобилизованной на матрице хитозана методом ИК-спектроскопии	132

<i>О. В. Петрова, А. Е. Мингалева, К. А. Бакина.</i> Синхротронное излучение: степень поляризации	136
<i>Т. А. Писарева, А. М. Ризванова, С. М. Решетников.</i> Углеродсодержащие материалы, полученные методами карбонизации и парогазовой активации.....	141
<i>А. К. Пислярук, Е. В. Паринаова, Д. А. Коюда, В. Сиваков, С. Ю. Турищев.</i> Исследования поверхности и объемной части массивов кремниевых нанонитей синхротронным методом спектроскопии XANES.....	145
<i>Г. П. Потуданский, Я. А. Пешков.</i> AB INITIO моделирование К-края рентгеновского поглощения кремния в моносилциде железа.....	148
<i>А. Е. Путкова, Ю. А. Тетерина, М. В. Рыжков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров.</i> Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в диоксиде кюрия	151
<i>Ю. А. Редько, С. С. Ольшанникова, М. Г. Холявка, В. Г. Артюхов.</i> Микрочастицы хитозана как перспективный полимер для создания комплекса с папаином	154
<i>Д. О. Шаклеина, С. М. Решетников.</i> Влияние нитрилотриметиленфосфонатных комплексов на коррозионно-электрохимическое поведение стали	159
<i>Т. И. Шарипов, А. Kopyshv, S. Loebner, J. Jelken, M. Sokolowski, P. Arya, P. Z. Бахмизин, S. Santer.</i> Наблюдение структурирования молекул ДНК методом атомно-силовой микроскопии	163
<i>А. А. Соломенникова.</i> Кинетика окисления этанола и метанола на композиционных электродных материалах RuO ₂ – Pt, полученных короткоимпульсным лазерным излучением.....	167
<i>Н. М. Созонова, О. Р. Бакиева, И. К. Аверкиев.</i> Компьютерное моделирование формирования атомной структуры ближнего порядка при ионном облучении поверхности железа.....	171
<i>К. А. Широкова, В. Ф. Гильмутдинов, М. А. Тимиргазин.</i> применение ограниченной машины Больцмана для описания ближнего порядка.....	175
<i>Н. Е. Суксин, В. Г. Петров.</i> Исследование процессов утилизации отходов гальванического производства	179
<i>А. В. Титова, А. И. Карпов.</i> Математическое моделирование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	183

<i>С. С. Титова, Д. А. Коюда, У. А. Цурикова, Е. В. Паринаова, О. А. Чувенкова, Р. Г. Чумаков, А. М. Лебедев, Ю. С. Какулия, Л. А. Осминкина, С. Ю. Турищев.</i> Синхротронные исследования наночастиц пористого кремния при различных способах высушивания для интеграции с клетками	186
<i>А. И. Виткалов, С. В. Рябцев.</i> Мемристорные свойства пленок оксида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления	190
<i>Р. В. Волвенков, О. И. Дубровский.</i> Расчет К-спектров рентгеновского поглощения SiO ₂	193
<i>Т. А. Витвинова, В. Ф. Гильмутдинов, М. А. Тимиргазин.</i> Применение ограниченной машины Больцмана для описания дальнего порядка.....	196

Центр коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН: исследовательские и технологические возможности

Р. Г. Валеев¹

¹*УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск*

Последние годы уделяется большое внимание развитию возможностей центров коллективного пользования научным оборудованием и активному обновлению их дорогостоящей приборной базы. ЦКП «Поверхность и новые материалы» при УдмФИЦ УрО РАН, обладая высоким приборным и исследовательским потенциалом, также развивает экспериментальную базу и расширяет спектр оказываемых услуг, как для внутренних исследований, так и для выполнения заказов сторонних организаций. Наиболее востребованными являются исследования физико-химических свойств и структуры материалов, заказчиками которых являются промышленные предприятия и ВУЗы Удмуртской Республики, а также российские организации (МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ РАН, ФИЦ «Кристаллография и фотоника» и другие).

Данный доклад представляет наиболее интересные и значимые результаты, полученные с использованием оборудования ЦКП: исследование слоев оксида графена, структур типа М-Хене, оксидов 3d-металлов и другие. Представление указанных выше данных призвано увеличить интерес к приборной и исследовательской базе УдмФИЦ УрО РАН.

Работа выполнена при использовании приборной базы ЦКП УдмФИЦ УрО РАН «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН (поддержан Министерством науки и высшего образования РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки

по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы, (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0035)).

Исследование наноразмерных систем сложного состава методом XAFS на станции EXAFS спектроскопии в ЦКП «СЦСТИ»

В. В. Кривенцов^{1,2} kriven@mail.ru

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

²*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск*

Развитие источников синхротронного излучения (СИ) в последней трети XX века привело к значительному прогрессу в применении методов, использующих СИ, таких как рентгеновская спектроскопия поглощения XAFS (XANES/EXAFS) для исследования в различных областях науки: материаловедении, физики и химии твердого тела, химической технологии, геохимии, катализе, неорганической и элементоорганической химии и др. Метод XAFS (XANES/EXAFS) спектроскопии является мощным инструментом исследования состояния элементов и локальной структуры разнообразных систем в любых агрегатных состояниях: сплавов, дисперсных систем, растворов, ультраразбавленных систем, стекол и др. В наши дни разнообразные методические варианты метода XAFS реализованы и успешно развиваются в Центрах синхротронного излучения, как за рубежом, так и в России – КИСИ (Москва) и СЦТСИ (Новосибирск). Следует отметить, что метод XAFS спектроскопии наиболее эффективен при изучении наноразмерных систем «сложного» состава, с характерным размером менее 10 нм и низким содержанием по исследуемому элементу,

когда применение других структурных методов не информативно и заведомо проблематично.

В заявленном докладе, на примере многочисленных работ, выполненных на УНУ станция EXAFS спектроскопии Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦТСИ, Новосибирск), рассмотрены аппаратные и методические особенности, методики обработки экспериментальных данных и анализа полученной структурной информации. Для широкого круга разнотипных наноразмерных систем продемонстрированы возможности XAFS спектроскопии, как самостоятельного метода, так и в комплексе с другими физическими методами исследования – РФА СИ, ПЭМВР, РФЭС, СЭМ и др. Продемонстрированы перспективы использованного комплексного подхода для исследования различных функциональных наноматериалов: наноструктурированных систем для хранения актиноидов; наносплавов с улучшенными характеристиками (включая модифицированные наноразмерными оксидными добавками); модельных капсулированных упорядоченных наноструктур; биологических наноматериалов; низкопроцентных нанокompозитных катализаторов; тестовых геологических образцов сложного состава; тонких металлических и полупроводниковых пленок и др. В результате выполненных исследований получена новая достоверная информация об усредненной кристаллической структуре, элементном и фазовом составех, зарядовых состояниях, локальной структуре для исследованных систем.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 19-03-00530, 19-05-50046, 18-03-01251. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

Определение локальной структуры флюоритной фазы модифицированных оксидов циркония

*В. В. Кривенцов^{1,2}, Э. М. Мороз¹, И. С. Саенко³,
А. Л. Удовский³
kriven@mail.ru*

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск

*³Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва*

Известно, что ферритные стали, используемые для работы в высокотемпературных условиях под облучением для быстрых реакторов нового поколения упрочняют когерентными дисперсными оксидными частицами. Для создания когерентного соединения оксидных наночастиц с оцк решеткой матрицы целесообразно использовать кубический оксид циркония со структурой типа флюорита. В работе [1] показано, что диоксид циркония находится в химическом равновесии с оцк фазой Fe. Однако, согласно фазовой диаграмме, эта структура устойчива в интервале температур 2643-2953К, что значительно выше требуемого интервала температур, в котором должна работать ферритная сталь. Для стабилизации кубической фазы ZrO_2 при более низкой температуре необходимо легировать ее оксидом иттрия, что было выполнено ранее с получением оксида состава ZrO_2 18 мол.% Y_2O_3 [2]. Принимая во внимание, что каждые два атома иттрия позволяют создать одну кислородную вакансию в анионной подрешетке, тогда как один атом магния может создать одну кислородную вакансию в анионной подрешетке; таким образом 4,5 мол.% MgO создадут столько кислородных вакансий что и 9 мол.% Y_2O_3 . В целях сохранения количества структурных вакансий в анионной подрешетке (и частично снижения стоимости

путем уменьшения количества используемого оксида иттрия) в рамках выполнения проекта РФФИ было предложено заменить половину ионов иттрия (Y^{+3}) на ион магния меньшей валентности (Mg^{+2}) и синтезировать тройной оксид $ZrO_2-9\text{мол.}\% Y_2O_3-4,5\text{ мол.}\% MgO$. В данной работе с целью сравнительного исследования структурных особенностей оксидов, полученных методом соосаждения, были синтезированы образцы состава: 82% $ZrO_2+18\text{ мол.}\% Y_2O_3$ (Z18Y) и 86,5% $ZrO_2+9\text{ мол.}\% Y_2O_3 + 4,5\text{ мол.}\% MgO$ (ZYM). Термообработка была проведена при 1230°C в течение 10 суток. Тестирование химического состава синтезированных образцов было проведено методом масс-спектрометрии. Кроме того, были использованы следующие методы исследования: 1) РФА-рентгенографический метод для определения фазового анализа, параметров элементарных ячеек и размеров областей когерентного рассеяния; 2) метод рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS) для определения локальной структуры; 3) метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР). В таблице 1 представлены характеристики образцов.

Рентгенографирование образцов проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с использованием $CuK\alpha$ излучения. Особенностью дифрактограмм было наличие большого диффузионного фона и аномального уширения некоторых пиков. Для определения параметров элементарных ячеек и уточнения параметров структуры использовали вычислительные программы X'Pert HighScore Plus, Topaz. Уточнение структуры образцов полнопрофильным анализом (метод Ритвельда) проводилось после предварительного вычитания диффузного рассеяния на дифракционной картине.

Химический состав образцов и параметры элементарных ячеек их структуры

Образец	Хим. состав		Параметр ячейки, Å
	Предполагаемый по синтезу	По данным масс-спектрологии (Германия)	
Z18Y	82% $ZrO_2 + 18\% Y_2O_3$ $Zr_{0,695}Y_{0,305}O_{1,848}\square_{0,152}$	$Zr_{0,7122}Y_{0,2878}O_{1,8561}\square_{0,1439}$	5.159
ZYM	86,5% $ZrO_2 + 9\% Y_2O_3 + 4,5\% MgO$ $Zr_{0,7936}Y_{0,1651}Mg_{0,0413}O_{1,8762}\square_{0,1238}$	$Zr_{0,8075}Y_{0,1526}Mg_{0,0399}O_{1,8838}\square_{0,1162}$	5.134

При обработке полученных экспериментальных данных было предпринято несколько этапов уточнения. На первом этапе уточнялись занятости и температурные факторы атомов, при этом катионы и анионы находились во «флюоритных» позициях соответственно, на втором – была введена дополнительная кислородная позиция с начальными координатами (0.3, 0.3, 0.3), на 3 этапе катионы циркония и магния были переведены в общие позиции и их координаты уточнялись. На четвертом этапе уточнялись координаты атомов кислорода в общих позициях. Проведенные расчеты показали, что полученные во всех случаях высокие факторы несоответствия (около 10%), определяют невозможность уточнения структурных характеристик в рамках флюоритной структуры из-за влияния на эти характеристики реальной структуры материалов: наличие напряжений на границах зерен и неоднородности состава в отдельных зернах. Это было подтверждено данными ПЭМВР. Так на снимках были обнаружены разупорядоченные наночастицы на поверхности крупных частиц, вероятно, что данные частицы дают диффузный фон на рентгенограммах.

Функции радиального распределения атомов (кривые РРА) локального окружения относительно Zr (а, б) и Y (в, г) для исследованных образцов представлены на рис. 1. Функции радиального распределения атомов локального

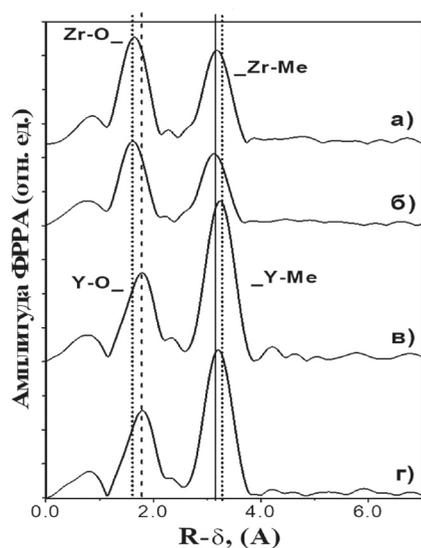


Рис. 1. Кривые ПРА – функции радиального распределения атомов локального окружения относительно Zr (а, б) и Y (в, г) для исследованных образцов: а) Z18Y, б) ZYM, в) Z18Y, г) ZYM.

окружения для обоих образцов имеют ряд характерных особенностей: 1) в них четко определяются первые координационные сферы (КС) типа Me-O и Me-Me, и практически не наблюдаются дальние КС, расположенные далее, чем ~ 0.45 нм, что указывает на искажения дальнего порядка в структурах; 2) локальное окружение атомов циркония (рис. 1. а,б) зависит от состава образцов. Так, амплитуды пиков, отнесенных к КС Zr-O и Zr-Me значительно (более чем на 25%) понижены для образца ZYM в сравнении с таковыми для образца Z18Y, что указывает на значительные искажения структуры в этом образце в связи с введением Mg. Наблюдаемые изменения расстояний Zr-O и Zr-Me (более чем на 0.05 \AA) большие, чем изменения, обусловленные отличиями параметров ячейки для сравниваемых образцов (см. таблицу 1); 3) локальное окружение иттрия стабильно при изменении состава образцов (рис. 1. в, г), что может свидетельствовать об образовании кластеров внутри зерен материалов, включающих только Y и O. По-видимому, наличие этих отдельных кластеров, состоящих только из ионов иттрия и кислорода, является причиной высоких фак-

торов недостоверности при уточнении структур методом полнопрофильного анализа в рамках пространственной группы, $Fm\bar{3}m$, характерной для флюоритной структуры.

Суммируя данные, полученные различными методами, можно сделать следующие выводы:

1. Диффузные пики у основания основных рефлексов в дифракционной картине образцов возникли, как следствие образования наночастиц с микроискажениями, расположенными на поверхности основной фазы, состоящей из крупных блоков.

2. Фиксируемые искажения локальной структуры возникли вследствие градиента химического состава, образования кластеров внутри зерен, а релаксация микроискажений происходила за счет формирования наночастиц на поверхности массивной фазы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.

Литература

1. Udovsky A. L., Fabrichnaya O., About chemical compatibility oxide dispersion particles with areas coherent dissipation / sub-grains of bcc-alloys of the Fe-(Cr, V, Mo, W) systems // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2016, V. 52. № 2. P.185-188
2. Popov V. V., Yastrebtsev A. A., Smirnov I. S., Monakhov I. S., Novoselova E. G., Tsarenko N. A., and Udovskii A. L., Stabilization of the fluorite phase in the ZrO_2 - Y_2O_3 system // Russian Metallurgy (Metally), 2017, № 9. P. 869–874
3. Moroz E. M., Zyuzin D. A., Kriventsov V. V., Udovsky A. L., Saenko I. S., Study of the structure of mixed Zr-Y-O and Zr-Y-Mg-O oxides by XRD and XAFS methods // Journal of Physics: Conference Series, 2020, V. 1431. P.012057

Применение XAFS спектроскопии для изучения микрообъектов

В. В. Кривенцов^{1,2}, Ф. А. Дарьин², Д. А. Сороколетов²,
Я. В. Ракишун², А. В. Дарьин³

¹Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

²Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск

³Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

В докладе продемонстрированы возможности XAFS (XANES/EXAFS) спектроскопии для изучения микрообъектов, на примере исследования микрочастиц Сихотэ-Алиньского железного метеорита. Спектры XAFS (XANES/EXAFS) для Ni-K, Fe-K, W-L₂ краев, с использованием μ - и стандартных методик, для микрочастиц метеорита и эталонных образцов сравнения были получены, как на экспериментальном модуле рентгеновской конфокальной микроскопии, расположенном в НИЦ «Курчатовский институт» (Москва), так и на РФА-, EXAFS- станциях Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ, Новосибирск). На рисунке 1 показаны нормированные спектры XANES (W-L₂ край) для исследованных образцов: а) микрочастицы метеорита, б) W – фольга, репер. Найдены отличия фазового состава и локальной структуры в разных микрочастицах изученных образцов метеорита.

Определены зарядовые состояния исследуемых элементов, межатомные расстояния и соответствующие координационные числа. Рассмотрены возможные варианты структурных моделей. Дополнительно методами СЭМ, ЭДА, РФА исследовались химический и фазовый составы, морфология образцов. Данные полученные различными методами хорошо согласуются между собой. Показаны перспективы предлагаемого подхода для исследования микрочастиц и микровключений сложного состава методами

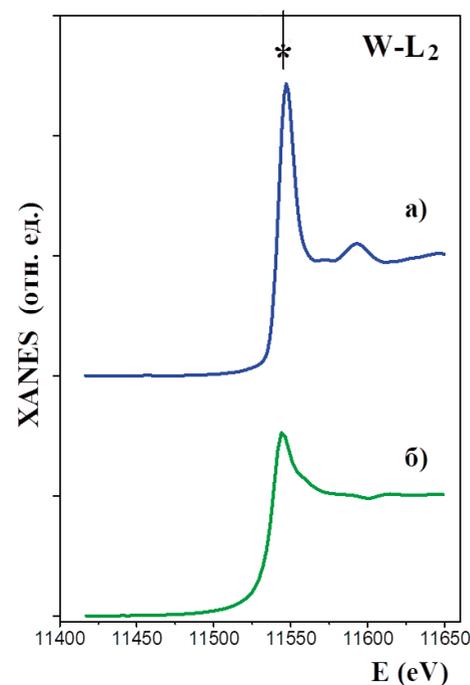


Рис. 1. Нормированные спектры XANES (W-L₂ край) для исследованных образцов: а) образец микрочастицы метеорита, б) W – фольга, репер.

XAFS (XANES/EXAFS), с использованием синхротронного излучения.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 19-03-00530, 19-05-50046, 18-03-01251. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

Квазидвумерные наноструктуры для процессов массопереноса в жидкой и газовой фазе

А. А. Елисейев¹, Д. И. Петухов¹, И. С. Садилов¹, А. С. Кан¹,
Е. А. Чернова¹, Ар. А. Елисейев¹, А. А. Поярко¹,
А. В. Лукашин¹, Р. Г. Валеев², А. Р. Chumakov³, О. Kopovalov³

¹Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова, г. Москва

²УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

³ESRF – The European Synchrotron, Grenoble, France

В работе рассмотрены новые мембранные материалы с ультратонкими (до 100 нм) селективными слоями, сформированные на основе наночастиц квазидвумерных соединений, обладающих гидрофильной (оксид графена, слоистые карбиды титана, дисульфид молибдена) и гидрофобной поверхностью (графен, наночастицы CdTe в оболочке олеиновой кислоты). Изучены механизмы транспорта в данных системах и показана возможность реализации процессов разделения компонентов по механизмам конфигурационной диффузии и капиллярной конденсации в межслоевом пространстве.

С использованием данных классов мембран установлена возможность эффективного газоразделения в парах H_2/CH_4 , NH_3/H_2 , H_2O/N_2 , C_4H_{10}/CH_4 и др. Показано, что мембраны на основе наночастиц оксида графена с гидрофильной поверхностью позволяют осуществлять селективный транспорт паров воды, а мембраны на основе CdTe, поверхность которого модифицирована олеиновой кислотой демонстрируют высокую проницаемость по отношению к тяжелым углеводородам (пропан, бутан). Изучены процессы изменения межслоевого пространства при адсорбции и капиллярной конденсации газов в мембранах на основе оксида графена и CdTe в оболочке

олеиновой кислоты. Представлены результаты *in operando* исследования структуры мембран на основе оксида графена при выделении паров воды из газовых смесей различной влажности. Показано, что ключевую роль в процессах выделения конденсируемых компонентов играет межслоевое расстояние между наночастицами и плотность поверхностных групп, которые определяют высоту энергетического барьера прыжковой диффузии. Для оксида графена, управление и оптимизация данных параметров позволяет достичь селективности по паре H_2O/N_2 более $1.6 \cdot 10^4$, что определяет перспективы использования данных мембран в технологии. С использованием контролируемого изменения межслоевого расстояния с помощью температурно-контролируемой адсорбции или конфигурации молекул-спейсеров в квазидвумерных слоистых соединениях продемонстрирована возможность создания мембран, переключаемых внешним воздействием.

Работа по исследованию мембран на основе оксида графена выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-29-19105. Д. И. Петухов благодарит грант Президента РФ №МК-128.2019.3 (Договор № No 075-15-2019-194 от 23 мая 2019 г.) за финансовую поддержку работ по исследованию мембран на основе CdTe.

Изменение коррозионных свойств сплавов CuNi и CuMn в результате воздействия ионами азота и кислорода

*И. К. Аверкиев¹, О. Р. Бакиева¹, А. А. Колотов¹,
А. Ф. Касимова²*

averkiev1997@mail.ru, ftiran@mail.ru

¹УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск,

²Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург

Проведена серия экспериментов по облучению поверхности сплавов Cu-Ni, Cu-Mn ионами азота и кислорода в импульсно-периодическом режиме. Облучение проведено в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов 1 мс и частотой следования 100 Гц, плотностью тока в импульсе 100 мкА/см², флюенс 10¹⁷ ион/см², энергия ионов азота составляла 30 кэВ, кислорода – 20 кэВ. Проведенные испытания показали, что ионное воздействие может существенно влиять на электрохимическое поведение исследуемых поверхностей.

Электрохимические исследования проводились методом снятия анодных потенциодинамических кривых в нейтральной и щелочной средах. Методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование изменений состава поверхности ионно-модифицированных сплавов до и после электрохимических испытаний.

Проведен сравнительный анализ влияния ионов азота и кислорода на химический состав и электрохимические свойства сплавов Cu-Ni, Cu-Mn. По результатам исследования можно предположить, что изменение электрохимического поведения сплавов Cu-Ni, Cu-Mn обусловлено не только с образованием новых химических соединений, но и сегрегацией на поверхность металлов более электроотрицательных, чем медь.

Работа выполнена по плану НИР с частичной финансовой поддержкой проекта Президиума РАН № 18-10-2-25. Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН

Вязкость и затвердевание расплавов Al-Cu

*С. Г. Меньшикова^{1,2}, В. Ю. Афкаликова², И. Г. Бродова³,
И. Г. Ширинкина³
svetlmensh@udman.ru*

¹ФГБУН УдмФИЦ УрО РАН, г.Ижевск,

²ФГБОУ ВО УдГУ, г. Ижевск,

³ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург

Сплавы Al-Cu находят применение в различных областях промышленности. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований, особенности сплавов данной системы до сих пор являются предметом научных дискуссий, особенно это касается жидкой фазы и процессов затвердевания. Структурное состояние расплава совместно с высокоскоростным охлаждением оказывают влияние на морфологию формирующихся структур при затвердевании.

В настоящей работе методом крутильных колебаний исследованы температурные (политермы) и временные зависимости вязкости расплавов Al-Cu в области, богатой алюминием, в интервале от ликвидуса до 1474 К. Методами дюраметрии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы структура и микротвердость сплавов, полученных при охлаждении расплавов со скоростями от 10² К/мин до 10⁴ К/с (слитки), 10⁶ К/с (ленты).

На температурных зависимостях вязкости расплавов с содержанием меди до 28 ат.% вблизи 1100 К обнаруже-

но отклонение от аррениусовской зависимости. При этом политермы, полученные в режиме нагрева и охлаждения, совпадают. Для расплавов $Al_{70}Cu_{30}$, $Al_{65}Cu_{35}$ обнаружено несовпадение политерм, полученных в режиме нагрева и охлаждения. Вблизи ликвидуса (~ 950 К) этих двух составов мы обнаружили длительные релаксационные процессы (~ 100 мин.). Учитывая, что вязкость является структурно-чувствительным свойством, полагаем, что особенности, наблюдаемые на политермах вязкости всех исследованных расплавов Al-Cu, обусловлены структурными превращениями в них.

С учетом результатов викозиметрического эксперимента исследовано влияние температуры расплавов (от 973 до 1473 К) на структуру и микротвердость сплавов Al-Cu. При скоростях охлаждения от 100 град/мин до 100 град/с (слитки), независимо от температуры перегрева расплава, состав доэвтектических сплавов соответствует равновесной диаграмме состояний. Увеличение концентрации меди в сплаве и скорости охлаждения приводит к повышению микротвердости основы сплавов, уменьшению дендритных параметров α -фазы и изменению объемной доли эвтектики. В условиях более высокой скорости охлаждения ($\sim 10^6$ К/с) в сплавах (ленты) основной структурной составляющей является α Al-твердый раствор, эвтектика (α Al+ Al_2 Cu) располагается по границам зерен α -фазы. Кристаллизация осуществляется по метастабильной диаграмме, расширяющей область Al твердых растворов. При температуре закалки 1023 К зерна α -фазы имеют дендритное строение. Повышение температуры до 1473 К, с последующей остановкой на 1023 К, подавляет дендритную кристаллизацию, и приводит к формированию субмикрокристаллической зеренной структуры. Изменения морфологии, размера и количества структурных составляющих в образцах, охлажденных со скоростью $\sim 10^6$ град/с, полученных при разных темпера-

турных обработках расплава, коррелируют со значениями микротвердости сплавов. Независимо от скорости охлаждения все образцы сплавов Al-Cu кристаллические, образованы фазами α Al и Al_2 Cu. В зависимости от температуры, состава, скорости охлаждения изменяются параметры решетки обеих фаз. С увеличением концентрации меди, независимо от температуры расплава, образуется более пересыщенный твердый раствор Al(Cu). В сплаве $Al_{70}Cu_{30}$ при увеличении скорости охлаждения от 2 до 10^4 К/с кроме α Al-твердого раствора и эвтектики (α Al+ Al_2 Cu), происходит формирование третьей, неравновесной фазы, предположительно, AlCu. При скорости охлаждения $\sim 10^6$ град/с в сплавах $Al_{70}Cu_{30}$ основной структурной составляющей являются алюминиды Al_2 Cu. В этом случае при всех режимах кристаллизации формируется зеренная дендритная структура с внешней огранкой в виде кубоидов, состоящих из более мелких субзерен. Перегрев расплава выше температуры ~ 1043 К влияет на механические характеристики сплавов. Во всех образцах-лентах $Al_{70}Cu_{30}$, кроме закаленной от температуры 1473 К, присутствуют трещины.

Т. о. обнаруженные особенности жидкой фазы исследованных сплавов влияют на структуру и микротвердость сплавов, полученных в зависимости от температуры и скорости охлаждения расплава. Полагаем, что кинетика структурообразования при фазовом переходе из жидкого в твердое состояние определяется концентрационной неоднородностью расплава, которая регулируется температурными условиями эксперимента.

Меньшикова С. Г. благодарит д.ф.-м.н. Ладьянова В. И., Корепанова А. Ю. за помощь в выполнении данного исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-02-00643а), в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ ААА-А-17-117022250039-4).

Исследование возможности образования нанокристаллов при ИФО отжиге пленок α -SiO_x с нанокластерами кремния

К. А. Барков, Д. Л. Голощапов, И. Е. Занин
barkov@phys.vsu.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Аморфные пленки SiO_x с нанокластерами кремния (nc-Si) представляют собой новый интересный материал для оптоэлектроники из-за возможности эффективного управления их оптическими свойствами, как на стадии формирования, так и с помощью технологических обработок [1,2]. Наличие избыточного кремния в таких пленках приводит при высокотемпературных отжигах к появлению нанокристаллов [3], что сказывается на фотолюминесценции пленок SiO_x. С другой стороны, наличие в пленке α -SiO_x+nc-Si избыточного кремния будет приводить к неконтролируемому увеличению размеров нанокристаллов, в результате их коалесценции, и, как следствие, к гашению фотолюминесценции. Поэтому в данной работе с целью формирования нанокристаллов кремния (nc-Si) малых размеров предлагается провести кратковременный импульсный фотонный отжиг (ИФО) пленок α -SiO_x с нанокластерами кремния.

В рамках данной работы были исследованы образцы пленок α -SiO_x:H+nc-Si (толщиной 400 нм) трех составов с содержанием нанокластеров кремния около 15%, 50% и 53%. Образцы были получены с помощью модулированной плазмы dc-магнетрона в ФТИ РАН им. А. Ф. Иоффе [4] и отожжены методом ИФО в вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па. Исследование возможности образования нанокристаллов кремния проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре PANalytical Empyrean V. V. с монохроматизированным Cu K_{α1} излучением, в ЦКПНО ВГУ и мето-

дом спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре Raman Microscope RamMics M532 EnSpectr с использованием лазера с длиной волны 532 нм.

Рентгенодифрактометрические исследования пленок SiO_x с различным содержанием кремния показали, что при ИФО отжиге образуются массивы нанокристаллов кремния существенно разного среднего размера. Т. е. формируются кристаллиты со средним размером >100 нм, и в то же время образуется заметное количество кристаллитов с размером ~ 10 нм. В то же время спектроскопия КРС обнаруживает наличие в пленках SiO_x с исходным содержанием нанокластеров кремния 50 и 53 мол.% после ИФО нанокристаллы существенно меньших размеров от ~ 1 нм до 3-4 нм [5-7]. Более того по данным спектроскопии КРС ИФО, так же, как и термический отжиг при 1000°C [3], не приводит к полному упорядочению структурной сетки атомов кремния, и у части атомов, видимо находящихся в кластерах малых размеров ~ 1 нм, сохраняются отклонения от межатомных расстояний и углов связи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90234 и гранта FZGU-2020-0036 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания.

Литература

1. Ундалов Ю. К., Теруков Е. И. Физика и техника полупроводников. Т.49. 2015. С. 887.
2. Хенкин М. В., Амасев Д. В. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. Вып. 4. 2015. С. 60.
3. Власенко Н. А., Сопинский Н. В. и др. Физика и техника полупроводников. Т. 46. 2011. С. 338.
4. Терехов В. А., Теруков Е. И. и др. Физика и техника полупроводников. Т. 50. 2016. С. 212.
5. Iqbal Z., Veprek S., Webb A. P. and Capezzuto P. Solid State Communications. V. 37. 1981. P. 993.

6. Campbell I. H. and Fauchet P. M. Solid State Communications. 1986, V. 58, P. 739.

7. Li Z., Li W., Jiang Y., Cai H. et. al. Journal of Raman Spectroscopy. V. 42. 2011. P. 415.

Электроимпульсное спекание материалов

О. Б. Барышев¹, О. Ю. Гончаров², В. А. Волков²,
И. А. Елькин², К. С. Столбов²

elecond.43@elcudm.ru, nir@udman.ru

¹АО «Элеконд», г.Сарапул,

²ФГБУН УдмФИЦ УРО РАН, г. Ижевск

Использованный в работе новый метод поточечного, послойного электроимпульсного спекания порошков SPECS (spot pulsed electric current sintering) позволяет получать пористые тела без введения связки. Кроме того, возможно получение изделий заданной формы (в том числе создание каналов) с низкой плотностью при сохранении развитой поверхности частиц. Метод позволяет гибко изменять режимы спекания, конфигурацию и плотность получаемых тел и может рассматриваться как перспективный для получения пористых металлических тел различного назначения [1]. В работе для получения пористых тел также использовался метод объемного электроимпульсного спекания PECS (pulsed electric current sintering). При спекании в пористые тела возможно внедрение проволоочного электрода.

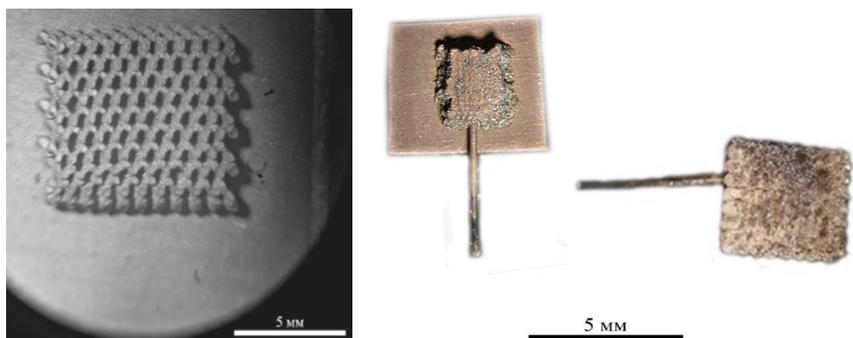
В качестве источников энергии использовались конденсаторный и трансформаторный импульсные сварочные аппараты, отличающиеся продолжительностью электрического импульса, рабочим напряжением и силой тока. Эксперименты показали, что для поточечного спекания лучше подходит трансформаторный источник электрической

энергии. При использовании конденсаторного источника в методе поточечного спекания возможен пробой газовых включений и электровзрыв порошка. Конденсаторный источник электрического тока применялся главным образом для объёмного спекания порошков.

Электронно-микроскопические изображения и фотографии пористых тел полученные методом SPECS из осколочных порошков приведены на рисунке 1. Изображения пористых тел полученных методом PECS из агломерированных порошков – на рисунке 2.

Спеченные пористые тела также были исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), растровой электронной микроскопии.

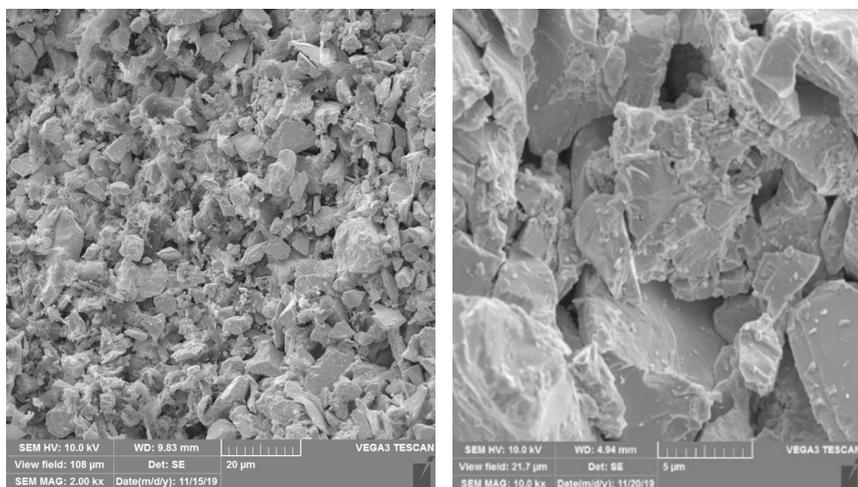
Были проанализированы характеристики пористых после выращивания аморфной оксидной пленки на поверхности пористого тела электрохимическим окислением (предварительно проведена термообработка образцов для оплавления граней частиц). Измеряли электрическую ёмкость и ток утечки и напряжение пробоя диэлектрика в растворе электролита. Данные для образцов полученных из осколочного порошка методом SPECS и образцов полученных из агломерированного порошка методом PECS в сравнении с образцом изготовленным по технологии пресования со связкой с последующим спеканием приведены в таблице. Удельная емкость характеризует удельную площадь поверхности, ток утечки и напряжение пробоя – чистоту материала образца.



а

б

в



д

е

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (а, д, е) и фотографии (б, в) образцов полученные поточечным электроимпульсным спеканием осколочного порошка. а-в – внешний вид тел, д, е – изломы.

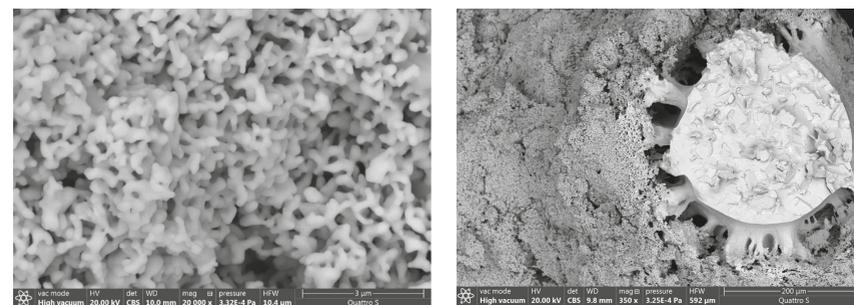


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение излома образца, полученного объемным электроимпульсным спеканием агломерированного порошка (справа пористое тело с внедренным проволочным электродом).

Таблица 1.

Образец	С/У, мкФ/ мм ³	Ут/У, мкА/ мм ³	U пробоя, В	Образец	С/У, мкФ/ мм ³	Ут/У, мкА/ мм ³	U пробоя, В
SPECS 1	0,4	0,08		PECS 1	80	0,06	
SPECS 2	0,46	0,03	424	PECS 2	81	0,09	
SPECS 3	0,26	0,05	368	PECS 3	104	0,14	106
Метод прессования со связкой	0,11	0,1	300	Метод прессования со связкой	39	0,1	116

Полученные образцы показывают возможность использования данного метода, для получения пористых тел с элементами компактного металла, в том числе для тугоплавких металлов.

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

8. Елькин И. А., Волков В. А., Столбов К. С., Колодкин Д. А., Чулкина А. А., Бельтюков А. Н. Особенности консолидации металлических порошков в результате послойного электроимпульсного спекания // Письма о материалах, 2018. Т. 8. № 3. С. 335-340.

Применение метода фотоэмиссионной электронной микроскопии для исследования бактериальной клеточной культуры *escherichia coli*

Е. А. Беликов¹, Н. В. Праслова¹, Е. В. Паринова¹,
Д. А. Коюда¹, А. К. Пислярук¹, О. А. Чувенкова¹,
А. А. Бережной¹, Е. В. Преображенская²,
Ю. В. Валиахмедова¹, Т. В. Куликова¹, С. С. Антипов^{1,3},
В. Сиваков⁴, С. Ю. Турищев¹

bp4nth3r@mail.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж,

²Институт биофизики клетки РАН, г. Пущино,

³Московский государственный университет технологий
и управления, г. Москва,

⁴Лейбниц институт фотонных технологий, Йена, Германия

Исследование и применение гибридных нанообъектов является одним из перспективных направлений в науке и технологиях. Ключом к разработке и созданию недорогих и энерго-эффективных устройств может стать использование гибридных наноструктур. Легко воспроизводимые в лабораторных условиях бактериальные культуры *Escherichia coli* являются наглядным примером структур такого типа. В процессе синтеза данных бактериальных культур можно получать уникальный нанообъект, также являющийся гибридным – бактериоферритин Dps, состоящий из органической оболочки и минерализованного ядра. Неорганическое ядро, содержащее ионы Fe³⁺ представляет широкий научный и практический интерес. Как источник гибридных молекулярных материалов, в том числе содержащих наночастицы задаваемых свойств, клеточная культура *E.coli* представляет большой интерес. Именно поэтому изучение исходной бактерии *E.coli*, ее физико-химического состояния и морфологии является крайне востребованным, вклю-

чая исследования поверхности (мембраны) при интеграции с неорганическими наночастицами. Удобными инструментами являются сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy – SEM), которая может быть успешно использована для изучения морфологии объектов биологического происхождения. В то же время для получения данных о физико-химическом состоянии поверхности, могут быть использованы рентгеноэлектронные методы, например спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) или фотоэлектронная спектроскопия (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy), которые обладают высокой чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта. Фотоэмиссионная электронная микроскопия (PhotoEmission Electron Microscopy – PEEM) является сочетанием двух таких подходов, позволяющих получать «точечную» информацию не только об атомном и электронном строении, а также и о морфологии малых объектов, в том числе клеток, что крайне актуально. Важным критерием для исследований биологических объектов методом PEEM является их устойчивость к особым специфическим условиям выполняемых экспериментов: сверхвысокий вакуум, радиационное поражение и высокие напряжения.

В данной работе представлены результаты PEEM исследований клеток *E.coli* K12 MG1665 в сочетании с контролем свойств методами SEM и XPS. При этом SEM исследования проводились до и после измерений XPS и PEEM. Исходные пробы осаждались на чистые подложки кремния и хранились в лабораторных условиях. Измерения XPS проводились при Al K α возбуждении (1486.61 eV), в ходе контрольных измерений SEM использовалось ускоряющее напряжение от 2,5 до 20 кВ. Получение изображений методом PEEM производилось при излучении ртутной лампы ~5 эВ.

Данные, полученные при SEM исследованиях исходных клеток *E.coli* показали четко детектируемое распределение клеток по всей подложке и позволили получить изображения поверхности отдельных клеток с высоким разрешением. При проведении контрольные измерений XPS не выявлено каких-либо загрязнений поверхности, а также показано присутствие всех компонентов, свойственных осажденной клеточной культуре, и остаточным следам буферного раствора. Данные РЕЕМ продемонстрировали возможность эффективного получения изображений биообъектов: массива клеток *E.coli*. Полученные РЕЕМ изображения отдельных клеток хорошо соотносятся с данными, полученными при применении метода SEM. Исследования SEM, проведенные после XPS и РЕЕМ экспериментов, продемонстрировали лишь частичную деградацию мембраны бактерии. Полученные результаты показывают дальнейшую перспективу проведения эффективных синхротронных исследований для химически-селективного микроскопического анализа поверхности массива клеток, например *E.coli*, вплоть до возможности спектроскопии отдельной бактерии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-20180).

Влияние матрицы хитозана на термостабильность коллагеназы при адсорбционной иммобилизации

Т. Н. Беляева, В. А. Королева, М. Г. Холявка, В. Г. Артюхов

t.shelomentseva@yandex.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Протеолитические ферменты имеют широкое применение в медицине, ветеринарии, косметологии и во многих областях промышленности. Коллагеназа – высокоспецифическая протеаза, расщепляющая коллаген и выполняющая ряд важных биологических функций. Одним из перспективных направлений ее применения является терапия ожогов и гнойных ран [1, 2].

Фермент, иммобилизованный на нерастворимом носителе, имеет ряд преимуществ в сравнении с нативной формой. Гетерогенный биокатализатор обладает большей стабильностью и расширенным оптимумом физико-химических параметров реакционной среды [3].

Перспективным для иммобилизации протеаз носителем является хитозан – нетоксичный, биосовместимый и биодеградируемый полимер, который обладает антибактериальной, фунгицидной и противовирусной активностью. Благодаря особенностям химического строения он применим для различных типов иммобилизации ферментов [4, 5].

Нами были исследованы закономерности процесса термической инактивации коллагеназы, свободной и иммобилизованной на матрицах кислоторастворимых среднемолекулярного ($M_r = 200$ кДа, степень деацетилирования – 82 %) и высокомолекулярного ($M_r = 350$ кДа, СД = 94.85 %) хитозанов.

В первой серии экспериментов мы изучали процесс термической инактивации коллагеназы при температурах 50,

60, 70, 80 и 90°C. Для этого раствор белка инкубировали в интервале времени 10-60 мин с последующим определением каталитической активности.

Растворимая коллагеназа существенно инактивируется под действием 50, 60, 70 и 80°C сразу после 10 минут инкубации. После 60 минут нагревания фермент активен не более чем на 56 % от первоначальной каталитической способности. Нативный биокатализатор снижает свою каталитическую способность на 84 % под действием 80°C после 10 минут инкубации, после 60 минут нагревания фермент полностью инактивирован. Энзим теряет свою активность более чем на 90 % в условиях 90°C.

В следующей серии экспериментов мы изучили процесс термической инактивации коллагеназы, иммобилизованной на среднемoleкулярном и высокомолекулярном хитозанах при температурах 50, 60, 70, 80 и 90°C.

После инкубации при 50°C активность коллагеназы, сорбированной на среднемoleкулярном и высокомолекулярном хитозанах, составила 49 % и 69 % соответственно. При 60 и 70°C каталитическая способность фермента, иммобилизованного на двух видах кислоторастворимого хитозана, сохраняется на уровне около 50 %. Энзим, адсорбированный на матрице среднемoleкулярного и высокомолекулярного хитозанов, практически полностью инактивирован в условиях 80 и 90°C.

Иммобилизация коллагеназы на кислоторастворимых хитозанах не приводит к повышению термостабильности биокатализатора при 80 и 90°C.

Литература

9. Апалев П. В., Азаев М. Ш., Лебедев Л. Р. Сравнение способов иммобилизации протеолитического комплекса *Bacillus subtilis* на хитозане. Международный научно-исследовательский журнал. Т. 67. Вып. 1. 2018. С. 166-169.

10. Холявка М. Г., Панкова С. М., Вышкворкина Ю. М. [и др.] Иссле-

дование процессов УФ-модификации свободной и иммобилизованной на матрице хитозана коллагеназы. Радиационная биология. Радиоэкология. Т. 59. Вып. 1. 2019. С. 63-67.

11. Королева В. А., Сакибаев Ф. А., Шеломенцева Т. Н. [и др.] Изучение закономерностей термической инактивации свободного и иммобилизованного на матрице хитозана трипсина. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. Вып. 3. 2018. С. 58-63.

12. Королева В. А., Холявка М. Г., Сазыкина С. М., Ольшанникова С. С., Артюхов В. Г. Исследование сорбционной емкости кислоторастворимых хитозанов по отношению к бычьему сывороточному альбумину. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 4. С. 85-89.

13. Варламов В. П., Ильина А. В., Шагдарова Б. Ц. [и др.] Хитин / хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты. Успехи биологической химии. Т. 60. 2020. С. 317-368.

Атомное и электронное строение эпитаксиальных нанослоев олова на кремнии по данным синхротронных исследований

Н. И. Бойков¹, С. Ю. Турищев¹, А. А. Тонких², Н. Д. Захаров²,
А. В. Анисимов¹, О. А. Чувенкова¹, Ю. А. Юраков¹,
Е. В. Парина¹, Д. А. Коюда¹, Б. В. Сеньковский³

boykov-hfmm@bk.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle

³Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург

Благодаря своим уникальным электрическим и физическим характеристикам олово и его оксиды широко применяются для создания устройств микро- и оптоэлектроники. Создание слоистых наноструктур на основе олова и кремния является перспективным в области термоэлектрики для понижения их теплопроводности. Нанослои олова и его оксидов также перспективны для сенсорных устройств повышенных эксплуатационных характеристик, иных возможных применений.

Исследованные образцы были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si (100). Подготовленные подложки транспортировались в сверхвысоковакуумную камеру, где на сформированные буферные слои Si толщиной 50 нм, из эффузионной ячейки осаждались атомы олова (~5 монослоев).

Исследования атомного и электронного строения были проведены методами спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) и фотоэлектронной спектроскопии (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy), чувствительных к локальному окружению атомов заданного сорта, составу, структуре и физико-химическому

состоянию поверхностных слоев с использованием синхротронного излучения на Российско-Германском канале синхротрона BESSY-II Гельмгольц Центра Берлин. Исследовались исходные образцы (Sn/Si) и отожженные in-situ в сверхвысоком вакууме аналитической камеры при 800⁰С в течение 10 мин.

Анализ результатов XANES Si L_{2,3} краев образца с выращенными 5 монослоями олова на кремнии (Sn/Si) показал выраженную тонкую структуру присущую монокристаллическому кремнию, но слабо выраженную оксидную структуру, что позволяет говорить о частичном предотвращении окисления эпитаксиального буфера нанослоем олова. Отжиг образца приводит к перераспределению особенностей плотности состояний зоны проводимости кремния к особенностям свойственным эталонному диоксиду кремния. Это говорит о доокислении поверхности буферного слоя кремния, что может быть обусловлено переносом атомов кислорода от монослоев олова находящихся на поверхности вглубь к кремнию.

Анализ результатов XANES Sn M_{4,5} краев показал, что на поверхности образца (Sn/Si) наблюдается спектральная особенность связанная с недостатком кислорода в диоксиде олова, которая также соответствует тонкой структуре поглощения монооксида олова, а также тонкая структура отличная от тетрагонального диоксида олова и согласно теоретическим расчетам соответствующая орторомбическому диоксиду олова. После отжига в сверхвысоком вакууме при 800 °С в течение 10 минут наблюдается перестройка тонкой структуры спектра на характерную для металлического олова. Это подтверждает сделанное выше предположение о восстановлении олова при отжиге в сверхвысоком вакууме и переносе кислорода к кремнию.

Анализ XANES O K-краев показал, что в образце Sn/Si присутствуют как оксиды олова, так и кремния, а после отжига – только оксид кремния.

XPS исследование в целом подтверждает данные XANES о недоокисленном состоянии кремния в образце с нанесенным 5 монослоями олова на поверхность кремния (Sn/Si) и его доокисления после отжига, а также трансформации диоксида олова в исходном образце к металлическому олову после отжига.

Анализ структуры, содержащей пять эпитаксиальных монослоев олова на кремнии, методами XANES и XPS показывает, что рост нанослоя олова не приводит к заметному межатомному взаимодействию на гетерогранице нанослой Sn – эпитаксиальный буфер с-Si. Однако высокотемпературный сверхвысоковакуумный отжиг ведет за собой фазовую перестройку поверхностных слоев такой структуры, что сопровождается перераспределением атомов кислорода от атомов олова вглубь структуры к кремнию.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0036

Роль рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в получении материалов на основе порошков и пленок $Ti_{1-x}V_xO_2$

*О. В. Бойцова^{1,2}, А. М. Макаревич², А. В. Иванов^{1,2},
О. Н. Макаревич², А. Н. Бельтюков³*

boytsova@gmail.com

¹*ИОНХ РАН, г. Москва,*

²*МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва,*

³*УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск*

Диоксид ванадия (VO_2) обладает рядом интересных особенностей. При температуре $68^\circ C$ происходит фазовое превращение первого рода с переходом из моноклинной структуры с диэлектрической проводимостью в тетрагональную с металлической проводимостью. По сравнению с другими материалами, обладающими ДМ переходом, диоксид ванадия вызывает особый интерес. Его температура перехода находится вблизи комнатной, сопровождается изменением сопротивления до 10^5 раз (для монокристаллических образцов) и происходит практически мгновенно (<1 пс). Электронному переходу в VO_2 сопутствует изменение оптической прозрачности в инфракрасном (ИК) и терагерцевом (ТГц) диапазонах излучения [1-2]. Набор этих уникальных качеств делает диоксид ванадия перспективным ключевым компонентом ряда миниатюрных устройств – СВЧ переключателей, аттенюаторов и фазовращателей, ограничителей и модуляторов ТГц излучения, оптических и термических сенсоров, устройств памяти и др. Изготовление высококачественных тонких пленок VO_2 имеет решающее значение для их практического использования. На их свойства влияет множество факторов: микроструктура пленки, локализованные деформации на интерфейсе пленка-подложка, стехиометрия по кислороду – все они влияют

на вид петли гистерезиса при переходе диэлектрик-металл. Процесс изготовления высококачественных, бездефектных, тонкопленочных образцов VO_2 является сложным и в настоящее время еще не отработанным. Метод пирогидролитического разложения комплексных соединений ванадия IV в реакторе химического газофазного осаждения показал себя как метод с высокой воспроизводимостью получаемых образцов. Однако в ходе осаждения поверхность зерен пленки окисляется до состояния ванадия +5. Такие методы, как Рамановская спектроскопия и рентгенофазовый анализ не позволяют достоверно обнаружить окисленные фазы, тем более не дают понимания об их количестве, в то время как петли зависимости сопротивления от температуры явно указывают на их присутствие (переход менее 1 порядка и размыт по температуре от 30 до 70 градусов). Точное определение состава в зависимости от условий получения пленок диоксида ванадия позволит расширить представление о процессах, протекающих в реакторах химического газофазного осаждения. Введение TiO_2 в порошки и пленки диоксида ванадия способствует стабилизации рутильной модификации диоксида ванадия в случае пленок и анатазной для порошков, кроме того, наблюдается изменение количества окисленных фаз при измерении петель гистерезиса сопротивления.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является чистым методом определения химического состояния поверхности и приповерхностных слоев, собирая аналитический сигнал с глубин до 3-8 монослоев, что в совокупности с ионным профилированием обеспечивает получение профилей распределения химического состава по глубине структур с разрешением 1-5 нм. Это дает возможность эффективно использовать метод РФЭС для решения многих аналитических задач в области диагностики химического состава твердотельных наносистем без разрушения объек-

та. Основное внимание в работе уделено анализу влияния условий осаждения пленок и получения порошковых материалов на фазовый состав получаемых образцов, определяющий их потенциальные электрофизические и оптические характеристики.

Исследование поддержано РФФ (грант № 18-73-10212). Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН

Литература

14. Makarevich A. M., Sobol A. G., Sadykov I. I., Sharovarov D. I., Amelichev V. A., Tymbarenko D. M., Boytsova O. V., Kaul A. R. Delicate tuning of epitaxial VO_2 films for ultra-sharp electrical and intense IR optical switching properties, *J. Alloys Comp.* 2021. 853, 5, 157214, DOI 10.1016/j.jallcom.2020.157214.
15. Ivanov A. V., Makarevich O. N., Boytsova O. V. et al., Citrate-assisted hydrothermal synthesis of vanadium dioxide textured films with metal-insulator transition and infrared thermochromic properties, *Ceramics International.* 2020. 46, 19919–19927, DOI 10.1016/j.ceramint.2020.05.058.

Межатомные взаимодействия в МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ и их влияние на магнитные свойства сложных гетерофазных структур

Н. С. Буйлов¹, Э. П. Домашевская¹, А. И. Чукавин²,
А. А. Гуда³, Е. А. Ганьшина⁴

nik-bujlov@yandex.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

³Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

⁴Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Многослойные наноструктуры (МНС) [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ были получены методом ионно-лучевого распыления на вращающуюся ситалловую подложку двух мишеней, одна из которых была составлена из сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ со вставками графита или кварца SiO₂, а вторая мишень, из которой напылялись прослойки, представляла собой пластину кварца или углерода.

XPS исследования МНС проводились на спектрометре SPECS (Ижевск). Номинальные толщины бислоев в МНС составляют 6 нм и 8 нм соответственно. Были получены обзорные спектры и спектры остовных состояний В 1s, С 1s, О 1s, Si 2s, Со 2р, Fe 2р, по которым производилась оценка образования химических связей между элементами сложной композитной многослойной системы в зависимости от их расположения в композитном слое или в прослойке.

Экспериментальные XAS спектры в области К-краев Fe и Со от МНС двух типов были получены на канале станции «Структурное материаловедение» центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Нами была исследована тонкая структура спектров XANES (X-ray

absorption near edges structure) вблизи края поглощения (до 100 эВ) и протяженная тонкая структуры рентгеновского поглощения EXAFS (extended x-ray absorption fine structure), которая простирается на несколько сотен электроновольт (>500 эВ) за главными К-краями поглощения Со и Fe.

Спектральные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра были получены в МГУ имени М. В. Ломоносова на кафедре магнетизма. Измерения проводились при помощи автоматизированного МО-спектрометра в диапазоне энергий квантов падающего света E от 0,5 до 4 эВ.

На рисунке 1 представлены спектры C1s, в которых за репер были взяты линии связей С-С естественных углеводородных загрязнений, приведенные к положению 285,0 eV. После удаления поверхностных углеводородных загрязнений в МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ обнаруживаются линии с максимумами E_B=283,2 eV, соответствующими карбидам металлов и карбидам кремния (Me-C, Si-C), энергия связи С-В на спектрах C1s также приходится на область главного максимума (E_{C-B}=283,3 eV [1, 2]).

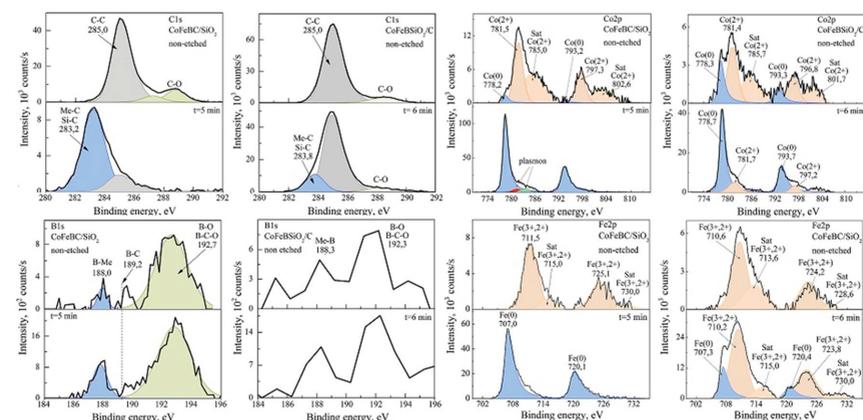


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры XPS C1s, B1s, Co2p_{1/2,3/2}, Fe2p_{1/2,3/2} в двух МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆

Результаты разложения спектров XPS элементов металлических кластеров CoFeB, а именно спин-дублетов $Co2p_{1/2,3/2}$, $Fe2p_{1/2,3/2}$ и одиночной линии $V1s$, на компоненты (рис. 1) показывают, что металлы на поверхности обеих МНС окислены, о чем свидетельствуют энергии связи главных максимумов оксидных компонент ($Co-O E_B \sim 781,5$ eV и $Fe-O E_B \sim 711,5; 710,6$ eV [3]). После удаления поверхностного слоя в течение 5 минут, оксидные компоненты металлов полностью исчезают в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, и энергии связи металлических компонент устанавливаются в положениях $Co2p_{3/2} E_B = 778,2$ eV и $Fe2p_{3/2} E_B = 707,0$ eV, соответствующие металлам Co, Fe, сплавам Co-Fe и близким к ним по энергиям связям Me-B, т. е. кластерам CoFeB. При этом следует иметь ввиду, что энергии связи Fe-C в Fe_3C располагаются также вблизи главного максимума $Fe2p_{3/2}$ ($E_{Fe-C} \sim 708,1$ eV) [3].

XPS спектры бора $V1s$ в обеих МНС имеют две хорошо разделенные компоненты, одна из которых ($E_B \sim 188.0$ eV) принадлежит связям бора с металлами Me-B в кластерах CoFeB, а вторая – связям бора с кислородом B-O. Влияние связей B-C ($E_{B-C} \sim 186-187$ eV, $189,2$ eV [1, 3]), возникающих в металл-композитных слоях проявляется в виде небольшой асимметрии правой компоненты.

Подобие тонкой структуры XANES К-краев Fe и Co (рис. 2) в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ указывает на практически одинаковое локальное окружение атомов Co и Fe в результате сохранения в композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB в углеродной матрице, тогда как в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ тонкая структура спектров рентгеновского поглощения Fe и Co различается из-за взаимодействия металлических кластеров с кислородом матрицы SiO_{2-x} в металлокомпозитных слоях этой МНС.

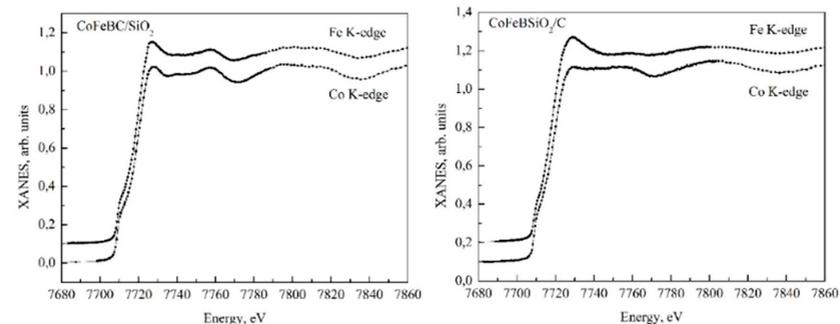


Рис. 2. Спектры XANES Co и Fe К-краев, совмещенные в энергетической шкале Co К-края, для МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$ (слева) и МНС $[(CoFeB)(SiO_2)/C]_{46}$ (справа)

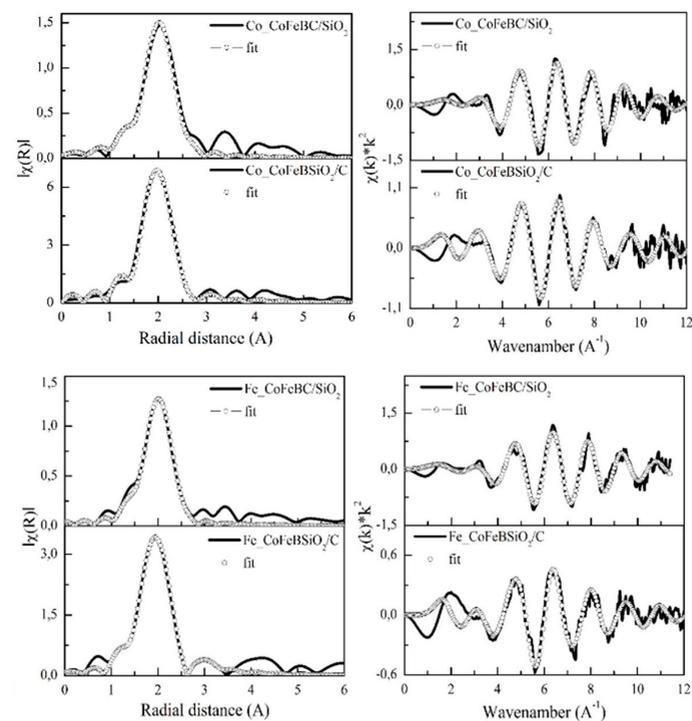


Рис. 3. Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошные кривые) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К-краем поглощения кобальта (слева) и железа (справа) в r -координатах и в k -координатах

Результаты подгонки Фурье образов спектров EXAFS подтверждают предположение о сохранении в аморфных композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB в углеродной матрице композитных слоев МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$, в которых атомы Fe и Co имеют сопоставимые друг с другом координационные числа окружения другими атомами $N=6.78$ и $N=7.68$. В другой МНС, число атомов в окружении Co уменьшается незначительно ($N=6,70$), тогда как число атомов в ближайшем окружении Fe почти в два раза меньше ($N=3,37$) и характерно, скорее, для соединений железа с кислородом из матрицы SiO_2 .

Сравнительные исследования магнитооптических эффектов в двух МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с разным содержанием металлических кластеров и инверсным расположением неметаллических фаз C и SiO_2 в металлокомпозитных слоях или прослойках показал, что в обоих МНС магнитооптический отклик и магнитный порядок определяются фазовым составом и характером межатомных взаимодействий в металлокомпозитных слоях.

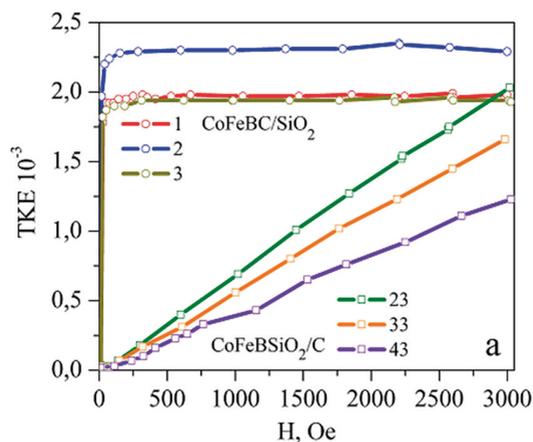


Рис. 4. Экспериментальные полевые зависимости ЭЖК(H) аморфных МНС с разными толщинами образцов: $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ – 1, 2 и 3 и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ – 23, 33 и 43

Результаты показывают, что при формировании МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ с высоким содержанием металлического сплава $x=60$, образуются карбидные/карбо-боридные оболочки в матрице из углерода при этом между атомами 3d-металлов возникает ферромагнитный отклик, характерный для магнитомягкого поведения образцов [4].

В МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с содержанием металлических кластеров $x=34$ ниже порога перколяции образуются сплошные толстые оксидные/окси-боридные оболочки в матрице из SiO_2 препятствующие взаимодействию соединений переходных металлов. Линейный характер магнитооптического отклика говорит о суперпарамагнитном порядке реализуемом в данной МНС [4].

Литература

16. Bias in bonding behavior among boron, carbon, and nitrogen atoms in ion implanted a-BN, a-BC, and diamond like carbon films / M. F. Genisel [et. al] // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – P. 074906
17. Electrical transport properties of (BN)-rich hexagonal (BN)C semiconductor alloys / M. R. Uddin [et. al] // AIP Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 087141
18. X-ray NIST Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xpsi>.
19. XPS and XAS investigations of multilayer nanostructures based on the amorphous CoFeB alloy / E. P. Domashevskaya [et. al] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2020. – Vol. 243. – P. 146979.

Атомно-силовая микроскопия для исследования толщин тонких пленок и покрытий

М. В. Чучкова¹, А. Н. Бельтюков²

chmarinava@mail.ru

¹*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск*

²*УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск*

Тонкие пленки – это тонкие слои материала толщиной от долей нанометра до нескольких микрон. Структура и функциональные свойства тонких пленок зачастую могут существенно отличаться от объемных материалов. В связи с этим точное определение такого критического параметра как толщина становится важной задачей во многих областях науки и техники. Тонкие пленки часто используются в качестве просветляющих покрытий, в зеркалах, в декоративных покрытиях, в микроэлектронике (производство интегральных схем) [1], а также в медицине, например, в качестве антибактериальных покрытий [2]. Для измерения толщины могут применяться оптические методы, основанные на интерференции света или измерении отраженного поляризованного излучения (эллипсометрия). Однако эти методы ограничены материалами, прозрачными в используемом диапазоне длин волн. В случае непрозрачных пленок широкое применение находит атомно-силовая микроскопия, позволяющая производить измерения с точностью до долей нанометра с одновременной оценкой шероховатости и морфологии поверхности.

Атомно-силовая микроскопия – это вид сканирующей зондовой микроскопии, основанный на ван-дер-ваальсовых взаимодействиях зонда с поверхностью образца. Отклонения зонда при сканировании регистрируются оптической системой микроскопа и интерпретируются как рельеф

поверхности [3]. В случае необходимости определения толщины, измерения следует проводить вблизи достаточно резких краев покрытия таким образом, чтобы в область сканирования также входила и подложка. В результате на полученном трехмерном изображении поверхности будут наблюдаться ступени, высота которых соответствует толщине исследуемого объекта (рис. 1а). Используя специализированное программное обеспечение можно определить высоту ступеней двумя способами. Первый способ – это построение двумерных графиков сечений, на которых по оси абсцисс откладывается длина отрезка, вдоль которого производится сечение, а по оси ординат соответствующие точки высоты (рис. 1б). Второй способ – это построение гистограммы распределения высот по всей площади изображения. В случае наличия одной ступени на гистограмме будут наблюдаться два максимума, один из которых соответствует наиболее вероятной высоте подложки, а другой ступени (рис. 1в). Расстояние между максимумами является искомой толщиной покрытия. Выбор того или иного способа зависит от исследуемого объекта, его реальной толщины и морфологических особенностей. Второй способ, как правило, дает более достоверную картину, полученную усреднением по большой поверхности, что позволяет исключить отдельные случайные выбросы. С другой стороны, когда толщина покрытия соответствует шероховатости поверхности, четкие максимумы на гистограмме распределения высот могут не наблюдаться. В таком случае достоверный результат может быть получен только с помощью первого способа усреднением измеренных высот по достаточному числу сечений.

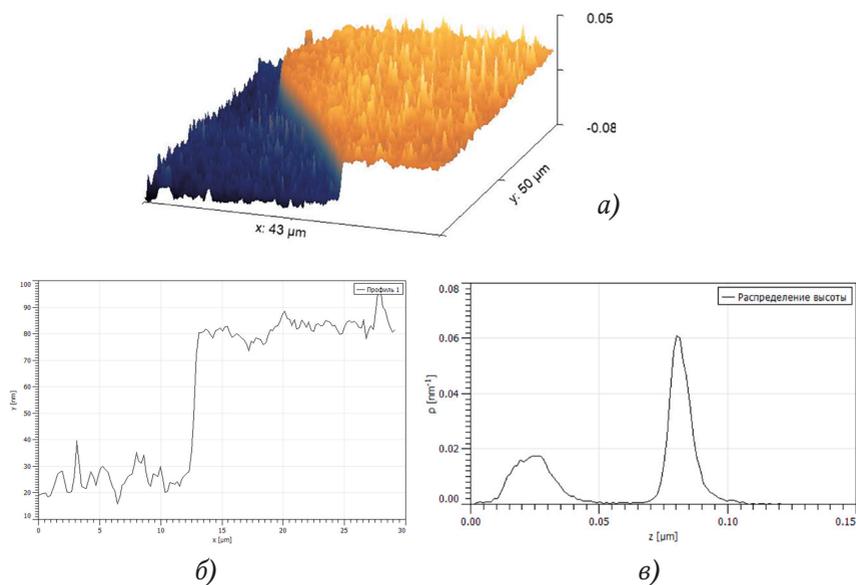


Рис. 1. Определение высоты ступеньки.

В данной работе в качестве примера приводится применение атомно-силовой микроскопии для определения скорости роста пленки алюминия при различных режимах вакуумного термического осаждения. Скорость роста определялась по измеренной толщине и известному времени осаждения. При осаждении на подложках из стекла и кремния формировались сплошные пленки алюминия. Для получения ступеней с четкими границами между пленкой и подложкой с применением методов фотолитографии формировались протяженные планарные микроструктуры (рис. 2). В результате исследований были получены зависимости скорости роста пленки алюминия от температуры испарителя и температуры подложки (рис. 3). Из графика видно, что с увеличением температуры тигля скорость роста пленки увеличивается, а с увеличением температуры подложки скорость роста пленки снижается, т. к. происходит реиспарение адсорбированных атомов с подложки.



Рис. 2. Планарные микроструктуры, сформированные с помощью фотолитографии.

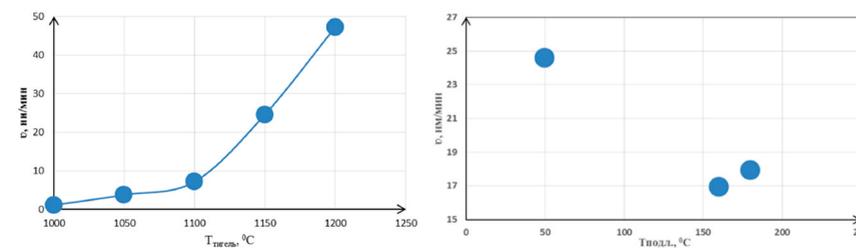


Рис. 3. Зависимости скорости роста пленки алюминия от температуры испарителя (слева) и температуры подложки (справа).

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117022250040-0 с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок / справочник. Нью-Йорк // Перевод с английского под редакцией М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко Т. 1 С. 1977. – 664.
2. Yu B., Leung K. M., Guo Q., Lau W. M., Yang J., 2011. Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application. Nanotechnology 22, 115603.
3. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. РАН. Институт физики микроструктур: Учебное пособие для вузов. – Н. Новгород: 2004 – 110 с.

Электрохимическое осаждение ZnS на прозрачно-проводящую подложку из ITO

А. И. Чукавин¹, М. Ю. Пивоварова², Р. Г. Валеев¹,
А. Н. Бельтюков¹

andrey_chukawin@mail.ru

¹УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

²ИжГТУ им. М. Т. Калашникова, г. Ижевск

Широкий спектр физических свойств нанокристаллических пленок ZnS нашел отражение в их многочисленном использовании при изготовлении акустоэлектрических приборов (усилителей и детекторов ультразвука, тензодатчиков), светодиодов, адресных коммутаторов в оптических запоминающих устройствах, электролюминесцентных экранов, электрооптических элементов и т. д. Поэтому разработка методов синтеза и изучение механизмов осаждения нанокристаллических пленок ZnS представляет научный и прикладной интерес. На сегодняшний день в литературе встречаются сообщения об успешном синтезе тонких пленок сульфида цинка с применением электрохимического осаждения. Хотя, здесь до сих пор имеются принципиальные трудности, связанные со значениями электроотрицательности цинка и серы, а также с различными потенциалами разложения этих элементов при электролизе. Ещё одной из проблем является выбор подложки для осаждения, поскольку подложка должна удовлетворять ряду условий: необходимо, чтобы подложка была инертна к электролиту, также она должна иметь как можно более низкое электрическое сопротивление и при этом, в случае использования металлической подложки, материал подложки должен стоять в ряду активности металлов правее цинка. Всё выше перечисленное обуславливает актуальность исследований в данной области [1,2]. Целью работы являлось получение

тонких пленок ZnS методом электрохимического осаждения и исследование их оптических свойств.

Были проведены комплексные исследования методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции. В результате исследований, была показана возможность осаждения тонких пленок ZnS близких к стехиометрическому составу на стеклянной подложке с покрытием из ITO методом электрохимического осаждения из водного электролита содержащего растворы хлорида цинка и тиосульфата натрия при комнатной температуре. На рис. 1 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Zn 2p (а) и S 2s (б). Видно, что потенциал электрохимического осаждения в значительной степени влияет на величины относительных атомных концентраций серы и цинка в получаемых пленках. Таким образом, было продемонстрировано, что в используемых условиях, подбирая потенциал вблизи 1100 мВ, возможно добиться соотношения серы к цинку 1:1.

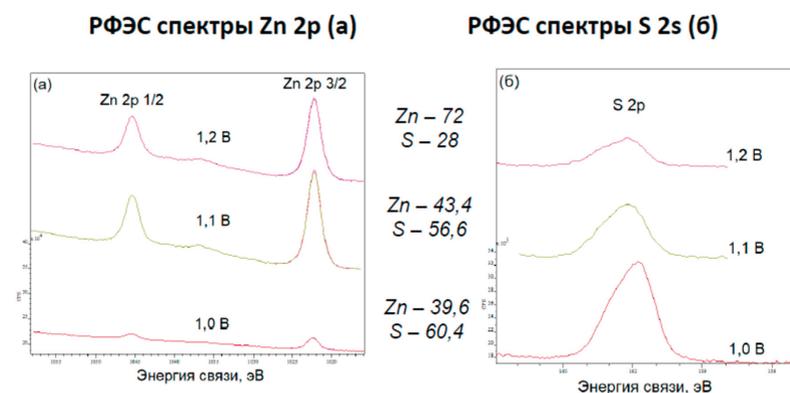


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Zn 2p (а) и S 2s (б) в зависимости от потенциалов электрохимического осаждения

Также методом атомно-силовой микроскопии было показано, что увеличение потенциала электрохимического осаждения приводит к росту размеров зерен пленок ZnS.

Термический отжиг в токе аргона позволяет добиться завершения химической реакции между цинком и серой, которые, в том числе могут осаждаться в несвязанном состоянии. Тем самым повышается прозрачность пленок. При этом уменьшается шероховатость, зёрненная структура становится более плотной, улучшается кристалличность.

Работа выполнена в рамках темы госзадания № ААА-А-А17-117022250040 0 с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Fathy N., Kobayashi R., Ichimura M., Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol. 107 (2004) 271.
2. Уразов К. А., Дергачева М. Б., Леонтьева К. А., Хусурова Г. М., Яскевич В. И., Электрохимическое осаждение пленок сульфида цинка. // Серия химии и технологии. – 2014. – № 3. – С. 36 – 43.

Фазы высокого давления в эвтектических сплавах Al-ПМ-РЗМ

С. Г. Меньшикова^{1,2}, А. С. Данилова², В. В. Бражкин³

svetlmenh@udman.ru

¹ФГБУН УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск,

²ФГБОУ ВО УдГУ, г. Ижевск,

³ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк

Закалка из расплава является одним из методов получения неравновесных фаз в сплавах. Применение при затвердевании расплава высокого давления (несколько ГПа) открывает возможности синтеза новых материалов с уникальными свойствами.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности формирования новых фаз высокого давления в стеклообразующих эвтектических сплавах составов Al₉₀Y₁₀, Al₈₆Ni₆Gd₄Tb₂Er₂.

Образцы для исследований получали в камере высокого давления типа «тороид» в зависимости от температуры закалки (1770 К) и высокого давления (от 2 до 7 ГПа) при охлаждении со скоростью 1000 град/с. Плавление проводили пропусканием переменного тока через образец. Фазовый состав, морфологию и размер структурных составляющих сплавов исследовали методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии.

Фазовый состав и условия получения образцов представлены в таблицах 1 и 2. В структуре исходного сплава Al₉₀Y₁₀ присутствуют первичные кристаллы низкотемпературной фазы Al₃Y (НТ) длиной ~300 мкм и толщиной 10 мкм и двойная нерегулярная эвтектика (α -Al+Al₃Y(НТ)). В исходном сплаве Al₈₆Ni₆Gd₄Tb₂Er₂ – в форме пластин первичные кристаллы Al₁₉Ni₅(Tb,Gd)₃ длиной ~ 400 мкм и толщиной 100 мкм и тройная нерегулярная эвтектика (α -Al+Al₃(Gd,Er)+Al₁₉Ni₅(Tb,Gd)₃).

В интервале давлений 2-5 ГПа расплав Al90Y10 затвердевает в две стадии. Первоначально выделяется фаза Al3Y (HT) в форме кубоидов размером ~5 мкм без дефектов и трещин, далее формируется регулярная дисперсная эвтектика (α -Al+Al3Y(HT)). Повышение давления до 7 ГПа приводит к формированию двух первичных фаз: новой в форме звезд фазы Al3Y* с кубической структурой, период решетки $a=0.4252\pm 0.0002$ нм (на рентгенограмме линии фазы смещены в область больших углов 2θ по отношению к известной высокотемпературной фазе данного состава) и фазы Al3Y (HT) в форме пластин.

Таблица 1.

Фазовый состав и условия получения сплава Al90Y10

№ образца	Условия получения	Фазовый состав
1.	Исходный образец	α -Al, Al3Y (гекс., hP8)
2.	2-5 ГПа (1770 К)	α -Al, Al3Y (гекс., hP8)
3.	7 ГПа (1770 К)	α -Al, Al3Y (гекс., hP8), Al3Y* (куб., hR12)

Для сплава Al86Ni6Gd4Tb2Er2 затвердевание под давлением 3 и 7 ГПа приводит к изменению его фазового состава. При 3 ГПа сплав кристаллизуется с формированием двух фаз: α -Al, Al4Ni(Tb,Gd). Er, предположительно, растворяется в Al. Увеличение давления до 7 ГПа приводит к формированию новых фаз: Al3Er* с кубической структурой, период решетки $a=0.4255\pm 0.0003$ нм (на рентгенограмме линии данной фазы смещены в область меньших углов 2θ , по отношению к известной фазе Al3Er). Вторая новая фаза-фаза* близка по составу к фазе GdNi2 (c15) с кубической структурой (линии фазы* смещены в область меньших углов 2θ по отношению к фазе GdNi2, присутствуют дополнительные линии).

Таблица 2.

Фазовый состав и условия получения сплава Al86Ni6Gd4Tb2Er2

№ образца	Условия получения	Фазовый состав
1.	Исходный образец	α -Al; Al3(Gd,Er) (гекс., hP8/3); Al19Ni5(Tb,Gd)3 (орт., oC108/4)
2.	3 ГПа (1770 К)	α -Al; Al4Ni(Tb,Gd)3 (орт., oC24/5)
3.	7 ГПа (1770 К)	α -Al, Al3Er* (куб., cP4/2), фаза*

Таким образом, используя метод термобарической обработки расплава, при давлении 7 ГПа и температуре 1770 К получены новые кристаллические фазы. При всех рассмотренных условиях структура полученных образцов мелкокристаллическая, плотная, однородная с высокими прочностью и твердостью.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что метод высоких давлений является перспективным для получения новых соединений в сплавах на основе алюминия с переходными и редкоземельными металлами.

Меньшикова С. Г. благодарит д.ф.-м.н. Ладьянова В. И., к.ф.-м.н. Пушкарева Б. Е., Сулова А. А., за помощь в выполнении данного исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-02-00643а), в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ АААА-А17-117022250039-4).

Рентгеновские абсорбционные спектры кремния по данным компьютерного моделирования

О. А. Дежина, М. Д. Манякин

dezhinaksu@mail.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Основным материалом современной полупроводниковой микро- и нанoeлектроники остается кремний, в том числе нанoформы на его основе [1]. Для исследования электронного строения функциональных материалов используется экспериментальный метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), так как он чувствителен к локальному атомному окружению, поверхности и тонким приповерхностным слоям материала.

В данной работе нами было проведено моделирование электронной структуры и рассчитаны спектры XANES L3-края поглощения кремния. Расчёты выполнялись методом ЛППВ, реализованным в пакете Wien2k [2]. Моделирова-

ние XANES спектров проводилось методом остовой дырки с использованием суперячейки размера $2 \times 2 \times 2$.

На рис. 1 показаны рассчитанный и экспериментальный [3] L₃-спектры кремния. При энергиях более 105 эВ поглощение в кристаллическом кремнии не имеет ярко выраженных максимумов и особенности спектра в этой области определяются главным образом поглощением в слое естественного оксида SiO₂.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-20180).

Литература

1. Borshch N., Kurganskii S. Journal of Applied Physics. Vol. 116. № 12. 2014. P. 124302.

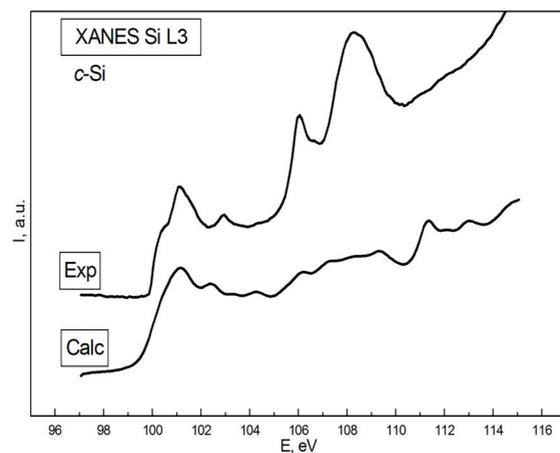


Рис. 1. Теоретический и экспериментальный [3] XANES L₃-спектры кремния.

Графитизация наноалмазных пленок в поле излучения мало мощного лазера

А. Е. Фатеев, К. Г. Михеев, Т. Н. Мозилева, Г. М. Михеев

a.e.fateev@mail.ru

Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию наноалмазов. Ими называются углеродные наноструктуры, имеющие размер от нескольких нанометров до сотен нанометров с кристаллической решеткой типа алмаза. Уникальные фотолюминесцентные свойства различных дефектов алмазной кристаллической решетки позволяют рассматривать наноалмазы в качестве перспективного материала для различных применений (биомаркеры, магнитометры высокого разрешения, элементы будущего квантового компьютера и т. д.). В настоящее время широкую популярность получили детонационные наноалмазы и наноалмазы статического синтеза. Детонационные наноалмазы синтезируются при детонации углеродсодержащих сильных взрывчатых веществ без доступа кислорода. Наноалмазы статического синтеза получают методом измельчения алмазных порошков микронных размеров, синтезированных при высоком давлении и высокой температуре в присутствии специальных катализаторов на основе различных металлов. В силу принципиально разных методов синтеза наноалмазы, полученные этими методами, отличаются друг от друга по структуре, размерам, по типу и количеству дефектов, а также по составу примесей, следовательно, и по областям их применения.

В настоящем докладе представлены результаты наших экспериментов [1, 2], демонстрирующих возможность графитизации наноалмазов статического синтеза с помощью мало мощного He-Ne лазера (мощностью менее 10 мВт).

Методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также оптической спектроскопии показано, сфокусированное излучение He-Ne лазера на длине волны 632.8 нм при плотности мощности выше порогового значения 33 кВт/см² вызывает почернение полупрозрачной наноалмазной пленки толщиной 20 мкм на кварцевой подложке. Процесс почернения сопровождается люминесценцией в сине-зеленой области оптического спектра. Повторное облучение почерненного участка пленки с такой же плотностью мощности или выше не приводит к появлению какого-нибудь свечения. Обнаруженный эффект можно использовать для записи изображений на наноалмазной пленке. Например, во вставке к рис. 1б показана «нарисованная» таким образом линия. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) показано, что почерненная область пленки состоит из sp²-углерода, что свидетельствует о графитизации наноалмазных частиц. Рис. 1 показывает, что в спектре КРС почерненной области пленки алмазная линия с частотным сдвигом 1331 см⁻¹ исчезает, и вместо неё появ-

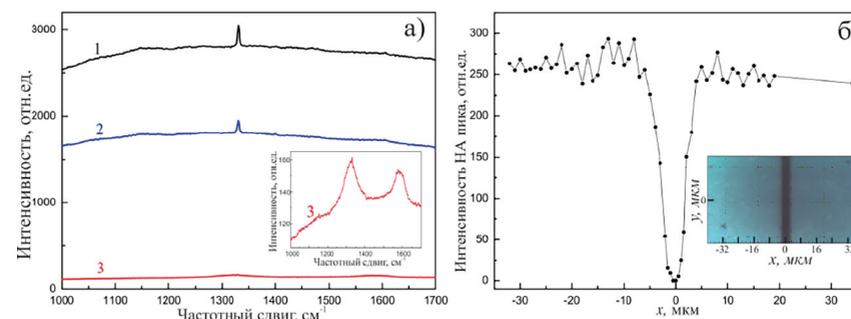


Рис. 1. (а) – Спектры КРС точек пленки, находящихся на оси x , перпендикулярной линии симметрии лазерно-модифицированной (почерненной) области исследуемой пленки, которая в свою очередь параллельна оси z с координатами $x = -25$ (кривая 1), -3 (кривая 2) и 0 (кривая 3) мкм; (б) – Зависимость амплитуды алмазного пика от координаты x . Во вставке показана фотография почерненной лазерным лучом линии с расставленными осями x и y

ляются широкополосные двугорбовые линии, характерные для sp²-углерода (см. рис. 1а, вставка).

В докладе обсуждаются другие характерные особенности этого явления и механизмы, ответственные за графитизацию наноалмазной пленки в поле маломощного лазера.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (№ гос. рег. АААА-А19-119021890083-0).

Литература

1. Mikheev K. G., Mogileva T. N., Fateev A. E., Nunn N., Shenderova O. A. and Mikheev G. M. J.Phys. Conf. Ser. V. 1410. 2019. P. 012018.

2. Mikheev K. G., Mogileva T. N., Fateev A. E., Nunn N. A., Shenderova O. A. and Mikheev G. M. Applied Sciences-Basel, Vol. 10. No. 9. 2020. P. 1-13.

Исследования морфологии пленок алюминия методом атомно-силовой микроскопии

Е. В. Галанова¹, А. Н. Бельтюков²

kathoran02@gmail.com

¹*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск*

²*УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск*

Современные технологии позволяют создавать тонкие пленки с заранее заданными физическими и химическими свойствами, часто их применяют для нанесения декоративных и защитных покрытий, а также при изготовлении элементов интегральных микросхем в микроэлектронике. В данной работе методом вакуумного термического напыления при различных температурах испарителя и подложки были синтезированы тонкие пленки алюминия на подложках кремния и стекла. Процесс термовакuumного напыления можно представить в виде трех стадий: 1. испарение атомов вещества; 2. перенос испаренных атомов к подложке; 3. конденсация атомов на подложке [1]. Для того, чтобы изучить влияние скорости осаждения и температуры подложки на морфологию пленок поверхность образцов была исследована с помощью атомно-силового микроскопа. Атомно-силовая микроскопия позволяет получить более достоверную информацию о рельефе поверхности и имеет значительные преимущества перед другими методами исследования [2]. Исследовалось влияние таких параметров как: скорость напыления и температура подложки. При увеличении скорости напыления происходит рост зародышеобразования, и зерна становятся крупнее, а поверхность пленок более ровной. С увеличением температуры подложки увеличиваются размеры зерен и поверхность становится шероховатой.

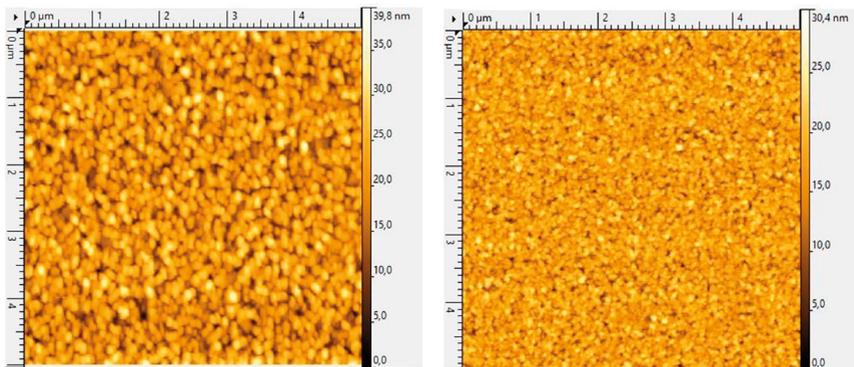


Рисунок 1- АСМ изображение рельефа поверхности пленок Al на подложках кремния при температуре испарителя и подложки 1100°C и 50°C (слева) и 1150°C и 100°C (справа)

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117022250040-0 с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Гольдаде В. А. Методы получения тонких пленок. М-во образования РБ, Гом. гос. ун-т им. Ф. Скорины: Практическое пособие/ В. А. Гольдаде, Н. Н. Федосенко. –Гомель: 2015–41с.
2. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. РАН. Институт физики микроструктур: Учебное пособие для вузов. – Н. Новгород: 2004-110 с.

Компьютерное моделирование L₃-края рентгеновского поглощения меди

В. Р. Иминова¹, М. Д. Манякин¹, Е. Р. Лихачев²

viminova@inbox.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж

В последние годы практическое применение меди увеличилось во многих областях, таких как производство химических сенсоров и электронных устройств, катализ, биологическая визуализация [1-4]. В данной работе представлены результаты теоретического исследования XANES (X-ray absorption near edge structure) L₃-спектров Cu в сравнении с экспериментальными данными [5].

Расчет электронной структуры меди проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) в программном пакете Wien2k [6] с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционной энергии. Ранее метод ЛППВ применялся нами для исследования так называемых клатратных кристаллов [7, 8].

На рис. 1. показаны рассчитанные XANES L₃-спектры меди в трех вариантах расчета: с целой дыркой на остоном 2p-уровне (черная, сплошная линия), с половиной дырки на остоном уровне (черная, точечная линия) и без остоной дырки (серая, сплошная линия), в сопоставлении с экспериментальным спектром [5].

Как правило, теоретические XANES-спектры дают наилучшие согласие с экспериментальными данными, если моделирование проводить путем создания суперъячейки, в которой содержится атом с остоной дыркой. Однако в случае меди такой подход является не вполне корректным.

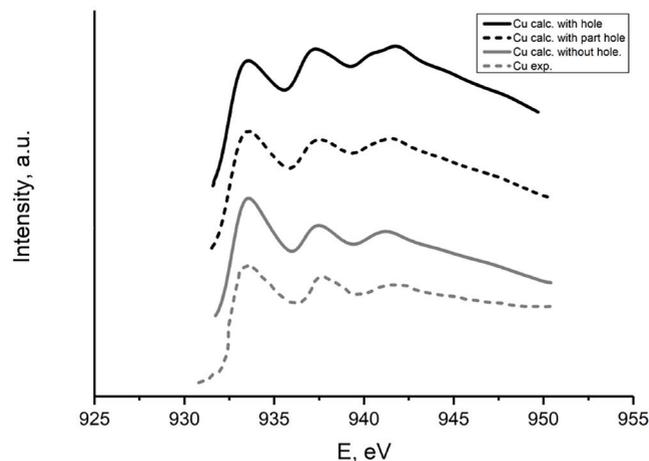


Рис. 1. Теоретические и экспериментальный [5] XANES L_3 -спектры меди.

Сравнивая полученные результаты, можно заметить, что в данном случае теоретический расчет наиболее точно согласуется с экспериментом, если вычисление спектра производится с 0.5 дырки на основном $2p$ -уровне. Во многом это связано с тем, что основная дырка в меди только частично экранирована валентными электронами, поскольку d -электроны в Cu локализованы и вносят меньший вклад в экранирование. Наши расчеты показывают, что для меди создание половины основной дырки в самой элементарной ячейке приводит к наиболее точному согласию с экспериментом. Это состояние также известно как переходное состояние Слэтера. Такой же вывод был сделан авторами работы [9] при сравнении результатов расчета меди с основной дыркой и без нее для элементарной ячейки меди и суперъячейки размером $2 \times 2 \times 1$ (с 16 атомами).

Таким образом, в данной статье мы провели расчет XANES L_3 спектров меди путем создания частичной дырки на основном $2p$ -уровне и пришли к выводу, что такой подход дает наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Литература

1. Hu X., Liu T., Zhuang Y., Wang W., Li Y., Fan W., Huang Y. Trends Anal. Chem. V. 77. 2016. P. 66–75.
2. Zhang L., Wang E. Nano Today. V. 9. 2014. P. 132–157.
3. Liu X., Astruc D. Coord. Chem. Rev. V. 359. 2018. P. 112–126.
4. Wang Z., Chen B., Rogach A. L. Nanoscale Horiz. V. 2. 2017. P. 135–146.
5. Grioni M., van Acker J. F., Czyzyk M. T., Fuggle J. C. Phys. Rev. B. V. 45. 1992. P. 3312.
6. Schwarz K., Blaha P., Madsen G. K. H. Comput. Phys. Commun. T. 147. № 1–2. 2002. С. 71–76.
7. Курганский С. И., Борщ Н. А., Переславцева Н. С. Физика и техника полупроводников. Т. 39. Вып. 10. 2005. С. 1218–1223.
8. Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И. Физика и техника полупроводников. Т. 45. Вып 6. 2011. С. 729 – 739.
9. Luitz J., Maier M., Hebert C., Schattschneider P., Blaha P., Schwarz K., Jouffrey B. Eur. Phys. J. V. 21. 2001. P. 263–267.

Особенности структурных свойств гранулированных нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

С. А. Ивков¹, Э. П. Домашевская¹, А. В. Ситников²,
А. Т. Козаков³, А. В. Никольский³, К. А. Барков¹, Н. С. Буйлов¹

ivkov@phys.vsu.ru

¹ВГУ, г. Воронеж,

²ВГТУ, г. Воронеж,

³ЮФУ, г. Ростов-на Дону

Развитие науки и технологий нанокompозитных материалов способствовало исследованию сплавов на основе ферромагнетик-диамагнетик из-за их электромагнитных свойств, а именно гигантского магнитосопротивления (ГМС). Можно отметить развитие технологий магнитомягких и магнитомягких материалов для СВЧ-электроники, радиоэлектроники, магнитных датчиков, банковских карт и многого другого. Однако, несмотря на сильное развитие данной технологии, до сих пор остается открытым вопрос о свойствах и механизмах, происходящих в нанокompозитах и многослойных системах обладающими эффектом ГМС. В открытой литературе отсутствуют данные о комплексных исследованиях данных соединений.

В лаборатории физики твердого тела ВГТУ в процессе ионно-лучевого распыления в атмосфере аргона была получена партия гранулированных нанокompозитов металл-диэлектрик. А именно композиты разного состава $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ на ситалловой и стеклянной подложке. В наших исследованиях проведен качественный и количественный анализ данной структуры методом рентгеновской дифракции (РД), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Результаты РД (рис. 1) нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ показали, что с увеличением содержания

в композите металлической компоненты $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})$ ($x \geq 25$ ат.%) формируются нанокристаллы CoFeZr на основе структуры кобальта гексагональной сингонии с преимущественной ориентацией [100]. При дальнейшем увеличении содержания металлической компоненты ($x \geq 38$ ат.%) происходит изменение кристаллической структуры, и нанокристаллы формируются в виде твердого раствора на основе кубической ОЦК фазы α -Fe. С повышением содержания диэлектрической компоненты MgF_2 в композите происходит формирование нанокристаллической фазы фторида магния.

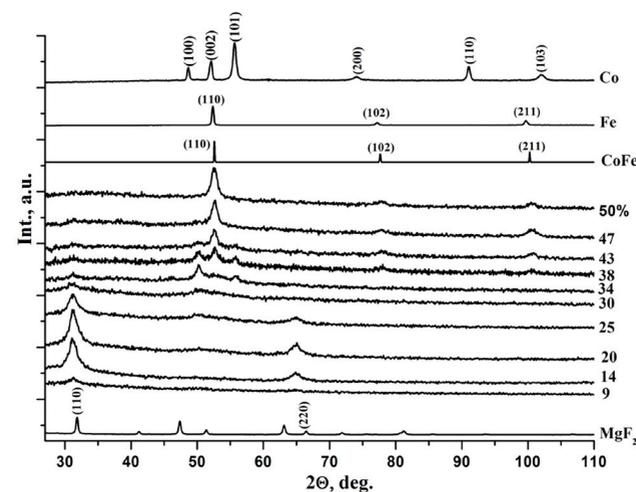


Рис. 1. Дифрактограммы от образцов нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ разного состава на стеклянных подложках

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии более детально показана общая картина связей металл-диэлектрик в композитах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ на ситалловой подложке (рис. 2). Из полученных данных видно качественное согласие между данными РФЭС и рентгеновского микроанализа: с увеличением содержания

металлической компоненты (равному номеру образца), пропорционально увеличивается интенсивность линий Co 2p, Fe 2p и Zr 3d и уменьшается интенсивность линий магния и фтора. Тонкая структура спектров Co 2p, Fe 2p, Zr 3d связей атомов металлов с атомами фтора не обнаружилась. Идентификация основных уровней XPS элементов и их химического состояния были выполнены с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального Института стандартов и технологий (НИСТ) США [1].

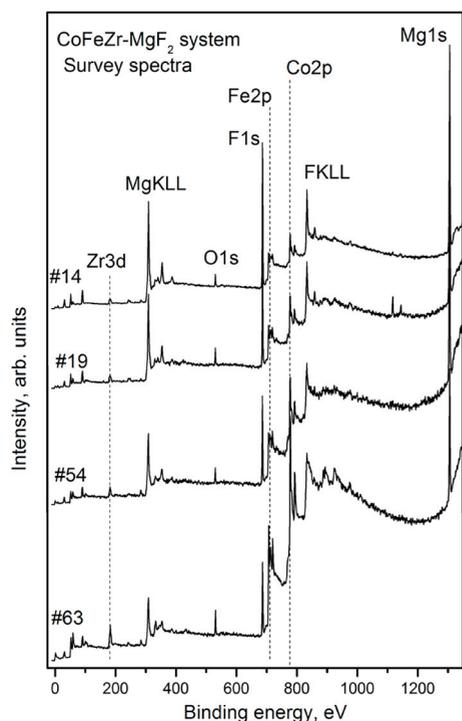


Рис. 2. Обзорные спектры с поверхности образцов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$ ($x = 14, 19, 54, 63$ ат.%)

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 3) показали наличие связи Mg-F в композитах $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$ с содержанием металлической составляющей $x < 25$ ат.%. При увеличении процентного содержания металлической фазы более 25 ат.% мода исчезает, а исходные ИК-спектры

начинают трансформироваться. Это объясняется увеличением металлической составляющей, которое ведет к отражению ИК-излучения от образца и, соответственно, искажению мод. В статье [2] приведены ИК-спектры в режиме пропускания исходных образцов MgF_2 . Представленные в статье данные ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с данными по нашим системам. ИК-спектры данных систем были получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне $400-1300$ cm^{-1} на инфракрасном Фурье-спектрометре VERTEX 70 фирмы BRUKER (Центр коллективного пользования научным оборудованием ВГУ). Полученные данные показывают качественное согласие между данными РФЭС и данными ИК-спектроскопии о наличии связи Mg-F.

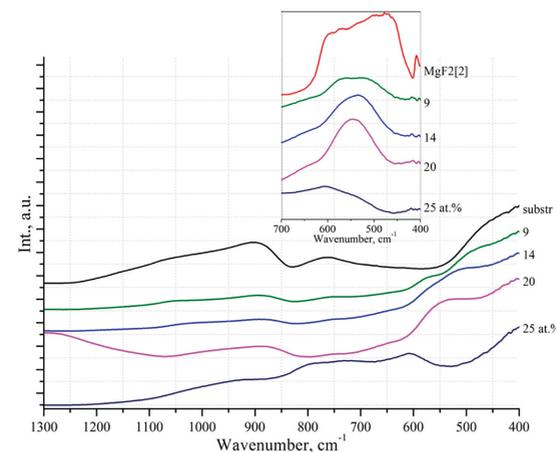


Рис. 3. ИК-спектры образцов нанокompозитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$ разного состава на подложках из стекла

Литература

20. X-ray NIST Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps>.
21. Thomas M. E., Anderson S. K., Cotter T. M., Constantikes K. T., Infrared Phys. Technol. 39 (1998) p. 213.

Исследование формирования массивов медных структур в матрице пористого кремния на кремнии синхротронным методом

Ю. С. Какулия¹, Е. В. Паринава¹, Е. Ю. Канюков²,
Д. А. Коюда¹, В. Сиваков³, С. Ю. Турищев¹

ledeneva@phys.vsu.ru

¹Воронежский Государственный Университет, г. Воронеж,

²Центр Национальной Академии Наук Беларуси, г. Минск, Беларусь

³Институт фотонных технологий им. Лейбница, г. Йена, Германия

Массивы медных наноструктур, которые могут являться плазмонными материалами, вызывают большой интерес благодаря своим уникальным электрическим, оптическим и тепловым свойствам, а также их потенциальному применению в (опто)-электронных устройствах, катализе и в поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии (ГКР). Технологии на основе поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния, при которых молекулярно-специфический сигнал усиливается на несколько порядков, привлекают большое внимание в биоаналитике, медицине и экологии. Детальный анализ специфики атомного и электронного строения таких наноструктур дают необходимую информацию для осуществления управляемого и эффективного заполнения (роста) наноструктур на основе меди в подготовленных матрицах и их дальнейшего использования.

Исследованные структуры представляли собой кремниевую подложку с пористым слоем диоксида кремния, в котором сформированы медные наноструктуры. Их синтез производили химическим жидкофазным ростом из неорганических солей меди с использованием набора режимов, позволяющих варьировать степень заполнения пор SiO₂. При этом поры в слое SiO₂ формировали облучением структур быстрыми тяжелыми ионами с последующим

жидкофазным химическим травлением, используя разбавленный водный раствор плавиковой кислоты. Диаметр пор оксидной матрицы составлял от 500 до 800 нм, при этом варьировалась степень их заполнения наночастицами меди различного размера. Таким образом, было получено две серии образцов: заполнение пор наночастицами среднего размера ~10 нм и ~70 нм. В обоих случаях степень заполнения пор была: неполное покрытие дна поры, частичное заполнение поры, полное заполнение поры, переполнение объема поры с образованием глобул.

Для анализа атомного и электронного строения был выбран синхротронный метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure). Экспериментальные спектры были зарегистрированы на каналах вывода синхротронного излучения RGBL, CoESCA накопительного кольца BESSY II Гельмгольц Центра Берлин. Глубина анализа при получении Cu L_{2,3}-спектров XANES составляла ~20 нм, вакуум составлял ~ 10-10 Торр. В качестве спектра эталонного образца был выбран Cu L_{2,3}-спектр медной фольги. Морфология поверхности наноструктур меди в пористых матрицах были исследованы методом растровой электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy).

По данным SEM образцы из первой серии имеют средний размер нанокристаллов меди ~30 нм, ~50 нм и ~55 нм соответственно степени заполнения пор. А образец с переполнением поры представлен глобулами с размером более 100 нм, которые покрыты нанокристаллами со средним размером около 30 нм. Образцы второй серии имеют средний размер нанокристаллов ~60 нм, ~70 нм и ~80 нм соответственно степени их заполнения. Образец с переполнением поры во второй серии имеет нанокристаллы с ярко выраженной огранкой и средним размером ~100 нм.

Согласно полученным спектрам XANES Cu L_{2,3}, в зависимости от степени заполнения пор в образцах меняется степень окисления меди. В образцах первой серии с неполным покрытием дна поры, частичным заполнением поры, полным заполнением поры, а также в образцах второй серии с неполным покрытием и частичным заполнением поры наблюдается преобладание оксида меди (I) – Cu₂O, а для остальных образцов наблюдается два оксида: Cu₂O и CuO. Это можно объяснить большими размерами кристаллов, на которых происходит взаимодействие меди с кислородом.

Таким образом, методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения были исследованы массивы медных структур в матрице пористого кремния на кремнии. Показано, что степень окисления меди меняется со степенью заполнения пор и размерами нанокристаллов меди. Следовательно, состав и морфологию нанокристаллов меди можно регулировать с помощью изменения режимов синтеза.

Композитные наноструктуры кремниевые нанонити / наночастицы золота для молекулярной сенсорики с использованием спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света

А. Д. Карташова, Е. А. Алексеева

kartashova.ad18@physics.msu.ru

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, г. Москва*

Кремниевые наноструктуры, благодаря доступным и воспроизводимым методикам их получения, активно используются в настоящее время в качестве подложек для формирования наноструктур металлов различных морфологий. Такие структуры показано могут использоваться в качестве сенсоров, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Использование ГКР-активных композитных наноматериалов кремний-золото/серебро, позволяет усиливать сигнал комбинационного (Рамановского) рассеяния света адсорбированных на них молекул в 10⁶-10⁸ раз [1-3].

В данной работе подложки кремниевых нанонитей (КНН) использовались как матрица для получения металлических Au наноструктур заданной морфологии. КНН были получены методом металл-стимулированного химического травления пластин кристаллического кремния. Наночастицы Au получали восстановлением из раствора AuCl₃, как описано в работах [1-3].

Структурные свойства полученных подложек Au@КНН были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss ULTRA 55 FE-SEM. Свойства усиления сигнала КРС исследовались на конфокальном микро-спектрометре Confotec™ MR350.

На рис. 1 представлена микрофотография СЭМ подложки Au@КНН, на которой отчетливо видны сферические наночастицы Au, образовавшиеся на КНН. Образцы Au@КНН были использованы для детектирования сигнала ГКРС 4-меркатопиридина (4-МРу) в разных концентрациях (см данные на рис. 2). Была продемонстрирована возможность обнаружения молекул 4-МРу вплоть до концентрации $9 \cdot 10^{-8}$ М (рис. 2).

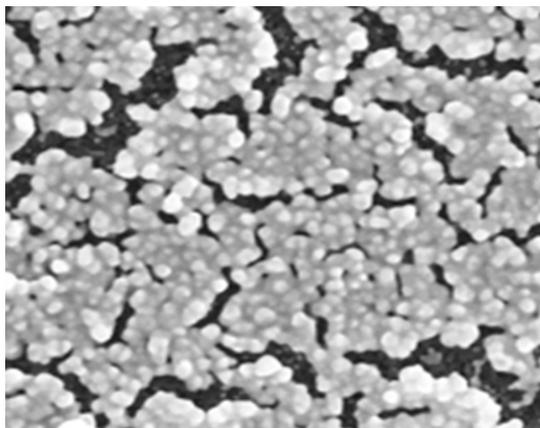


Рис. 1. Микрофотография СЭМ подложки Au@КНН (вид сверху).
Шкала 200 нм

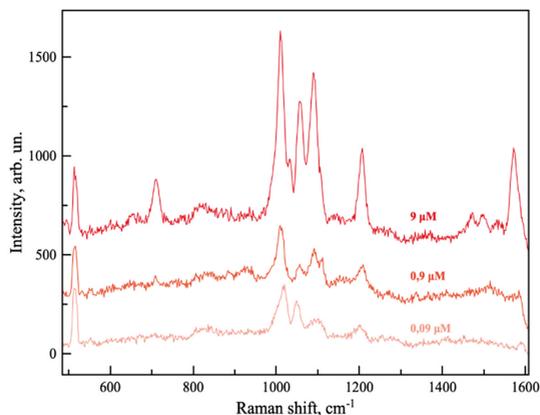


Рис. 2. ГКРС-спектры молекул 4-МРу различных концентраций, адсорбированных на Au@КНН

Работа выполнена под руководством с.н.с. Осминкиной Л.А. при поддержке гранта РФФ № 20-12-00297.

Литература

1. Agafilushkina S. N.; Žukovskaja O.; Dyakov S. A.; Weber K.; Sivakov V.; Popp J.; Cialla-May D.; Osminkina L. A. Raman Signal Enhancement Tunable by Gold-Covered Porous Silicon Films with Different Morphology. *Sensors* 2020, 20, 5634.
2. Zukovskaja O., Agafilushkina S., Sivakov V. et. al. Rapid detection of the bacterial biomarker pyocyanin in artificial sputum using a SERS-active silicon nanowire matrix covered by bimetallic noble metal nanoparticles. *Talanta*. 2019, 202, 171-177.
3. Osminkina L. A., Zukovskaja O., Agafilushkina S. N. et. al. Gold nanoflowers grown in a porous Si/SiO₂ matrix: The fabrication process and plasmonic properties. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 507.

Расчет интенсивности электронных переходов в результате возбуждения внутреннего К-уровня кислорода электронным ударом

Э. Ф. Хаметова¹, О. Р. Бакиева²

elinaphanilevna851@gmail.com

¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск,

²УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

В случае использования моноэнергетичного пучка электронов для возбуждения внутреннего уровня атома вещества регистрируют спектр энергетических потерь электронов. Тонкая структура этого спектра содержит информацию о локальном окружении возбуждаемого атома. Однако, при работе с экспериментальными данными всегда возникает вопрос их корректной обработки. А именно, для получения количественной информации о локальной атомной структуре (координационные числа, длины химической связи и параметры их дисперсии) необходимо, помимо вычитания фона, нормировать экспериментальный спектр на бесструктурную функцию. Ранее были проведены расчеты для экспериментальных данных, полученных в режиме отражения от поверхности [1, 2].

В настоящей работе рассматриваются процессы происходящие при возбуждении внутреннего К уровня кислорода электронным моноэнергетическим пучком в эксперименте «на просвет». Проведен расчет матричных элементов описывающих амплитуды монопольного, дипольного и квадрупольного перехода как аналитически, так и численно. Сравнение полученных аналитических и численных результатов позволяет оценить точность проводимых расчетов и применимость метода к дальнейшему использованию. Численный расчет был проведен в программной среде Octave с использованием метода Ньютона-Котесса. Прове-

ден численный расчет интенсивности процесса возбуждения внутреннего К уровня кислорода, необходимый для нормировки экспериментального спектра

Работа выполнена по плану НИР с частичной финансовой поддержкой проекта Президиума РАН № 18-10-2-25. Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Ruts Yu. V., Guy D. E., Surnin D. V., Grebennikov V. I. Secondary Electron Fine Structure – A Method of Local Atomic Structure Characterization. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, ed. Nalwa H. S. (2001) vol. 2, Academic Press, New-York, p. 149.
2. Guy D., Bakieva O., Grebennikov V., Surnin D., Ruts Y. Electron energy loss spectroscopy for quantitative analysis of the local atomic structure of superthin oxide films on the surface of 3d-metals // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena V. 182 (2010) pp. 115-126.

Некоторые экологические особенности использования калийных удобрений

Д. А. Ханнанов, Я. А. Балицкий, В. Г. Петров

hannanov-denis@mail.ru

УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

Эффективность применения калийных удобрений на разных почвах неодинакова и во многом зависит от конкретных природных условий, от вида культур, доз, сроков и способов внесения. Кроме этого, удобрения оказывают существенное влияние на микрофлору, агрофизические и агрохимические свойства почвы. Нарушения технологии внесения калийных удобрений, могут привести к значительным их потерям, что в свою очередь приведет к загрязнению окружающей природной среды, в том числе загрязнению грунтовых вод и водоемов [1].

Целью работы является исследование экологических особенностей применения калийных удобрений на почвах характерных для Удмуртской Республики. Исследования подвижности нитрат- и хлорид-ионов проводились на следующих типах почв: серая лесная, дерново-подзолистая и дерново-карбонатная. Опыты проводились на лабораторном стенде, который моделирует воздействие атмосферных осадков в виде дождя на поверхностный слой почвы и представляет собой конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства [2]. В ходе эксперимента, через определенные временные интервалы производится отбор фильтрата, определяется его объем и скорость фильтрации через загрязненный образец. Исследования проводились при комнатной температуре. В качестве загрязняющих веществ использовались KCl и KNO₃ квалификации «х.ч.» и «ч.».

Загрязнение почв хлоридами проводилось в количествах 5 и 20 ПДК по хлорид-иону. Анализ хлорид-ионов

в фильтрате проводился по ГОСТ 26425-85 [3]. Сущность метода заключается в титровании хлорид-иона в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с хлорид-ионом труднорастворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой.

Загрязнение почв нитратами проводилось в количествах 5, 10 и 20 ПДК по нитрат-иону. Определение нитрат-ионов проводилось ионометрически по ГОСТ 26951-86 [4]. Сущность метода заключается в извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1% и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Если ограничения по количеству калия в почве нет, то имеются ограничения по содержанию в почве хлорид- и нитрат-ионов.

В таблице 1, 2 приведены значения величины периода полувыведения для нитрат- и хлорид-ионов в исследуемых почвах. Количество осадков определялось по средним данным метеонаблюдений для г. Ижевска.

Таблица 1.

Параметры подвижности нитрат-ионов в исследуемых почвах при загрязнении KNO₃

Уровень загрязнения нитрат-ионами	Дерново-подзолистая почва		Серая лесная почва		Дерново-карбонатная почва	
	Наблюдаемая константа выделения, К _н , с ⁻¹	Период полувыведения T _{0.5} , суток	Наблюдаемая константа выделения, К _н , с ⁻¹	Период полувыведения T _{0.5} , суток	Наблюдаемая константа выделения, К _н , с ⁻¹	Период полувыведения T _{0.5} , суток
5 ПДК	4,6·10 ⁻⁵	55,57	1,11·10 ⁻⁴	23,03	4,26*10 ⁻⁵	60,01
10 ПДК	1,2·10 ⁻⁴	21,3	5,01·10 ⁻⁵	51,03	5,21*10 ⁻⁵	49,07
20 ПДК	5,5·10 ⁻⁵	46,67	6,21·10 ⁻⁵	41,16	5,06*10 ⁻⁵	50,52

Таблица 2.

**Параметры подвижности хлорид-ионов
в исследуемых почвах при загрязнении КСІ**

Уровень загряз- нения нитрат- ионами	Дерново-подзолистая почва		Серая лесная почва		Дерново-карбонатная почва	
	Наблюда- емая константа выделения, K_n, c^{-1}	Период полувыве- дения $T_{0.5}, \text{ суток}$	Наблюда- емая константа выделения, K_n, c^{-1}	Период полувыве- дения $T_{0.5}, \text{ суток}$	Наблюда- емая константа выделения, K_n, c^{-1}	Период полувыве- дения $T_{0.5}, \text{ суток}$
5 ПДК	7,04 \cdot 10 ⁻⁴	5	3,47 \cdot 10 ⁻⁴	10,62	6,96 \cdot 10 ⁻⁴	5,3
20 ПДК	8,01 \cdot 10 ⁻⁴	4,6	4,02 \cdot 10 ⁻⁴	9,17	3,24 \cdot 10 ⁻³	1,1

Установлено, что нитрат- и хлорид- ионы имеют высокую подвижность в исследуемых почвах. Половина нитрат-ионов при загрязнении 5-20 ПДК переходит в грунтовые или поверхностные воды с атмосферными осадками через 1-2 месяца, что ведет к загрязнению водоемов и их эвтрофикации. Следствием этого является превышение норм содержания этих веществ в воде колодцев, родников, что может быть вредным для людей и животных, а также ведет к нежелательному изменению гидробиоценозов и наносит ущерб рыбному хозяйству. Миграция питательных веществ из почвы в грунтовые воды в разных почвенно-климатических условиях проходит неодинаково. Кроме этого, она зависит от видов, форм, доз и сроков применяемых удобрений. Период полувыведения хлоридов колеблется от 1 до 5 суток, что связано с высокой растворимостью хлоридов и слабой удерживающей способностью почвы по отношению к хлорид-иону. Несмотря на это, остаточное содержание хлорид-ионов после вымывания наиболее подвижной части хлоридов превышает значение ПДК. Такие особенности следует учитывать при мониторинге загрязнения калийными удобрениями, а также при разработке способов снижения содержания хлоридов и нитратов в почве. Также возможно внесение в почву смешанного калийного

удобрения из хлорида калия и нитрата калия для снижения негативного воздействия, и дополнения содержания азота в почве за счет других форм.

Литература

1. Сапаров А., Елешев Р., Сулейменов Б., Песковский. Эффективность применения хлористого калия под картофель, рис и хлопчатник в условиях Казахстана. Вестник международного института питания растений №4, 2011 г. с. 8-11.
2. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах. Патент РФ на изобретение № 2590554. Патентообладатель: ИМ УдмФИЦ УрО РАН. Зарегистрирован 15.06.2016 г.
3. ГОСТ 26425-85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке (URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200023486> (дата обращения 10.10.2020)).
4. ГОСТ 26951-86 Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом. (URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200023499> (дата обращения: 10.10.2020)).

Фазовый состав пленок SIPOS по данным УМРЭС и РФЭС

Н. А. Курило¹, Д. Н. Нестеров¹, К. А. Барков¹,
Э. П. Домашевская¹, В. А. Терехов¹, А. Т. Козаков²,
А. В. Никольский²
kurilo@phys.vsu.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж
²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

Надежность и эффективность высоковольтных полупроводниковых приборов во многом определяется отсутствием носителей заряда в диэлектрических слоях ИС, что достигается при использовании комбинированных схем пассивации, включающих в себя диэлектрические пленки с прослойками из материалов со слабой проводимостью, таких как пленки полуизолирующего поликремния легированного кислородом (SIPOS). Но при этом фазовый состав пленок SIPOS может кардинально изменяться даже при минимальном изменении содержания кислорода в пленке [1-4]. Поэтому в данной работе проведены исследования фазового состава пленок SIPOS с различным содержанием кислорода методом УМРЭС и РФЭС.

Исследуемые пленки SIPOS были получены на окисленных Si подложках методом химического осаждения моносилана SiH₄ с добавлением N₂O, в диапазоне соотношений $\gamma = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ от 0 до 0.15 [2]. Фазовый состав пленок SIPOS определялся методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) [5,6].

Наиболее удачным методом исследования фазового состава пленок SIPOS является метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, он позволяет в полной мере получить информацию о содержании в слоях SIPOS аморфных фаз a-Si и a-SiO_x. С помощью данного

метода мы пришли к выводу, что основной фазой композитных пленок SIPOS является аморфный кремний. Это хорошо видно из спектров рентгеновских эмиссионных Si L_{2,3}-спектров, представленных на рисунке 1 [7].

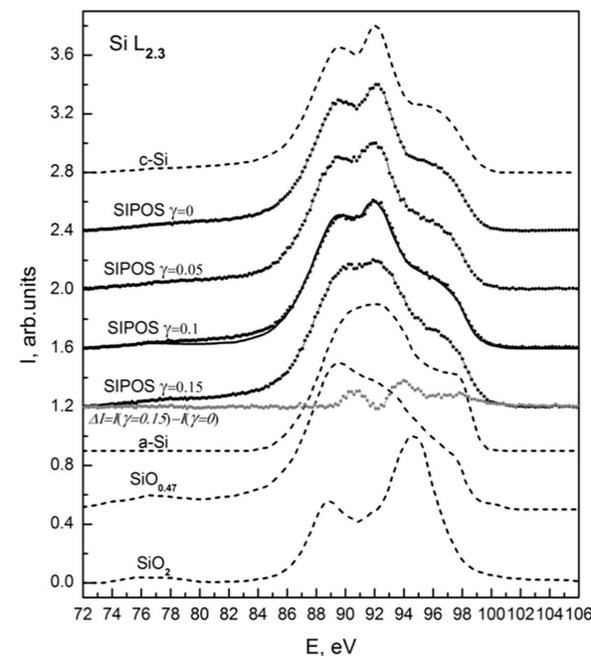


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры пленок SIPOS, полученных при различных значениях γ (точки), моделированный спектр (сплошная линия), разностный спектр $\Delta I = I(\gamma=0.15) - I(\gamma=0)$ (серые точки), а также эталонные спектры кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si, субоксида кремния SiO_{0.47} и диоксида кремния SiO₂ (пунктирные линии).

Чтобы проверить наши предположения о фазовом составе пленок мы решили воспользоваться методом рентгенноэлектронной спектроскопии (РФЭС или XPS). Рентгенноэлектронная спектроскопия дает в настоящее время наиболее точные сведения о количественном составе вещества даже в сверхтонких поверхностных пленках. Также можем отметить, что с помощью данного метода можно

исследовать практически все вещества, вне зависимости от их электропроводности. При исследовании методом XPS структур на основе кремния чаще всего производят съемку Si2p- спектров. По этим спектрам легко определяется степень окисления кремния в оксидах.

Одной из работ, в которой показана возможность определения степень окисления кремния Si2p- XPS- спектров является исследование [8]. В данном исследовании XPS спектры были получены с помощью спектрометра-монохроматора в Национальном синхротронном центре. Исследование проводилось в течение года и сравнительные спектры были собраны на графике, представленном на рисунке 2. Согласно значениям энергии связи для разных степеней окисления Si мы можем определить влияние кислорода на фазовый состав пленок SiO_x.

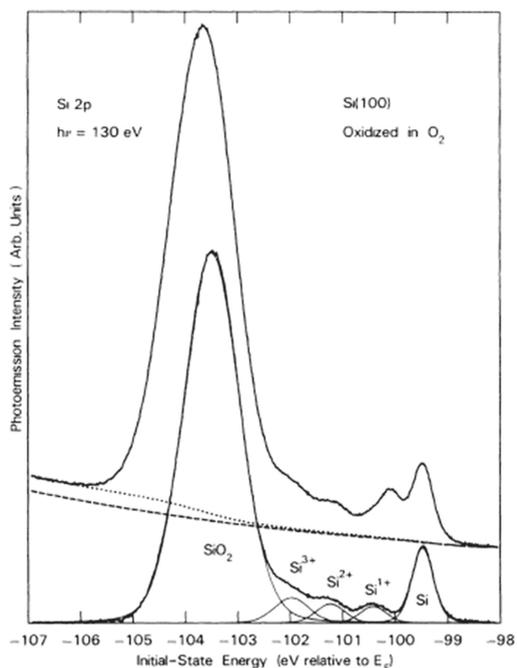


Рис. 2. Промежуточные окислительные состояния SiO₂/Si(100)

В ходе нашей совместной работы с профессором, д. ф-м. н. Козаковым Алексеем Титовичем в Южном федеральном университете (г. Ростов-на-Дону) на спектрометре ESCALAB 250 были получены XPS спектры пленок SIPOS, с различным значением технологического параметра γ в интервале от 0 до 0.15, влияющего на содержание кислорода в осаждаемом слое. На всех представленных спектрах пленок SIPOS наблюдается присутствие Si2p, Si2s, C1s и O1s линий. Относительная интенсивность O1s линий в спектрах пленок SIPOS увеличивается с увеличением технологического параметра γ . Отметим, что именно особенность метода XPS в плане измерения на глубину не более 5 нм позволяет выявить загрязненность или чистоту имеющихся образцов.

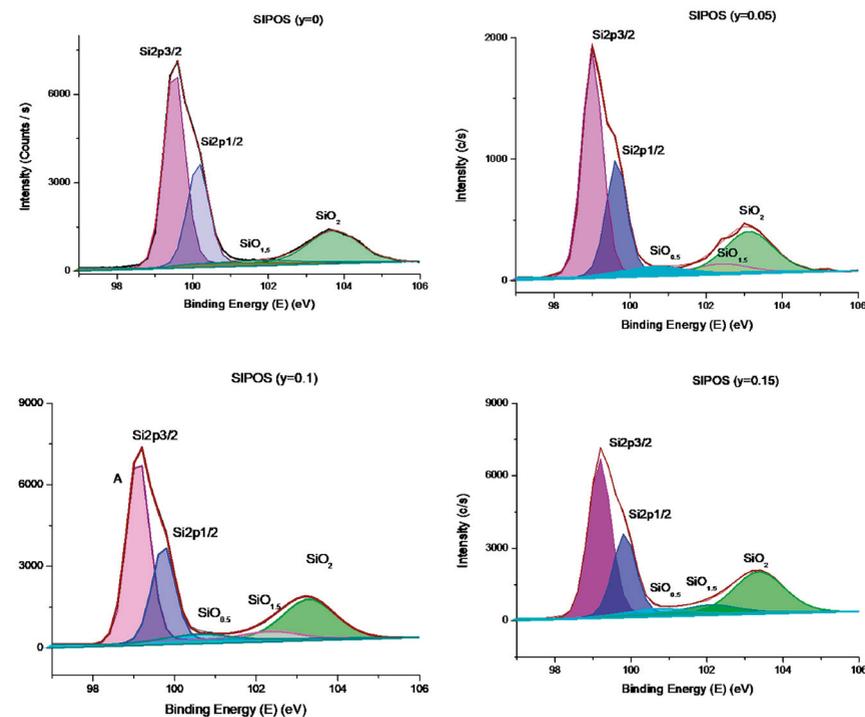


Рис. 3. Si2p-рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов SIPOS с различным содержанием кислорода.

Для анализа химической связи во всех образцах пленок SIPOS были сняты отдельно в большем масштабе Si2p спектры (рисунок 3). Калибровку Si2p-спектров проводили по C1s (285 эВ) спектрам углерода, находящегося на поверхности образца. В Si2p-спектрах, представленных на рисунке 3, основная линия элементарного кремния раскладывалась на 2 компонента Si2p3/2 и Si2p1/2 со спин дублетным расщеплением 0.63 эВ.

Пользуясь данными, полученными из разложения Si2p-спектров мы смогли определить содержание оксидных фаз в пленках SIPOS с различным содержанием кислорода. Полученные результаты представлены в графическом виде на рисунке 4, из которого хорошо видно, что при $y=0.1$ и $y=0.15$ полученные нами данные согласуются с данными УМРЭС [7].

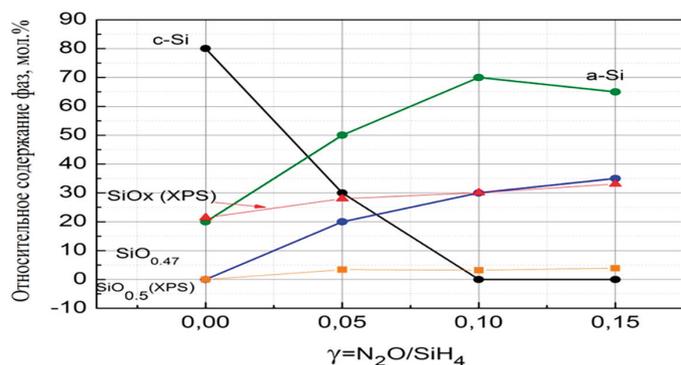


Рис. 4. Относительное содержание фаз на основе кремния в пленках SIPOS по данным УМРЭС [7] и содержание субоксидов SiO_x по данным XPS.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-42-363013. Частично исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания FZGU-2020-0036.

Литература

1. Mimura, Oohayashi M., Murakami S. and Momma N. IEEE Electron Device Lett. EDL-6 189-191 (1985).
2. Домашевская Э. П. и др. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (12) 24–33 (2015).
3. Турцевич А. С. Технология и конструирование в электронной аппаратуре (1) 35-41 (2008)
4. Hamasaki M. et al. J. Appl. Phys. 49 3987 (1978)
5. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия (Изд-во Ленинградского университета) 132 с. (1971).
6. Terekhov V. A. et. al. J. El.Spec. Rel. Phen. 114-116 895-900 (2001).
7. Terekhov V. A. et. al, Bound oxygen influence on the phase composition and electrical properties of semi-insulating silicon films/ Materials Science in Semiconductor Processing, 2020 (в печати).

Влияние формы углерода на формирование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе

Н. С. Ларионова, Р. М. Никонова

larionova_n@udman.ru

УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

Слоистые тройные карбиды и нитриды (МАХ-фазы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных для металлов и керамики. Как металлы они показывают высокую тепловую и электрическую проводимость и стойкость к тепловым ударам. Как керамика, обладают низким удельным весом, высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и жаростойкостью. Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с точки зрения свойств представляют материалы на основе титана, в частности Ti_3SiC_2 .

Одним из методов получения МАХ-фаз является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Его достоинствами являются простота, которая позволяет избежать большого числа технологических процессов, малые энергетические затраты и высокая чистота продуктов горения.

В настоящей работе методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Методом рентгеноструктурного анализа изучен фазовый состав образцов, синтезированных с использованием разных форм углерода (сажа, графит, углеродные нанотрубки, фуллерит). Показано, что количество получаемой фазы Ti_3SiC_2 в сравниваемых образцах составляет от 63 до 98%. Различия количественного содержания МАХ-фазы определяются

структурой используемых углеродных материалов и ее стабильностью. Максимальное количество Ti_3SiC_2 образуется при использовании сажи.

Особенности формирования и функциональные характеристики многослойных систем на основе макропористого кремния

*А. С. Леншин, А. Н. Лукин, П. В. Середин, В. Е. Терновая,
Э. П. Домашевская*

lenshinas@mail.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Многослойный пористый кремний может применяться в качестве планарных волноводов с низким уровнем потерь для целей интегральной оптики, различных видов оптических, газовых и биологических сенсоров, в качестве фотонных кристаллов. Пористый кремний (por-Si) был получен электрохимическим травлением кремниевых пластин с-Si (100) n-типа проводимости. В качестве травителя использовался раствор на основе HF, диметилформамида $((CH_3)_2NC(O)H)$ и перекиси водорода. [1-3] Для получения многослойной структуры различной морфологии проводилось последовательное ступенчатое изменение плотности тока анодирования. Образцы были исследованы методами растровой электронной и атомно-силовой спектроскопии. ИК-спектры пропускания образцов были получены на спектрометре Vertex 70. Рентгеновские эмиссионные USXES Si L_{2,3} спектры образцов были получены на уникальном рентгеновском спектрометре «PCM-500» [4].

Результаты

Про данным микроскопии толщина пористого слоя образцов не превышает 15 мкм, при среднем диаметре пор до 200 нм, при этом толщина пористого слоя растёт с увеличением плотности тока электрохимического анодирования образцов. Скорость травления двухслойного образца определялась суммой скоростей травления отдельных слоев.

По данным ИК-спектроскопии (глубина анализа ~1-10 мкм) было установлено, что с увеличением плотности тока анодирования образцов в одностадийном режиме наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих водородным и кислородным связям с кремнием, что можно объяснить увеличением удельной плотности поверхности пористого слоя, приводящей к дополнительному окислению и большей адсорбции связей Н и ОН групп на поверхности. Анализ данных инфракрасной и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии показывает, что в пористом слое преобладает неокисленный (кристаллический или аморфный) кремний.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта 19-42-363004. Исследования частично поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания FZGU-2020-0036.

Литература

1. Травкин П. Г., Воронцова Н. В., Высоцкий С. А., Леньшин А. С. и др. Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2011. №4. С. 3-9.
2. Lenshin A. S., Seredin P. V., Kashkarov V. M., Minakov D. A. Materials Science in Semiconductor Processing. 2017. Т. 64. С. 71-76.
3. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Beltyukov A. N., Gilmutdinov F. Z. Applied Surface Science. 2015. Т. 359. С. 550-559.
4. Леньшин А. С., Барков К. А. и др. Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. 21. 4. С. 534–543.

Получение гиперболических метаматериалов на основе высокоупорядоченных массивов металлических наностержней

А. П. Леонтьев^{1,2}, И. В. Мальшева³, И. А. Колмычек³,
Т. В. Мурзина³, К. С. Напольский^{1,2}

leontyev@elch.chem.msu.ru

¹Факультет наук о материалах,

²Химический факультет,

³Физический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва

Массивы одномерных металлических наностержней обладают высокой анизотропией физико-химических свойств. В результате ограничения свободного движения электронов проводимости в направлениях, перпендикулярных длинной оси наностержней, закон дисперсии света в такой среде в определённом диапазоне длин волн изменяется на гиперболический [1]. Таким образом, массивы металлических наностержней в диэлектрических матрицах могут рассматриваться в качестве гиперболических метаматериалов, уникальные оптические свойства которых позволяют достичь отрицательного показателя преломления света и реализовать преобразование ближнего поля объекта в изображение в дальнем поле.

Переход к гиперболической дисперсии происходит в двух особых точках: в окрестности полюса (ENP – epsilon near pole) и нулевого значения (ENZ – epsilon near zero) компонент диэлектрической проницаемости. Положение точек ENZ и ENP определяется не только химическим составом, но и геометрическими параметрами наностержней. Согласно теоретическим расчётам, для эффективного управления оптическими свойствами гиперболического метаматериала объёмная доля металла в нанокompозите (ϕ) должна быть меньше 10% [2]. При больших значениях

ф точки ENZ и ENP сближаются, что приводит к перекрытию соответствующих им полос продольного и поперечного плазмонного резонанса.

Одним из наиболее эффективных методов получения массивов металлических наностержней является темплатное электроосаждение. В качестве темплатов чаще всего используют пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА), цилиндрические каналы которых в определённых условиях упорядочиваются в гексагональный массив, обеспечивая узкое распределение наностержней по размерам. В процессе получения АОА поверхность алюминия от электролита отделяет барьерный слой оксида. Он блокирует каналы пористой плёнки, поэтому необходимо удалить барьерный слой перед использованием АОА в качестве темплата. Наиболее доступным методом удаления барьерного слоя является его химическое растворение [3]. Однако даже при использовании электрохимического детектирования момента открытия пор, применение химического подхода значительно увеличивает диаметр каналов АОА, а итоговая пористость плёнок, полученных в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В, значительно превышает 10%. Ранее для уменьшения объёмной доли металла нами была предложена методика частичного блокирования каналов АОА [2], однако она приводит к нарушению упорядочения наностержней и значительному уширению полосы продольного плазмонного резонанса, возбуждаемого в окрестности ENZ (рис. 1, чёрный график).

Другим способом уменьшения объёмной доли металла в нанокompозитах на основе АОА является использование пористых плёнок, полученных в селеновокислом электролите, которые, согласно литературным данным, обладают рекордно низкой (~1%) пористостью [4]. После химического травления барьерного слоя пористость темплатов, полученных в 0,3 М селеновой кислоте при напряжении 48

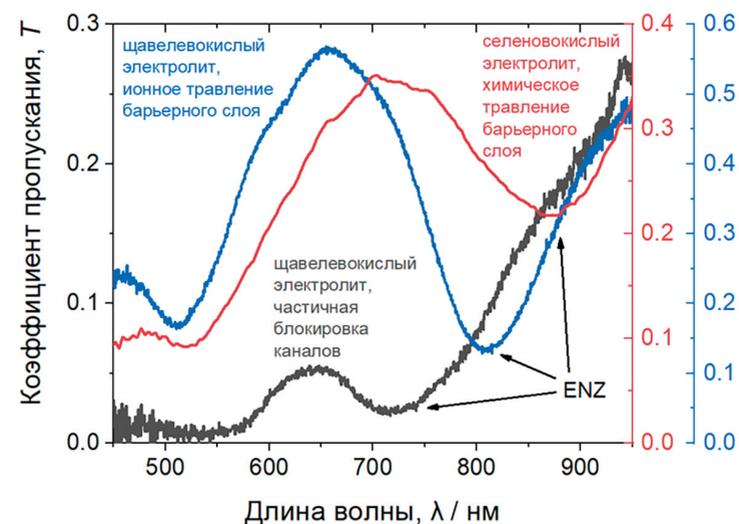


Рис. 1. Спектры пропускания гиперболических метаматериалов, полученных с применением различных методов удаления барьерного слоя.

В и температуре 0°C, составила 4%. Как следствие, точка ENZ в метаматериалах на основе таких плёнок, находится вблизи верхней границы оптического диапазона (рис. 1, красный график). В этом случае тонкая настройка оптических свойств может быть осуществлена с помощью изменения длины наностержней, а растравливание каналов позволяет перемещать точку ENZ во всём видимом диапазоне. К сожалению, плёнки, полученные в селеновой кислоте, обладают низкой степенью упорядочения пористой структуры (лишь 60% пор имеют гексагональное окружение). Кроме того, большим недостатком химического травления барьерного слоя является достаточно низкая воспроизводимость этой процедуры.

Гораздо более воспроизводимы условия ионного травления барьерного слоя. В ходе работы для этого использовали параллельный пучок ионов аргона с энергией 580 эВ. При ионном токе 0,17 мА/см² стационарная величина диа-

метра пор в плёнках, полученных в щавелевой кислоте при напряжении 40 В, достигается после 10 минут травления. Полученные темплаты облают низкой (менее 4%) пористостью, что позволяет получать нанокомпозиты с объёмной долей металла менее 10%, не прибегая к методике частичного блокирования каналов. При этом сохраняется высокая степень упорядочения наностержней (доля пор в гексагональном окружении 83%), а значит, и узкое распределение расстояний между ними. В результате значительно сужается полоса продольного плазмонного резонанса (рис. 1, синий график), что делает ионное травление наиболее эффективным способом удаления барьерного слоя при получении гиперболических метаматериалов на основе АОА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-10151).

Литература

1. Poddubny A., Iorsh I., Belov P., Kivshar Y. Nature Photonics. V. 7. 2013. P. 948-957.
2. Leontiev A. P., Volkova O. Y., Kolmychek I. A., Venets A. V., Pomozov A. R., Stolyarov V. S., Murzina T. V., Napolskii K. S. Nanomaterials. V. 9. 2019. 739.
3. Lillo M., Losic D.. Journal of Membrane Science. V. 327. 2009. P. 11-17.
4. Nishinaga O., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R. O. Scientific Reports. V. 3. 2013. 2748.

Разработка методики иммобилизации папаина на матрице кислоторастворимых хитозанов различной молекулярной массы

*Е. А. Листишенкова¹, С. С. Ольшанникова¹,
М. Г. Холявка^{1,2}, В. Г. Артюхов¹*

letyagina_kat@mail.ru

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет,
г. Севастополь

Папаин – это протеолитический фермент растительного происхождения, катализирующий гидролиз пептидов, амидов, белков и сложных эфиров основных аминокислот. Это полипептид, в состав которого входят 212 аминокислотных остатков, где на N-конце молекулы находится изолейцин, а на С-конце – аспарагин. Его получают из листьев и сырых плодов растения папайи (*Carica papaya*). Папаин используется в качестве противовоспалительного, антиокислительного, антибактериального, иммуностимулирующего, ранозаживляющего и жаропонижающего вещества, он также нормализует метаболизм и улучшает пищеварение [1,2].

Одним из недостатков растворимых форм ферментов является их гидролиз протеазами бактерий или организма и быстрая инактивация. Увеличить стабильность фермента можно с помощью иммобилизации на нерастворимых носителях. Так возрастает время полужизни фермента.

Иммобилизация широко используется в создании лекарственных средств. Это имеет большое значение, так как биологически активные компоненты в чистом виде недолговечны и дороги. Благодаря иммобилизации появляется возможность резко уменьшить расход этих препаратов, а значит и стоимость курса лечения. В качестве носителей для иммобилизации используют различные органические и неорганические матрицы [3,4].

Хитозан представляет собой линейный полисахарид, неразветвленные цепи которого состоят из элементарных звеньев 2-ацетиламино-2-дезоксиглюкозы, соединенных 1,4-β-гликозидной связью. Главные его источники – ракообразные, грибы и насекомые [5].

Хитозан обладает антиоксидантными свойствами и способен нивелировать действие свободных радикалов. Лекарственные средства, имеющие в своем составе хитозан, используют для лечения ран и ожогов. Хитозан может активизировать регенерацию кожи, управляя пролиферацией фибробластов [6]. Препараты на его основе применяют в медицине для лечения гнойных ран. Бактерицидные свойства хитозана связаны со способностью взаимодействовать с клеточной стенкой микроорганизмов. Кроме того, одной из биологических особенностей хитозана является его способность повышать устойчивость к вирусным заболеваниям у растений, ингибировать вирусные инфекции животных и не допускать развития фаговых инфекций в зараженной культуре микроорганизмов [7,8].

Целью нашего исследования была разработка методики адсорбционной иммобилизации папаина на хитозанах с разной молекулярной массой.

В качестве объекта исследования был выбран папаин, (Sigma), субстратом для гидролиза служил азоказеин (Sigma), носителями для иммобилизации – хитозаны с молекулярными массами 50-190 кДа, 60-120 кДа, 110-150 кДа, 140-220 кДа, 190-310 кДа, 310-375 кДа; хитозан выскожечный; хитозан из раковин креветки с молекулярной массой 190-375 кДа; хитозан из раковин креветки со степенью деацетилирования больше 75%.

Методика адсорбционной иммобилизации папаина. К 50 мг хитозана добавляли 1 мл 0.05 М глицинового буфера с pH 9.0 и 1 мл раствора фермента (в концентрации 1 мг/мл), инкубировали в течение 4 часов с периоди-

ческим перемешиванием. Суспензию центрифугировали при 1500 г в течение 10 мин. Образовавшийся осадок промывали 50 мМ трис-НСl буфером (pH 7.5) до отсутствия в промывных водах белка (контроль осуществляли на спектрофотометре СФ-2000 при λ= 280 нм) [9].

Метод определения протеолитической активности папаина. Определение протеолитической активности папаина проводили на субстрате азоказеине (Fluka). К 50 мг образца добавляли 200 мкл 0.05 М трис-НСl буфера с pH 7.5, 800 мкл азоказеина (0.5% в 0.05 М трис-НСl буфере, pH 7.5) и инкубировали 2 часа при 37°C. Далее добавляли 800 мкл трихлоруксусной кислоты (ТХУ) (5%), инкубировали 10 минут при -4°C, затем центрифугировали в течение 3 мин. при 13 тыс. об./мин. для удаления негидролизованного азоказеина. К 1200 мкл супернатанта добавляли 240 мкл 3% NaOH для нейтрализации кислоты, после чего измеряли оптическую плотность опытной пробы при 410 нм в 10 мм кювете. Контрольная проба содержала 800 мкл азоказеина, 800 мкл ТХУ, 50 мг образца и 200 мкл буфера (иммобилизованный фермент в контрольную пробу вносили последним, остальные операции для нее делали аналогично опытным пробам).

Единицей каталитической активности служило количество фермента, которое в условиях эксперимента гидролизует 1 мкМ субстрата за 1 мин [9]. Удельную протеолитическую активность рассчитывали по формуле:

$$A = D \cdot 1000 / 120 / 200 / C,$$

где A – протеолитическая активность препарата, мкМ/мин на 1 мг белка; D – оптическая плотность раствора при 410 нм; C – концентрация белка в пробе, мг/мл, измеренная по методу Лоури [10]; 120 – время инкубации в минутах; 200 – объем пробы; 1000 – коэффициент для пересчета в мкМ.

Все экспериментальные исследования осуществляли минимум в 8-кратной повторности. Статистическая обработка полученных результатов проводилась традиционным способом при уровне значимости 5% с использованием t-критерия Стьюдента.

Анализ содержания белка в гетерогенных препаратах показал, что наибольшее количество папаина (в мг на г носителя) сорбируется на хитозанах с молекулярными массами 50-190 кДа, 60-120 кДа, 310-375 кДа, а также на хитозане высоковязком, на хитозане из раковин креветки с молекулярной массой 190-375 кДа и на хитозане из раковин креветки со степенью деацетилирования больше 75%.

Общая активность (в ед на мл раствора) папаина оказалась выше при иммобилизации на хитозанах с молекулярными массами 50-190 кДа и 190-310 кДа.

Наибольшую удельную активность (в ед на мг белка) показали препараты папаина, иммобилизованные на матрице хитозана с молекулярной массой 140-220 кДа и на матрице хитозана с молекулярной массой 190-310 кДа.

Оптимальное соотношение содержания белка (мг на г носителя), общей активности (в ед на мл раствора) и удельной активности (в ед на мг белка) выявлено при иммобилизации папаина на матрице хитозана с молекулярной массой 190-310 кДа при использовании 0.05 М глицинового буфера с pH 9.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-1982.2020.4. Соглашение 075-15-2020-325.

Литература

1. Байдамшина Д. Р., Холявка М. Г., Шарафутдинова И. С., Хаирутдинова А. Р., Хафизова Ф. А., Закирова Е. Ю., Хафизов Р. Г., Богачев М. И., Каюмов А. Р. Растворимые и иммобилизованные папаин и

трипсин-деструкторы бактериальных биопленок. Гены и клетки. Оригинальные исследования. Т. 10. № 3. 2015. С. 106-112

2. Kamphuis I. G. Structure of papain refined at 1.65 Å resolution. J. Mol. Biol. Vol. 179. 1984. P. 233–256

3. Осипова Т. А., Тишков В. И., Варфоломеев С. Д. Краткая история создания и развития научного направления «Иммобилизованные ферменты» в России. Вестник Моск. ун-та. Серия 2: Химия. Т. 55. № 2. 2014. С. 59–70

4. Холявка М. Г., Артюхов В. Г. Иммобилизованные биологические системы: биофизические аспекты и практическое применение: учебное пособие. Издательский дом ВГУ. 2017. 261 с.

5. Варламов В. П., Ильина А. В., Шагдарова Б. Ц., Луньков А. П., Мысякина И. С. Хитин/Хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты. Успехи биологической химии. Т. 6. 2020. С. 317-368.

6. Королева В. А., Холявка М. Г., Сазыкина С. М., Ольшанникова С. С., Артюхов В. Г. Исследование сорбционной емкости кислоторастворимых хитозанов по отношению к бычьему сывороточному альбумину. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 4. С. 85-89.

7. Гладкова Ю. К. Хитозан – свойства и перспективы применения. Бюллетень медицинских интернет-конференций. Т. 5. № 6. 2015. С. 974.

8. Камская В. Е. Хитозан: структура, свойства и использование. Научное обозрение. Биологические науки. № 6. 2016. С. 36-42.

9. Королева В. А., Холявка М. Г., Артюхов В. Г., Сазыкина С. М., Тимошилова А. А., Ольшанникова С. С. Разработка методики иммобилизации фицина на матрицах кислоторастворимых хитозанов. В сборнике: Организация и регуляция физиолого-биохимических процессов. Межрегиональный сборник научных работ. Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I. Воронеж, 2015. С. 99-102.

10. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Faar A. L., Randall R. J. Protein measurement with folin-phenol reagent. The Journal of Biological Chemistry. 1951. P. 265–275.

Влияние деформационных воздействий на состав и структуру азотсодержащих соединений

М. А. Максимова¹, С. М. Решетников^{1,3},
О. М. Канунникова², В. В. Аксёнова³
masha.maksimova.maksimova@mail.ru

¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск,

²Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, г. Ижевск,

³УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

Исследовано влияние гидростатического давления, интенсивной пластической деформации кручением и механоактивации в шаровой планетарной мельнице на состав, атомную и химическую структуру оротатов калия и магния, креатина, креатинина, соединений на основе бензотриазола, циклогексиламина и морфолина.

Ключевые слова: молекулярные кристаллы, азотсодержащие гетероциклические соединения, механоактивация интенсивная пластическая деформация кручением, гидростатическое давление, структура, химическое строение.

Характерной особенностью молекулярных кристаллов являются слабые взаимодействия между молекулами, составляющими кристалл. Несмотря на то, что межмолекулярные взаимодействия относительно слабы по сравнению с ковалентными связями внутри молекул, именно они определяют структуру и физико-химические свойства молекулярных кристаллов. Высокие давления могут быть инструментом для исследования химических связей и межмолекулярных взаимодействий. От величины давления зависит, какие именно химические связи окажутся затронутыми. Так, при давлениях ниже 10 ГПа разрушаются водородные связи и ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия, а давление свыше 100 ГПа уже достаточно

для того, чтобы разорвать ковалентную внутримолекулярную связь [1, 2].

В данной работе проведено исследование разных типов деформационных воздействий (гидростатическое давление, механоактивация (МА), интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК)) на азотсодержащие соединения разной структуры и химического состава для сравнительной оценки устойчивости межмолекулярных связей. Объектами исследования явились соли оротовой кислоты (калия и магния), креатин и креатинин, малеиновая и фумаровая кислоты, соединения на основе бензотриазола, циклогексиламина и морфолина. Структурные формулы соединений на основе бензотриазола и циклогексиламина (ингибиторы ВНХ-Л-111, ВНХ-Л-405, ВНХ-Л-407) и на основе бензотриазола и морфолина (ингибиторы ВНХ-Л-20, ВНХ-Л-406, ВНХ-Л-408), синтезированные в ООО «Нефтехим» (г. С.-Петербург), приведены в работе [3].

Все использованные деформационные воздействия сопровождаются нагревом. Нагрев всех исследованных образцов до температуры плавления не привел к их деструкции или образованию нового соединения.

Гидростатическое давление (3.5 ГПа), механоактивация в шаровой планетарной мельнице и ИПДК не привели к изменению типа кристаллической структуры. Анализ дифрактограмм свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов и незначительном изменении параметров решетки.

В процессе ИПДК непрерывно регистрировалась величина момента кручения по методике, предложенной в [4].

Тип кристаллической решетки соединений в результате механоактивации и ИПДК не изменился. При этом показано, что величина момента кручения не зависит от молекулярной массы, но зависит от соотношения параметров решетки. Можно предположить, что межмолекулярные

связи в молекулярных кристаллах с моноклинной решеткой коррелируют с соотношением параметров решетки. Энергия межмолекулярных связей, по-видимому, также определяет изменение размеров кристаллитов после ИПДК. Так, размеры кристаллитов малеиновой кислоты с относительно слабыми межмолекулярными связями после 3 часов механоактивации по сравнению с исходным состоянием увеличиваются с 275 ± 11 нм до 360 ± 32 нм. В то время, как размеры кристаллитов креатина с большими межмолекулярными связями уменьшились в 4 раза с исходных 452 ± 50 нм до 107 ± 4 нм.

Кроме того, можно также предположить, что величина момента кручения зависит от порядка связи в молекулах деформируемых веществ: момент кручения веществ, в молекулах которых присутствуют связи 1,5 и 2 порядка выше, чем для веществ, имеющих близкую молекулярную массу, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями.

Химический состав исследованных веществ при действии гидростатического давления, ИПДК и МА не изменился. Однако в результате ИПДК и МА изменилась химическая структура молекул – перечисленные воздействия приводят к таутомерным превращениям, протонизации атома азота $-N=$ и образованию групп $-NH-$ в молекулах всех исследованных соединений. В свою очередь, это должно привести к изменению реакционной способности веществ.

Показано, что время жизни метастабильных таутомерных форм составляет 3-6 месяцев, в зависимости от природы соединений, подвергнутых МА. ИПДК приводит к тем же таутомерным превращениям азотсодержащих гетероциклических и нециклических соединений. Метастабильные таутомерные формы сохраняются в водных, водно-спиртовых растворах и в растворах гексана. Для исследований методом УФ-спектроскопии были приготовлены растворы ВНХ-Л в гексане, т. к. в воде растворимость

этих веществ крайне мала [3]. Анализ растворов ВНХ-Л в гексане показал, что в растворах механоактивированных веществ уменьшается концентрация азотсодержащих ароматических структур и структур с двойными связями.

Таким образом, в результате приведенной работы показано, что использованные режимы деформационных воздействий не приводят к распаду или другим химическим превращениям исследованных веществ. В тоже время, деформационные воздействия вызывают таутомерные превращения большинства из исследованных веществ. Это, в свою очередь, должно вызвать изменение реакционной способности и адсорбционной активности веществ после деформационных воздействий. Время жизни метастабильных таутомерных форм может составлять от нескольких часов, до нескольких суток.

Литература

1. Boldyreva E. V. High-pressure diffraction studies of molecular organic solids. A personal view // Acta Cryst. – 2008. – Т. А64. – С. 218 – 231.
2. Болдырева Е. В. Высокие давления и изучение супрамолекулярных систем. Лекция. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 9. – С. 1 – 16.
3. Федорова Н. С. Продукты сложной конденсации азотсодержащих соединений с альдегидами-летучие ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов. Дисс.канд.хим.наук. СПб, 2011. – 213с.
4. Каннуникова О. М., Михайлова С. С., Карбань О. В., Мухгалин В. В., Аксенова В. В., Сеньковский Б. В., Печина Е. А., Ладьянов В. И. Влияние различных деформационных воздействий на структурное состояние пираретама // Деформация и разрушение. – 2015. – № 2. – С. 9 -15.

Разработка методики иммобилизации бромелина на матрице производных хитозанов

Н. В. Малыхина¹, С. С. Ольшанникова¹, А. В. Сорокин¹,
М. С. Лавлинская¹, М. Г. Холявка^{1,2}, В. Г. Артюхов¹

natasha.malykhina2016@yandex.ru

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж,

²ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

Бромелин (КФ 3.4.22.32) – это протеолитический фермент, содержащийся в плодах и других частях растений семейства Бромелиевых (Bromeliaceae). Большое количество энзима содержится в незрелых плодах ананаса, а в зрелых плодах основная часть бромелина находится в сердцевине. Бромелин снижает повышенное кровяное давление, препятствует образованию тромбов, используется при лечении отеков и воспалений, полученных в результате ожогов или спортивных травм [1,2].

Часто ферменты являются неустойчивыми к воздействию денатурирующих факторов окружающей среды, поэтому для сохранения стабильности энзимов по отношению к внешним воздействиям целесообразно иммобилизовать их на матрице нерастворимых носителей. Иммобилизация приводит к увеличению термической стабильности фермента, дает возможность осуществлять его адресную доставку, фиксацию в определенном участке организма [3].

В качестве носителей для иммобилизации часто используют природные полимеры, которые обладают такими свойствами как доступность, наличие реакционноспособных функциональных групп, легко вступающих в различные химические реакции, а также высокой гидрофильностью. Наиболее часто для иммобилизации используют целлюлозу, хитин, хитозан, декстраны, агарозу и их производные [4].

Хитозан имеет свободные аминогруппы, его применение в качестве носителя дает хорошие результаты, так как полученные препараты иммобилизованных ферментов обладают высокой каталитической активностью и устойчивостью к микробному воздействию. Имеет место использование производных хитозана при создании косметических средств, регуляторов роста растений, очистке сточных вод [5, 6].

Целью нашего исследования была разработка методики адсорбционной иммобилизации бромелина на производных хитозана.

В качестве объекта исследования был выбран бромелин из *Ananas comosus* (Sigma), субстратом для гидролиза служил азоказеин (Sigma), носителями для иммобилизации – производные хитозана, синтезированные сотрудниками кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ВГУ: карбоксиметилхитозан с молекулярной массой 350 кДа и 600 кДа, N-сукциноилхитозан с молекулярной массой 350 кДа, N-малеоилхитозан с молекулярной массой 200 кДа и 350 кДа.

Методика адсорбционной иммобилизации бромелина [7]. К 50 мг хитозана или его производного добавляли 1 мл буферного раствора и 1 мл раствора бромелина (в концентрации 1 мг/мл), инкубировали в течение 4 часов с периодическим перемешиванием. Суспензию центрифугировали при 1500 g в течение 10 мин. Образовавшийся осадок промывали 50 мМ трис-НСl буфером (рН 7.5) до отсутствия в промывных водах белка (контроль осуществляли на спектрофотометре СФ-2000 при $\lambda = 280$ нм).

Метод определения протеолитической активности бромелина [7]. Определение протеолитической активности бромелина проводили на субстрате азоказеине (Fluka). К 50 мг образца добавляли 200 мкл 0.05 М трис-НСl буфера с рН 7.5, 800 мкл азоказеина (0.5% в 0.05 М трис-НСl

буфере, рН 7.5) и инкубировали 2 часа при 37⁰С. Далее добавляли 800 мкл трихлоруксусной кислоты (ТХУ) (5%), инкубировали 10 минут при -4⁰С, затем центрифугировали в течение 3 мин при 13 тыс об/мин для удаления негидролизованного азоказеина. К 1200 мкл супернатанта добавляли 240 мкл 3% NaOH для нейтрализации кислоты, после чего измеряли оптическую плотность опытной пробы при 410 нм в 10 мм кювете. Контрольная проба содержала 800 мкл азоказеина, 800 мкл ТХУ, 50 мг образца и 200 мкл буфера (иммобилизованный фермент в контрольную пробу вносили последним, остальные операции для нее делали аналогично опытным пробам).

Единицей каталитической активности служило количество фермента, которое в условиях эксперимента гидролизует 1 мкМ субстрата за 1 мин. Удельную протеолитическую активность рассчитывали по формуле:

$$A = D \cdot 1000 / 120 / 200 / C,$$

где А – протеолитическая активность препарата, мкМ/мин на 1 мг белка; D – оптическая плотность раствора при 410 нм; С – концентрация белка в пробе, мг/мл, измеренная по методу Лоури [8]; 120 – время инкубации в минутах; 200 – объем пробы; 1000 – коэффициент для пересчета в мкМ.

Все экспериментальные исследования осуществляли минимум в 8-кратной повторности. Статистическая обработка полученных результатов проводилась традиционным способом при уровне значимости 5% с использованием t-критерия Стьюдента.

Была проведена иммобилизация бромелина на производных хитозана. Проведены измерения содержания белка, каталитической активности и проанализирована удельная активность иммобилизованных препаратов (табл.).

Параметры образцов иммобилизованного бромелина

Содержание белка (мг/г носителя)	Общая каталитическая активность (ед/мл раствора)	Удельная каталитическая активность (ед/мг белка)
бромелин, иммобилизованный адсорбционным методом на карбоксиметилхитозане с молекулярной массой 350 кДа		
16.9±0.7	37.8±2.1	44.6±2.6
бромелин, иммобилизованный адсорбционным методом на карбоксиметилхитозане с молекулярной массой 600 кДа		
23.8±1.7	53.9±2.3	63.7±2.7
бромелин, иммобилизованный адсорбционным методом на N-сукциноилхитозане с молекулярной массой 350 кДа		
11.2±1.8	47.7±1.8	56.3±2.1
бромелин, иммобилизованный адсорбционным методом на N-малеоилхитозане с молекулярной массой 200 кДа		
6.3±0.8	89.4±8.6	105.5±10.1
бромелин, иммобилизованный адсорбционным методом на N-малеоилхитозане с молекулярной массой 350 кДа		
16.2±2.1	99.5±3.3	117.4±3.9

Оптимальное соотношение содержания белка (мг на г носителя), общей активности (в ед на мл раствора) и удельной активности (в ед на мг белка) выявлено при иммобилизации бромелина на матрице N-малеоилхитозана с молекулярной массой 350 кДа.

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-1982.2020.4. Соглашение 075-15-2020-325.

Литература

1. Киселева Т. Л., Карпеев А. А., Смирнова Ю. А., Сафонов В. П., Цветаева Е. В., Коган Л. И., Блинков И. Л., Дронов М. А. Лечебные свойства тропических плодов. Традиционная медицина. № 3(14). 2008. С. 42-48
2. Мосолов В. В. Протеолитические ферменты. Наука. 1971. 404 С.

3. Холявка М. Г., Артюхов В. Г. Имобилизованные биологические системы: биофизические аспекты и практическое применение: учебное пособие. Воронеж: Издательский дом ВГУ. 2017. 261 С.

4. Королева В. А., Холявка М. Г., Сазыкина С. М., Ольшанникова С. С., Артюхов В. Г. Исследование сорбционной емкости кислоторастворимых хитозанов по отношению к бычьему сывороточному альбумину. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 4. С. 85-89.

5. Варламов В. П., Немцов С. В., Тихонов В. Е. Хитин и хитозан: природа, получение и применение. Российское хитиновое общество. 2010. 292 С.

6. Скрябин К. Г. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. Наука. 2002. 368 С.

7. Королева В. А., Холявка М. Г., Артюхов В. Г., Сазыкина С. М., Тимошилова А. А., Ольшанникова С. С. Разработка методики иммобилизации фицина на матрицах кислоторастворимых хитозанов. В сборнике: Организация и регуляция физиолого-биохимических процессов. Межрегиональный сборник научных работ. Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I. Воронеж, 2015. С. 99-102.

8. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Faar A. L., Randall R. J. Protein measurement with folin-phenol reagent. The Journal of Biological Chemistry. 1951. P. 265-275.

Изучение взаимодействия наночастиц пористого кремния с живыми клетками с использованием оптических методов КРС и люминесцентной микроскопии

*Д. Е. Максимова¹, Я. В. Евстратова^{2,1}, У. А. Цурикова¹
maksutova.de16@physics.msu.ru, yannaevstratova@gmail.com,
natashina78@yandex.ru*

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, г. Москва,*

²*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
г. Пущино*

В настоящее время наночастицы на основе различных органических и неорганических материалов находят применение в медицине в качестве наноконтейнеров для доставки лекарств [1,2]. Особое внимание уделяется наночастицам на основе пористого кремния (НЧ ПК), сочетающими в себе преимущества использования твердотельных пористых материалов со свойствами биорастворимости, что, как показано, обуславливает низкую токсичность данных наночастиц. НЧ ПК могут использоваться для диагностики и терапии (тераностики) различных заболеваний [3-10].

В данной работе изучена динамика растворения наночастиц НЧ ПК в модельной жидкости на примере натрий-фосфатного буфера (наночастицы помещали в диализный мешок), и в живых клетках с помощью таких оптических методов, как микро-спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), и люминесцентная микроскопия.

Водные суспензии НЧ ПК были получены измельчением массивов пористых кремниевых нанонитей (КНН), которые, в свою очередь, получались методом металл-стимулированного химического травления.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлено, что КНН имеют пористую структуру и

представляют собой вытянутые вдоль кристаллографического направления [100] нитеобразные структуры диаметром около 200 нанометров, составляющие 25 микрометров в длину (см. рис. 1а). Структурные свойства НЧ ПК изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рис. 1б). Показано, что НЧ ПК представляют собой 10-90 нм в диаметре пористые частицы. Наличие ярких колец в дифракционной картине (см. вставку рис. 1б) указывает на то, что наночастицы представляют собой агломераты мелких нанокристаллов кремния.

Методом спектроскопии КРС показано, что при инкубации НЧ ПК в натрий-фосфатном буфере при температуре 37°C происходит их полное растворение, на что указывает низкочастотный сдвиг максимума и падение интенсивности спектра после 6 часов, а затем и полное исчезновение сигнала после 24 часов инкубации (см. рис. 1в). Размер нанокристаллов кремния рассчитывался из положения максимума в спектре КРС формуле [5]:

$$D = 0.543 \left(\frac{52.3}{\Delta\omega} \right)^{0.63}, \quad (1)$$

где $\Delta\omega$ – сдвиг максимума спектра КРС КТ относительно $520,5 \text{ см}^{-1}$ (максимум сигнала КРС кристаллического кремния). Рассчитанный по формуле (1) размер КТ кремния после одного часа инкубации составлял 4,6 нм, а после 6 часов – 3,6 нм.

Также исследовалась биodeградация НЧ ПК *in vitro* в клетках ЗТЗ НИН с использованием метода конфокальной люминесцентной микроскопии (см. рис. 1г) и КРС. Было показано тушение фотолюминесценции, падение интенсивности и низкочастотный сдвиг сигнала КРС, что указывает на растворение наночастиц в клетках.

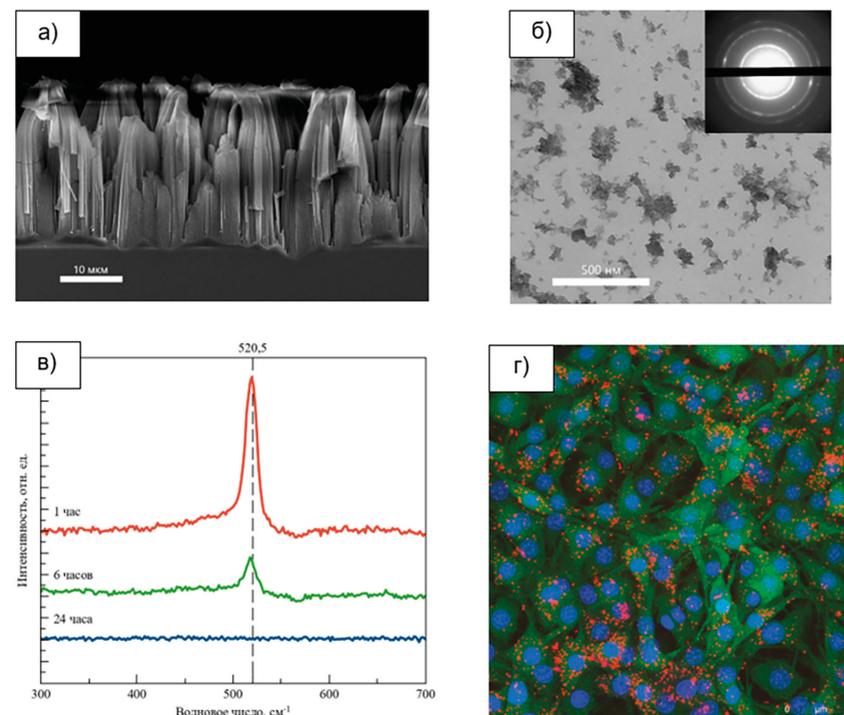


Рис. 1. а) микрофотография СЭМ массивов КНН, вид сбоку; б) микрофотография ПЭМ НЧ ПК, на вставке в левом верхнем углу – дифракционная картина электронов от НЧ ПК.; в) спектры КРС НЧ ПК после инкубации в натрий-фосфатном буфере при температуре 37°C в течение 1, 6, 24 часов; г) конфокальная микроскопия клеток ЗТЗ НИН после инкубации 24 часа с НЧ ПК (наночастицы видны как яркие красные точки).

Авторы выражают благодарность в. н. с. Кудрявцеву А. А. за эксперименты *in-vitro*. Работа выполнена под руководством с. н. с. Осминкиной Л. А. при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90122.

Литература

1. Anselmo A. C., Mitragotri S. Nanoparticles in the clinic // *Bioengineering & translational medicine*. 2016, №1(1). p. 10-29.
2. Zhang L., Gu F. X., Chan J. M., Wang A. Z., Langer R. S., Farokhzad O. C. Nanoparticles in medicine: therapeutic applications and developments // *Clinical pharmacology & therapeutics*. 2008, №83(5). p. 761-769.
3. Anderson S. H. C., Elliott H., Wallis D. J., Canham L. T., Powell J. J. Dissolution of different forms of partially porous silicon wafers under simulated physiological conditions // *Physica Status Solidi (A)*. 2003, №197(2). p. 331-335.
4. Bimbo L. M., Sarparanta M., Santos H. A., Airaksinen A. J., Mäkila E., Laaksonen T., Peltonen, Lehto V.-P., Hirvonen J., Salonen J. Biocompatibility of Thermally Hydrocarbonized Porous Silicon Nanoparticles and their Biodistribution in Rats // *ACS Nano*. 2010, №4(6). p. 3023-3032.
5. Park J. H., Gu L., Von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N., Sailor M. J. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications // *Nature Mater*. 2009, №8(4). p. 331-336.
6. Tolstik E., Osminkina L. A., Matthäus C., Burkhardt M., Tsurikov K. E., Natashina U. A., Timoshenko V. Yu., Heintzmann R., Popp J., Sivakov V. Studies of silicon nanoparticles uptake and biodegradation in cancer cells by Raman spectroscopy // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2016. №12(7), p. 1931-1940.
7. Gongalsky M., Tsurikova U. A., Storey C. J., Evstratova Y. V., Kudryavtsev A. A., Canham L. T., Osminkina L. A. The effects of drying technique and surface pre-treatment on the cytotoxicity and dissolution rate of luminescent porous silicon quantum dots in model fluids and living cells // *Faraday Discussions*. 2020. 222, p. 318-331.
8. Gu L., Hall D. J., Qin Z., Anglin E., Joo J., Mooney D. J., Howell S. B., Sailor M. J. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles // *Nature Communications*. 2013, №4(1). p. 1-7.
9. Peng F., Su Y., Wei X., Lu Y., Zhou Y., Zhong Y., Lee S.-T., He Y. Silicon-Nanowire-Based Nanocarriers with Ultrahigh Drug-Loading Capacity for In Vitro and In Vivo Cancer Therapy // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013, №52(5). p. 1457-1461.
10. Maximchik P. V., Tamarov K., Sheval E. V., Tolstik E., Kirchnerberger-Tolstik T., Sivakov V., Zhivotovsky B., Osminkina L. A. Biodegradable porous silicon nanocontainers as an effective drug carrier for regulation of the tumor cell death pathways // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2019. 5(11), p. 6063-6071.

Формирование графена на полиимидной пленке

*К. Г. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Е. Фатеев, Д. Л. Булатов,
А. С. Соломенникова*

k.mikheev@udman.ru

Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

В настоящее время графен вызывает повышенный интерес среди исследователей, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Материалы на основе графена имеют огромный потенциал для использования в оптике и электронике, медицине и во многих других областях науки и техники. Тем не менее, высокая стоимость, высокая комплексность и малая эффективность при синтезе графена, ограничивает коммерциализацию устройств на его основе. Совсем недавно было обнаружено, что возможен синтез графена при комнатной температуре с помощью излучения углекислотного лазера на полиимидной (ПИ) пленке [1]. Такой метод формирования графена является весьма простым в реализации и позволяет за короткое время формировать на поверхности углеродосодержащего материала графен произвольной площади в виде произвольных фигур. К настоящему времени показана перспективность использования лазерно-индуцированного графена (ЛИГ) для различных приложений, например, для изготовления микросуперконденсаторов, различных датчиков, электрокатализаторов и микрофлюидных систем.

В настоящем докладе представлены результаты наших экспериментов по формированию ЛИГ с помощью сфокусированного излучения непрерывного CO₂ лазера на ПИ пленке [2]. Полученные плёнки были характеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

На рисунке 1 а, б представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видно, что плёнка представляет собой пористую лепестковую структуру. Размер пор может достигать нескольких микрометров, а толщина лепестков составляет ~ 100 нм. Примечательно, что лепестки образуют связанную сеть, что обуславливает высокую проводимость пленки.

Спектр комбинационного рассеяния света и внешний вид плёнки ЛИГ показан на рисунке 1 в и во вставке к этому рисунку соответственно. состоит из четырех главных линий: D (1330 см^{-1}), D' (1616 см^{-1}), G (1579 см^{-1}) и G' (2660 см^{-1}). Принимая во внимание соотношение амплитуд пиков и их положения можно сказать, что наблюдаемая структура представляет собой многослойный графен, между слоями которого присутствует вращательное смещение.

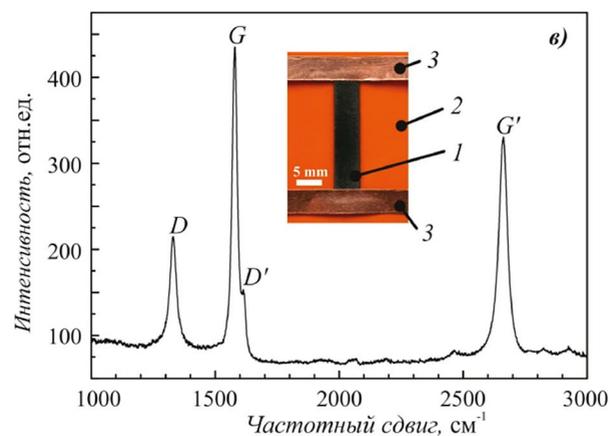
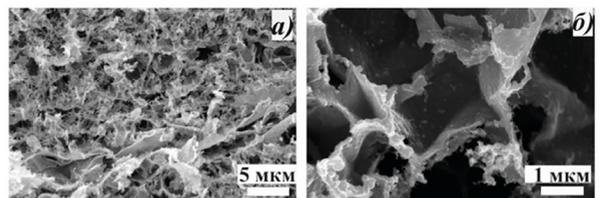


Рис. 1.

В докладе обсуждаются другие характерные особенности полученной плёнки ЛИГ и возможные способы её применения в фотонике и оптоэлектронике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-72-00071). Эксперименты выполнялись с использованием оборудования центра коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., et al. Nat. Commun. V. 5. 2014. 5714. P. 1-8
2. Михеев К. Г., Зонов Р. Г., Булатов Д. Л., Фатеев А. Е., Михеев Г. М. Письма в ЖТФ. Т. 46. Вып. 9. 2020. С.51-54.

Методы определения эффективных механических свойств композиционных материалов

Р. М. Мосина, И. М. Кузьмин, А. И. Мосин, Г. А. Гордеев

rinetta.mosina@bk.ru

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск

В исследованиях эффективных механических свойств композиционных материалов выделяют четыре основных подхода: аналитические модели на ячейке, стохастические модели, прямое моделирование и численный расчет. В представленной работе рассматривается два подхода определения эффективного модуля Юнга: прямое моделирование и аналитические модели на ячейке.

Ключевые слова: модели Фойгта-Рейса, модель Хашина-Штрикмана, композитный материал, модуль Юнга.

Аналитический расчет по модели на ячейке для эффективного модуля Юнга осуществлялся с использованием моделей Фойгта, Рейса, Хашина, Штрикмана, а также модели, основанной на работах Кристенсена [2]. Модели Фойгта и Рейса [1] применимы для описания механических свойств композитных материалов, для которых характерны близкие по значению величины модулей упругости. В случае пористых композитов такой подход дает широкую вилку возможных значений эффективных механических свойств материала. Модели Хашина и Штрикмана [1] позволяют получить максимально точные ограничения снизу и сверху на механические свойства композитных материалов, без учета геометрии включений. В случае пористых композитов модель Хашина позволяет более точно оценить эффективные механические свойства материала. Особенностью модели Кристенсена является учет начальной относительной плотности порошкового материала, что позволяет до-

статочно эффективно моделировать эффективные свойства порошковых и пористых материалов. На рис. 1 приведены результаты расчета эффективного модуля Юнга для различных пористых спеченных композитов железа.

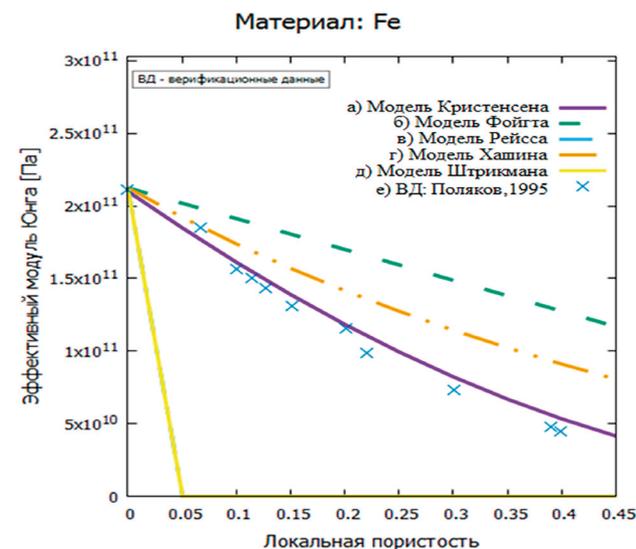


Рис. 1. Результаты расчета модуля Юнга модельного композита, по моделям: а) Кристенсена, б) Фойгта, в) Рейса, г) Хашина, д) Штрикмана и е) пористый спеченный композит железа [3]

Расчет эффективных значений модуля Юнга в рамках прямого моделирования осуществляется в несколько этапов. На первом этапе строятся 3D-модели с необходимой пористостью (см. рис. 2а).

Далее одну из граней необходимо зафиксировать, а к противоположной приложить усилие. Усилие выбирается таким образом, чтобы напряжения, возникающие в теле, были много меньше, чем предел упругости материала (рис. 2б).

После нагружения строится сечения внутри модели, которые будут иметь относительную площадь равную относительному объему занимаемого телом. Далее рассчиты-

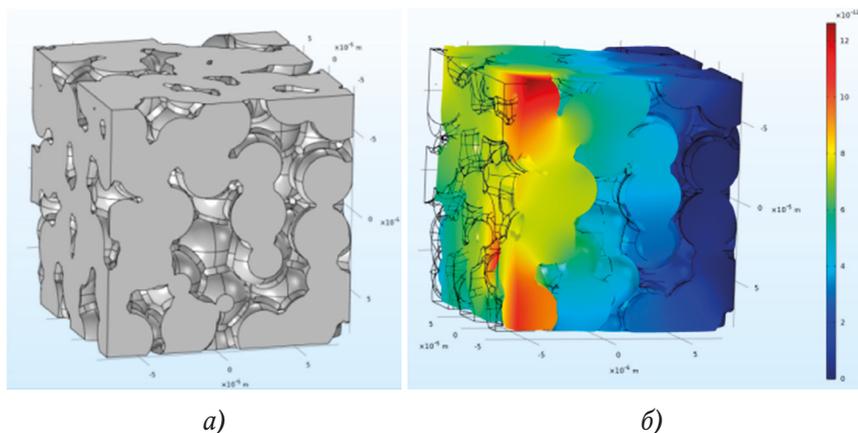


Рис. 2. Пример моделирование: а) 3D-модель композитного материала (с пористостью $\epsilon=0.23$ в виде кубического тела, заполненного шарами, б) 3D-модели композитного материала после деформации ($\epsilon=0.23$)

вается среднее значение для деформаций Δl и напряжений по Мизесу σ . В таблице 1 приведены найденные значения эффективных механических свойств композитного материала.

Таблица 1.

Теоретические значения $E_{bifteor}$, ГПа

ϵ	0.4	0.32	0.23
Расчет по модели	77,2	119	147
Табличные данные	117	133	150

По данным, представленным в таблице 1, можно отметить, что при малых значениях пористости получаемая величина модуля упругости достаточно хорошо согласуется с теоретическими значениями.

Автор выражает благодарность за финансовую и организационную поддержку в проведении исследований ФГУП ВНИИФ и ГК Росатом в рамках проекта ЕОП МТ-97 по созданию системы инженерного анализа «Виртуальный 3D-принтер».

Литература

1. Победра Б. Е. Механика композиционных материалов. – М: Московский университет, 1984.
2. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М: Мир, 1982.
3. Поляков В. В., Головин А. В. Модули упругости пористых материалов // Физика металлов и металловедение. – 1995. – Т. 79, – № 2. – С. 57-60.
4. Ковальченко М. С. Механические свойства изотропных пористых материалов. 1. Упругие и реологические свойства // Порошковая металлургия. – 1993. – №3. – С. 89-96.

**Геометрические свойства
координационных полиэдров 3d-металлов
в изоморфных рядах гетерометаллических
комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Co}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$
и $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$
и в изодиморфном ряду
 $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1\dots 0$)**

*М. Н. Никитина^{1,2}, Ф. Ф. Чаусов¹, Н. В. Сомов³,
Н. В. Ломова¹, И. С. Казанцева¹*

nikitinamn5623@gmail.com

¹УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск,

²Удмуртский государственный университет, г. Ижевск,

³Нижегородский государственный университет

им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

В последнее время большое внимание уделяется изучению комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты $\text{H}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$ (H_6NTP) с металлами [1], которые успешно применяются в качестве ингибиторов коррозии стали в водных средах [2]. Ранее были обстоятельно изучены индивидуальные комплексы NTP с медью [3], никелем [4], кобальтом [5] и цинком [6]. Комплексы с Cu, Co и Zn имеют $\text{Na}_4[\text{M}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Координационный полиэдр (КП) 3d-металла – ТБП, в плоскости основания которой лежат атомы кислорода трех различных PO_3 -групп молекулы лиганда, в одной вершине – атом азота, в противоположной вершине – атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис.1). В комплексе NTP с Ni $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ КП – октаэдр, в трех меридионально расположенных вершинах которого находятся атомы кислорода различных PO_3 -групп молекулы лиганда, а в трёх других вершинах – атом азота, молекула воды и атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис.2). Ис-

следован ряд смешанных гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1\dots 0$) [7–9]. Однако кристаллохимические закономерности в рядах гетерометаллических комплексов Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP исследованы не были.

В настоящей работе описывается синтез гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Co}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1\dots 0$) и сравнительный анализ особенности кристаллической структуры комплексов NTP в изоморфных рядах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP и в изодиморфном ряду Cu–Ni–NTP.

Смешанные комплексы получали, растворяя навески гидроксокарбонатов в водном растворе 1 моль NTP (предварительно дважды перекристаллизованной, не более 0.3% PO_4^{3-} и 4 моль NaOH (х. ч., ГОСТ 4328-77). Кристаллы смешанных комплексов выращивали при комнатной температуре при медленном испарении растворителя.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах Rigaku XtaLAB Pro: Kappa single Xcalibur и Oxford Diffraction Sapphire3 Gemini S. Первичные фрагменты структур были найдены прямым методом. Положения атомов определили из разностного синтеза электронной плотности и уточнили для неводородных атомов в анизотропном, а для атомов водорода – в изотропном приближении методом наименьших квадратов (МНК) по $|F|^2$.

Определение атомной доли меди, кобальта и цинка в полученных кристаллах проводили титриметрическим методом по ГОСТ 10398-76 (титрование никеля, кобальта и цинка после осаждения меди дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, определение содержания меди по разности).

При образовании кристаллических продуктов в системах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP наблюдается совершенный изоморфизм и образуется только одна триклинная фаза. Её состав, соответственно, $[(\text{Cu},\text{Co})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

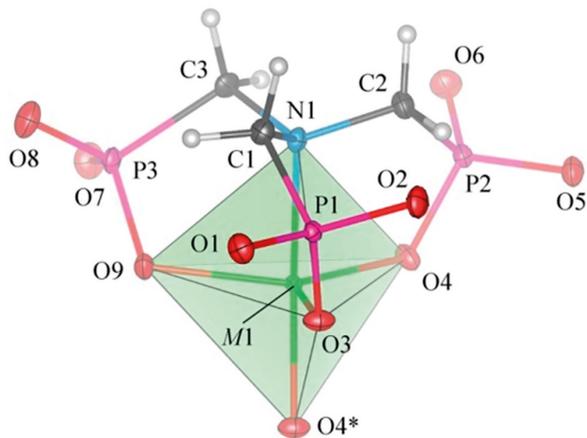


Рис. 1. Структура внутренней координационной сферы комплекса $\text{Na}_4[\text{M}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

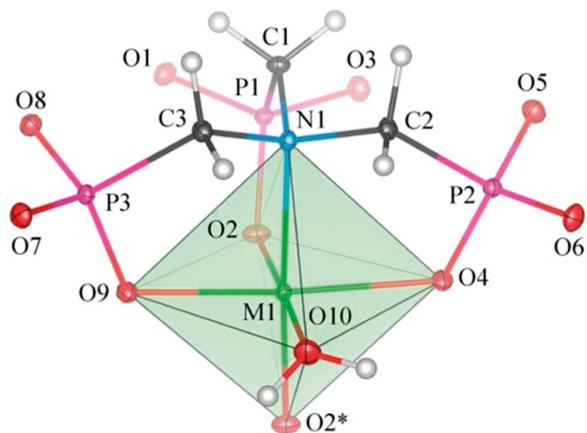


Рис. 2. Структура внутренней координационной сферы комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

или $[(\text{Cu},\text{Zn})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, а строение сходно со строением фазы $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Однако, в отличие от монометаллических комплексов Cu, Co и Zn, позиции атомов кислорода одной из PO_3 -групп разупорядочены относительно поворота этой группы примерно на $18\text{--}20^\circ$ вокруг оси P–C (рис. 3).

В системе Cu–Ni–NTP зависимость атомной доли меди в полученных кристаллических фракциях $x_{\text{Cu}(\text{крист.})}$ от атомной доли меди в растворе $x_{\text{Cu}(\text{р-р})}$ имеет ярко выраженный нелинейный характер, а кристаллы с $x_{\text{Cu}(\text{крист.})} = x_{\text{Cu}(\text{р-р})}$, образуются при $x_{\text{Cu}(\text{р-р})} \approx 1/4$. Это указывает на наличие энергетического барьера для замещения атомов преобладающего металла в кристаллической фазе. Для систем Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP во всем интервале значений $x_{\text{Cu}(\text{р-р})} = 0\text{--}1$ элементный состав кристаллической фазы близок к элементному составу раствора.

В качестве геометрических характеристик КП атома 3d-металла в системах Cu–Ni–NTP, Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP исследовали длины связей M–N и M–O, валентные углы и общую характеристику подобия КП правильным геометрическим телам – степень подобия Φ [10].

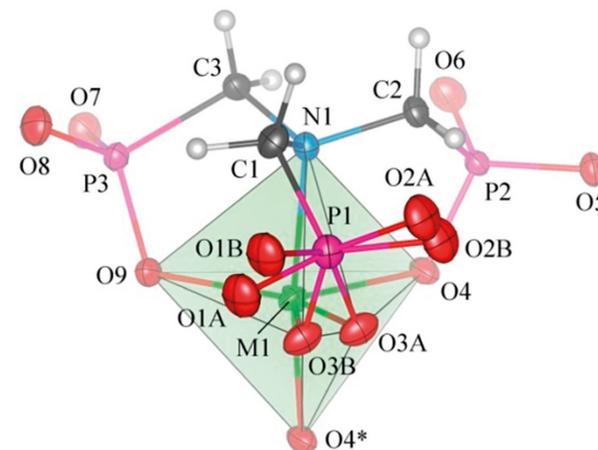
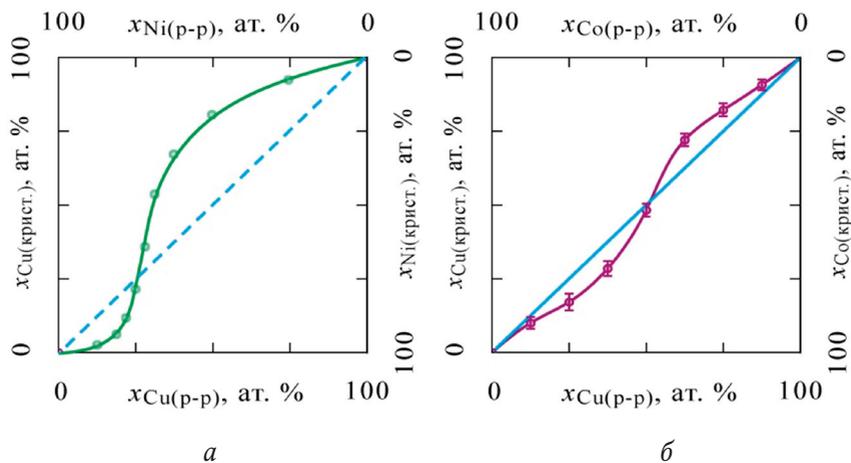


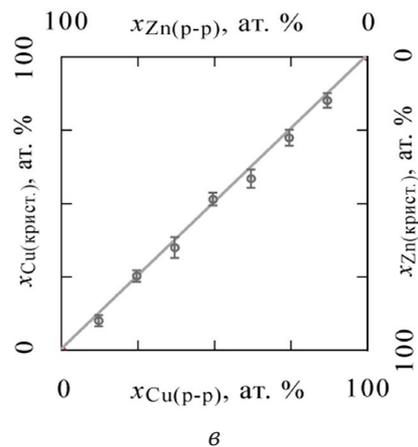
Рис. 3. Структура внутренней координационной сферы комплекса $\text{Na}_4[(\text{M}_1, \text{M}_2)\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Для систем Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP за эталонный полиэдр принимали правильную ТБП и определяемое значение Φ определяли за $\Phi(\text{ТБП})$. Для системы Cu–Ni–NTP, в которой образуют комплексы как с ТБП, так и с октаэ-



а

б

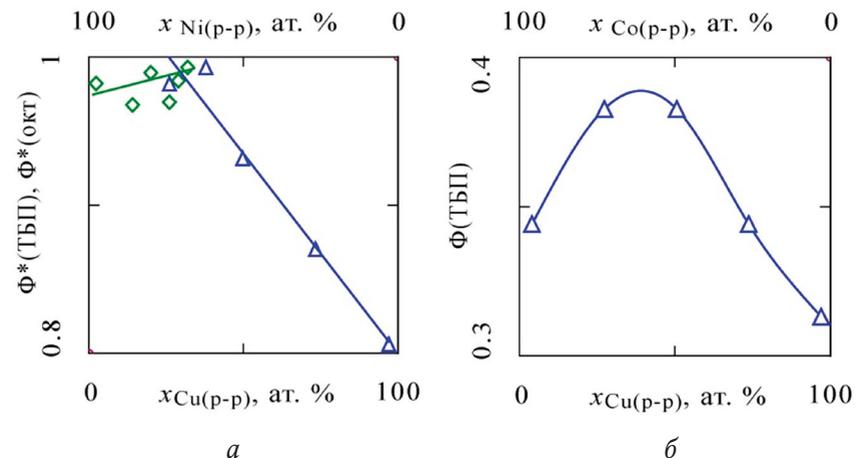


в

Рис. 4. Зависимость $x_{Cu(крист.)}$, ат. % от $x_{Cu(p-p)}$, ат. % по данным комплексонометрического анализа для систем Cu-Ni-NTP (а), Cu-Co-NTP (б) и Cu-Zn-NTP (в).

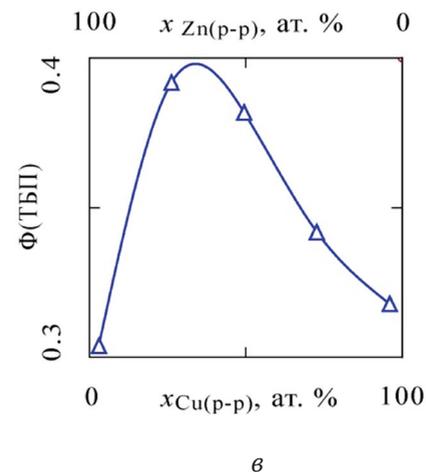
дрической координацией, определяли степень подобия Φ (ТБП), а также правильному октаэдру Φ (окт), а чтобы обеспечить возможность их сопоставления друг с другом, нормировали на максимальное значение: $\Phi^*(ТБП) = \Phi(ТБП)/\Phi(ТБП)_{max}$, $\Phi^*(окт) = \Phi(окт)/\Phi(окт)_{max}$.

Можно было ожидать, что степень подобия КП правильным полиэдрам (ТБП или октаэдру) будет максимальна для индивидуальных монометаллических комплексов. Однако оказалось, что зависимость Φ (ТБП) и Φ (окт) от атомной доли меди в растворе $x_{Cu(p-p)}$ для всех систем имеет ярко вы-



а

б



в

Рис. 5. Зависимость $\Phi(ТБП)$ и $\Phi(окт)$ от $x_{Cu(p-p)}$, ат. % для систем Cu-Ni-NTP (а), Cu-Co-NTP (б) и Cu-Zn-NTP (в). Значения $\Phi^*(ТБП)$ и $\Phi^*(окт)$ нормированы на максимум.

раженный максимум для гетерометаллических комплексов (рис. 5).

Характер наблюдаемых зависимостей $\Phi(x_{\text{Cu}(p-p)})$ различен. В системах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP зависимость имеет плавный максимум в широкой области составов смешанных комплексов. А в ряду Cu–Ni–NTP зависимость имеет вид ломаной, состоящей из двух линейных участков для моноклинной фазы $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и триклинной фазы $\text{Na}_4[(\text{Cu},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

В работе предпринята попытка объяснить наблюдаемые аномалии в координационной симметрии гетерометаллических кристаллических структур.

Литература

5. Cabeza A., Ouyang X., Sharma C. V. K., et al. // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 2325–2333.
6. Кузнецов Ю. И. // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. №1. С. 79–93.
7. Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. №2. С. 233–239.
8. Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М., Федотова И. В. // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. №2. С. 238–246.
9. Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М., Федотова И. В. // *Координационная химия.* 2015. Т. 41. № 12. С. 729.
10. Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. №1. С. 71–75.
11. Chausov F. F., Lomova N. V., Somov N. V., Kazantseva I. S., Kholzakov A. V., Sapozhnikov G. V., Zakirova R. M. // *Journal of crystal growth.* 2019. V. 524. P. 125187.
12. Чаусов Ф. Ф., Ломова Н. В., Сомов Н. В., Решетников С. М., Воробьев В. Л., Казанцева И. С. // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* 2020. Т. 84. № 9. С. 1313–1316.
13. Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Ломова Н. В., Воробьев В. Л., Казанцева И. С., Сапожников Г. В., Закирова Р. М. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 5. С. 756–769.
14. Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М., Решетников С. М., Шишкин А. С., Шумилова М. А., Александров В. А., Петров В. Г. // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 5. С. 737–748.

Мемристорные свойства пленок оксида олова, полученных методом реактивного магнетронного распыления

Е. Л. Осипов, С. В. Рябцев

Egopriest@yandex.ru

ВГУ, г. Воронеж

Одним из направлений современной микро и наноэлектроники является разработка новых принципов функционирования элементов энергонезависимой перезаписываемой памяти. Среди таких разработок можно выделить устройства на основе так называемого мемристорного эффекта. Начало этих исследований было положено около 50 лет назад [1], однако всплеск интереса к мемристорному эффекту появился позднее, после работы Струкова и сотрудников (2008) [2]. Как показано в этой и последующих работах, мемристорные устройства по своим характеристикам могут создать серьезную конкуренцию аналогичным приборам компьютерной памяти.

Мемристорный эффект появляется в изменении сопротивления полупроводниковой оксидной пленки под действием протекающего по ней тока. Основной причиной такого переключения считают электромиграцию вакансий кислорода в нестехиометричном оксиде (для оксидных полупроводников n-типа).

Целью настоящей работы была отработка технологии изготовления мемристорной структуры на основе нестехиометричного оксида олова нанесенного на подложку монокристаллического кремния, который служил одним из электродов в такой структуре. В качестве другого электрода использовался зонд из металлического индия. Нестехиометрия SnO_{2-x} обеспечивалась путем вариации состава плазмообразующей реактивной среды при магнетронном

распылении оловянной мишени. Содержание кислорода в аргоне изменялось от 10 до 20 объемных процентов при давлении плазмообразующей среды 10^{-3} торр. Нестехиометрия получаемой пленки оксида олова контролировалась методом оптической спектроскопии. Вблизи области фундаментального поглощения пленок оксида олова (~340-400 нм) обнаружены особенности спектров отличные от бездефектных образцов.

Резистивное переключение структур исследовалось методом циклических вольт-амперных характеристик (ВАХ) на частоте 100 Гц.

На рис.1 показаны ВАХ структуры Si-SnO_{2-x}-In, на которых наблюдается резистивное переключение в области 2-3 В. Эффект переключения имеет ступенчатый характер, который связан с наличием нескольких путей протекания тока (филаментами), расположенных под индиевым зондом.

Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение характеристик резистивного переключения путем оптимизации технологических режимов получения слоев SnO_{2-x}.

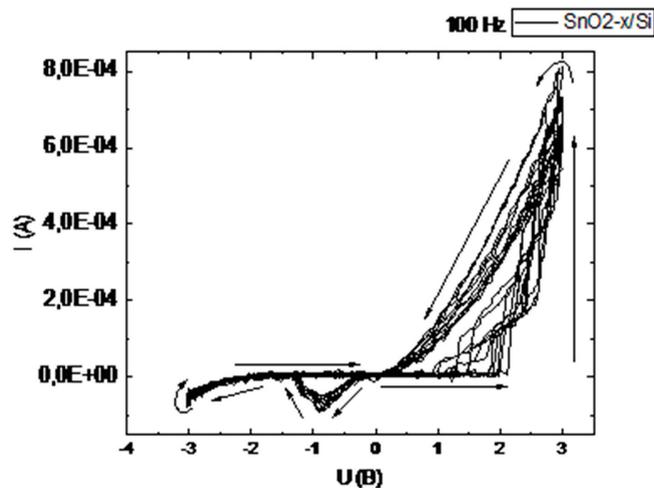


Рис. 1. ВАХ структуры Si-SnO_{2-x}-In.

Литература

1. Chua L. O. Memristor-The missing circuit element. IEEE Transactions on Circuit Theory, (1971), 18, 507–519.
2. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S. The missing memristor found. Nature, (2008), 453, 80–83.

Исследование фоточувствительности коллагеназы, свободной и иммобилизованной на матрице хитозана методом ИК-спектроскопии

С. М. Панкова^{1,2}, М. Г. Холявка^{1,3}, В. Г. Артюхов¹

sazykina.93@mail.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж,

²Воронежский государственный медицинский университет
им. Н. Н. Бурденко, г. Воронеж,

³Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

Знание механизмов первичных стадий фотобиологических процессов необходимо для понимания путей трансформации энергии поглощенных квантов света в таких явлениях, как фотосинтез, зрение, повреждающее (фотолиз) и лечебное действие (фототерапия) ультрафиолетового (УФ) и лазерного излучений. Использование протеолитических ферментов в медицине и фармацевтике приобретает все большую популярность. Основным недостатком растворимой формы ферментов является их быстрая инактивация за счет протеолиза.

Коллагеназа является уникальным ферментом, который способен избирательно гидролизовать коллаген, входящий в состав соединительной ткани живого организма. Бактериальная коллагеназа может быть использована в диагностических и лабораторных целях: для удаления некротических тканей из ран, лечения заболеваний глаз, операционных спаек, для профилактики морщин, ускорения рассасывания швов и рубцовых образований [1,2].

Комплексное использование эффектов УФ-излучения, бактериальной коллагеназы и хитозана, возможно, будет способствовать более быстрому восстановлению раны или ожога и сокращению сроков заживления кожных покро-

вов, поэтому целью нашей работы было изучить особенности и закономерности воздействия УФ-излучения на процессы фотомодуляции свободной и иммобилизованной на матрице хитозана коллагеназы.

В качестве объекта исследования была выбрана коллагеназа из *Clostridium histolyticum* фирмы Sigma-Aldrich, субстратом для гидролиза служил бычий сывороточный альбумин (БСА) фирмы Sigma-Aldrich, носителями для иммобилизации – два вида хитозана, синтезированных ЗАО «Биопрогресс»: хитозан пищевой кислоторастворимый среднемoleкулярный (M_r = 200 кДа, степень деацетилирования (СД) 82%), хитозан кислоторастворимый высокомолекулярный (M_r = 350 кДа, СД = 94.85%). Иммобилизацию коллагеназы на хитозане проводили адсорбционным методом. Определение количества белка в препаратах и каталитической активности фермента осуществляли модифицированным методом Лоури [3].

УФ-облучение растворов свободной и иммобилизованной коллагеназы проводили при их непрерывном перемешивании магнитной мешалкой в термостатируемой кювете (20 ± 1°С) с помощью ртутно-кварцевой лампы типа ДРТ-400 через светофильтр УФС-1 с полосой пропускания 240–390 нм в течение 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 мин. Доза облучения составила соответственно 151, 453, 755, 1510, 3020, 4530 и 6040 Дж/м². Регистрацию ИК-спектров анализируемых образцов осуществляли в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex-70 (Германия). Спектры снимались с неориентированных порошковых образцов. Статистическую обработку полученных результатов проводили с использованием t-критерия Стьюдента, различия признавали значимыми при p < 0.05.

Для анализа наблюдаемых эффектов после УФ-облучения мы зарегистрировали ИК-спектры коллагеназы, иммобилизованной на матрице средне- и высокомолекулярного хитозанов, до и после облучения образцов УФ-светом в дозах 151, 453, 755, 1510, 3020, 4530 и 6040 Дж/м². При воздействии УФ-излучения во всем диапазоне исследуемых нами доз на образцы коллагеназы и кислоторастворимого среднемолекулярного хитозана происходит смещение пика 602 см⁻¹ в сторону уменьшения значений волновых чисел, а при дозе 755 Дж/м² и выше в спектре образца появляется пик 1257 см⁻¹ (оба пика обусловлены взаимодействием ν-CN и ν-CO). Кроме того, полоса в области 1408 см⁻¹ при воздействии УФ-света во всем диапазоне доз расщепляется на две – 1378–1382 и 1414–1418 см⁻¹. Полосы в этой области соотносятся с угловой деформацией и осевым растяжением групп C–H.

Каталитическая активность свободной коллагеназы в водном растворе под воздействием УФ-света модулируется в большей степени, чем в иммобилизованном состоянии. Иммобилизация приводит к увеличению стабильности гетерогенного биокатализатора по отношению к УФ-облучению по сравнению со свободным энзимом. Образование связей между коллагеназой и матрицей как среднемолекулярного, так и высокомолекулярного хитозанов в значительной мере повышает фотоустойчивость иммобилизованного фермента, вероятно, за счет возрастания жесткости третичной структуры коллагеназы при адсорбции на хитозане. Эффекты совместного действия УФ-излучения и коллагеназы из *Clostridium histolyticum*, иммобилизованной на матрице средне- и высокомолекулярного хитозанов, следует учитывать при терапии гнойных ран и ожогов, осложненных бактериальной инфекцией, так как после образования комплекса с хитозаном фермент не снижает своей каталитической активности при воздействии УФ-света в

дозах до 6040 Дж/м². Подобное сочетание терапевтических агентов (УФ-излучение, хитозан и иммобилизованная на нем коллагеназа) может выступать в перспективе как эффективный метод вкупе с антибиотиками и химиопрепаратами при лечении ожогов, ран и раневых инфекций, в том числе устойчивых к действию антибиотиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта РФФИ 19-34-50042 мол_нр, а также в форме гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-1982.2020.4, соглашение 075-15-2020-325.

Литература

1. Andrew T. Gabrielson B. A., Jonathan T., Spitz B. A. and Wayne J. G. Hellstrom, MD, Sex Med Rev. 2018. V.6(1) P.143-156.
2. Van Wart H. E. Handbook of proteolytic enzymes. 2013. – V. 1. – P. 607-611.
3. Логинова О. О., Холявка М. Г., Артюхов В. Г., Беленова А. С. Вестник ВГУ. Серия «Химия. Биология. Фармация». 2013. №2. С. 116–119.

Синхротронное излучение: степень поляризации

О. В. Петрова¹, А. Е. Мингалева¹, К. А. Бакина^{1,2}

teiou@mail.ru

¹ФМИ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар,

²СГУ им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар

Важной и востребованной характеристикой синхротронного излучения (СИ), при проведении исследований методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии поглощения [1], является степень его линейной поляризации. Использование СИ с высокой степенью линейной поляризации или ее расчет позволяет экспериментально измерять спектральные зависимости сечения поглощения рентгеновского излучения в абсолютной шкале в МБ с последующим определением распределения сил осцилляторов в мягком рентгеновском диапазоне (30-1500 эВ) для перехода электронов с основного уровня на систему свободных молекулярных орбиталей π -и -симметрии, а также является одним из условий корректного определения ориентации адсорбированных на поверхности вещества молекул. Степень линейной поляризации падающего на образец синхротронного пучка зависит как от параметров синхротрона, так и оборудования канала выхода СИ.

Как известно, СИ сосредоточено в плоскости орбиты, благодаря релятивистским эффектам остро направлено и сосредоточено в конусе с углом раствора $\theta = \frac{1}{\gamma}$, где $\gamma = \frac{E}{m_0 c}$, – релятивистский фактор, а m_0 , e и E – масса, заряд и энергия электронов на орбите, соответственно. СИ в целом характеризуется эллиптической поляризацией, включающей две компоненты вектора электронного поля – параллельную E_{\parallel} и перпендикулярную E_{\perp} плоскости орбиты вращения электронов. Знак эллиптической поляризации меняется при

переходе через плоскость вращения излучающих электронов, при этом в плоскости вращения электронов излучение характеризуется наибольшей степенью линейной поляризации. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что параллельная I_{\parallel} составляющая интенсивности СИ распределена с максимумом, а перпендикулярная I_{\perp} – с минимумом в плоскости орбиты (рис. 1) [2]. Однако на практике оказывается (рис. 1а), что I_{\perp} не падает до нуля в направлении плоскости орбиты, что означает, что даже при наблюдении в плоскости орбиты излучение не является строго линейно поляризованным.

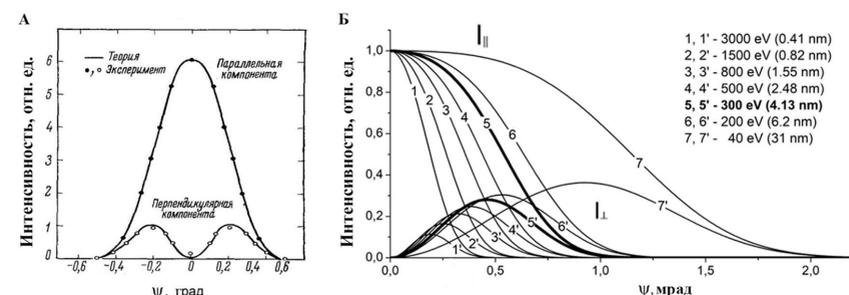


Рис. 1. Параллельная I_{\parallel} и перпендикулярная I_{\perp} составляющие СИ:
А – рассчитанные теоретически (линии) и измеренные экспериментально на синхротроне NBS с энергией $E=180$ эВ для излучения с длиной волны $\lambda=500$ нм (точки) [4];
Б – рассчитанные теоретически для RGLB BESSYII, для энергий фотонов $\epsilon = 40 - 800$ эВ.

Величина суммарной интенсивности $I(\lambda, \psi)$ СИ зависит от критической длины волны λ_0 , угла между направлением излучения и плоскостью орбиты ψ , а также от выбора длины волны λ (или энергии ϵ) испускаемых фотонов и может быть рассчитана по формуле:

$$I(\lambda, \psi) = \frac{27}{32\pi^3} \cdot \frac{e^2 c}{R^2} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^4 \gamma^8 [1 + (\gamma\psi)^2]^2 \left[K_{\frac{2}{3}}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} \right] \quad (1)$$

$$\xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda} [1 + (\gamma\psi)^2]^{\frac{3}{2}}$$

где $K_{\frac{2}{3}}(\xi)$ и $K_{\frac{1}{3}}(\xi)$ – функции Бесселя второго рода, а первый и второй члены в больших квадратных скобках описывают интенсивности компонент $I_{\parallel}(\lambda, \psi)$ и $I_{\perp}(\lambda, \psi)$, соответственно.

Высокая степень линейной поляризации около 98% может быть достигнута при выделении излучения в малом вертикальном угле вблизи плоскости орбиты электрона путем уменьшения входной щели канала выхода излучения по вертикали [2, 3]. С другой стороны, при проведении исследований методами мягкой рентгеновской спектроскопии с использованием дифракционной решетки в качестве диспергирующего элемента такое уменьшение размера щели будет приводить к уменьшению интенсивности мягкой (низкоэнергетической) компоненты рентгеновского излучения в падающем пучке, увеличению вклада интенсивности жесткого (высокоэнергетического, более 1200 эВ) рентгеновского излучения и, как следствие, к увеличению фонового излучения кратных порядков дифракции. Расчет распределения мягкой ($\epsilon = 40, 200, 300, 500, 800$ эВ) и жесткой ($\epsilon = 1500, 3000$ эВ) компонент рентгеновского излучения в зависимости от вертикального угла раствора выходной щели для Русско-Немецкого канала выхода и монохроматизации СИ (Russian-Germany dipole beamline, RGBL) синхротрона BESSYII демонстрируется на рис. 1б.

В данной работе проводится расчет степени линейной поляризации рентгеновского СИ для канала RGBL BESSYII (г. Берлин, Германия) [4]. RGBL предназначен для исследований фотоэмиссии и фотопоглощения с высоким разрешением в области энергий фотонов 30-1500 эВ, что соответствует мягкому рентгеновскому излучению. В системе канала RGBL в качестве входной щели используется тороидальное фокусирующее зеркало длиной 750 мм и шириной 60 мм, расположенное под углом 87.5° относительно падающего пучка, перед монохроматором. Зеркало обеспе-

чивает прием излучения от источника в горизонтальном и вертикальном углах (от плоскости орбиты) $\varphi_w = 3$ мрад и $\varphi_n = 2.5$ мрад, соответственно.

Расчет степени линейной поляризации $P(\lambda, \psi)$ в зависимости от длины волны падающих квантов λ (или энергии ϵ) и вертикального угла между направлением излучения и плоскостью орбиты вращения излучающих электронов был основан на теоретическом подходе Кунца [5] и выполнен для различных энергий фотонов ($\epsilon = 40, 200, 300, 500, 800$ эВ), согласно выражению:

$$P(\lambda, \psi) = \frac{E^2}{E_{\parallel}^2 + E_{\perp}^2} = \frac{K_{\frac{2}{3}}^2(\xi)}{K_{\frac{2}{3}}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1+(\gamma\psi)^2}} K^2(\xi), \quad \xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda} [1 + (\gamma\psi)^2]^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

для синхротрона BESSY II используются следующие значения: $E = 1.7$ ГэВ и $\lambda_c = 0.495$ нм. Расчет интегральной степени линейной поляризации $P(\lambda, \psi_n)$, проводился путем интегрирования $P(\lambda, \psi)$ в диапазоне углов $0 - \psi_n$.

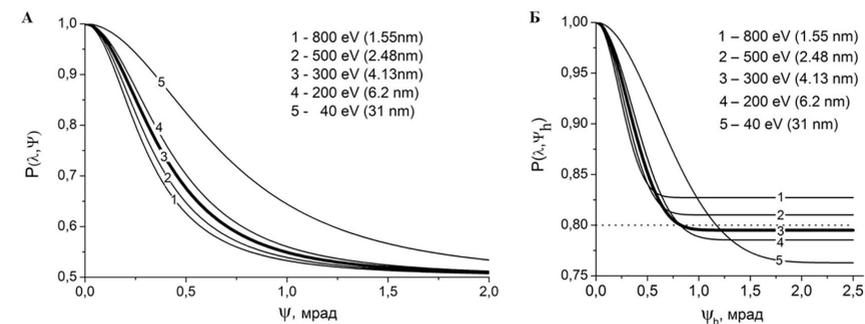


Рис. 2. Теоретически рассчитанные для RGBL BESSY II:
А – зависимости степени линейной поляризации $P(\lambda, \psi)$;
Б – зависимости интегральной степени линейной поляризации $P(\lambda, \psi_n)$

Результаты расчетов (см. рис. 2) показывают, что интегральная линейная поляризация СИ RGBL BESSY II для энергий фотонов $\epsilon = 40, 200, 300, 500, 800$ эВ равна $P(40) = 0.76$, $P(200) = 0.78$, $P(300) = 0.79$, $P(500) = 0.81$, $P(800) =$

0.83 соответственно, а для диапазона энергий 200-800 эВ находится в интервале 0.75-0.85(75-85%). Для диапазона энергий в области 1s-края поглощения атома углерода (280-320 эВ) интегральная линейная поляризация СИ RGBL BESSY II достигает 80 %. Далее эти данные могут быть использованы при изучении угловых зависимостей сечения поглощения НОРГ в области C1s-края поглощения.

Работа выполнена при поддержке двухсторонней программы Российско-Германской лаборатории на BESSY II, Программы фундаментальных исследований УрО РАН 18-10-2-23.

Литература

4. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin: Springer Verlag, 1992. p. 403.
5. Codling K., Madden R. P. J. Appl. Phys. No. 36. 1964. P. 380–387.
6. Sokolov A. A., Eggenstein F., Erko A. et al. Advances in Metrology for X-Ray and EUV Optics V. V. 92060J. 2014.
7. Fedoseenko S. I., Vyalikh D. V., Iossifov I. E. et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. V. 505. 2003. P.718
8. Kunz C. Synchrotron Radiation Techniques and Applications. Berlin: Springer, 1979. p. 421.

Углеродсодержащие материалы, полученные методами карбонизации и парогазовой активации

Т. А. Писарева, А. М. Ризванова, С. М. Решетников

tatianaapisareva@gmail.com

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

Созданию новых материалов электродов суперконденсаторов (СК) посвящено множество статей и обзоров, охватывающих широкую гамму материалов [1-5]. Наибольший интерес на данном этапе исследований привлекает разработка технологий, позволяющих получать электроды с гибридной композиционной структурой на основе оксидов металлов [6-8], проводящих полимеров [9,10], углеродных наноструктурных материалов [11-13].

Углерод наиболее широко исследуется и используется в качестве материала электродов СК благодаря своим химическим и физическим свойствам, таким как высокая электропроводимость и удельная поверхность, пористость, температурная стабильность и невысокая стоимость производства. Большое число работ посвящено свойствам и структуре активированных углей, аэрогелей, одностенных и многостенных нанотрубок, а также графена. Определенный интерес представляет изучение сырьевой базы для получения древесного активированного угля и повышение его физико-технической характеристик. Например, при переработке грецкого ореха на ядра или высококачественное масло в качестве отхода образуется скорлупа грецкого ореха, которая составляет в среднем 51–59% от веса самого ореха. Черная зола скорлупы грецкого ореха обладает превосходными свойствами и не уступает по качеству лучшим маркам активного угля.

В данной работе рассматривается возможность использования метода карбонизации и парогазовой активации для изготовления электродов СК с высокой удельной поверхностью. В связи с этим в данной работе была поставлена цель разработать технологию получения электродов суперконденсаторов на основе синтезированного активированного угля, полученного из природных углеродсодержащих материалов с применением метода карбонизации и парогазовой активации.

Формирование углеродсодержащих материалов из скорлупы грецкого ореха включало следующие этапы получения:

- Подготовка сырья: промывка 2-3 раза в воде для удаления примесей и пыли, далее осуществляли сушку при комнатной температуре в течение 24 часов с последующим дроблением до фракции не более 5 мм. Для удаления маслянистых веществ применяли метод термообработки скорлупы в воде при температуре 80-90°C.

- Карбонизация: термическая обработка в среде аргона без доступа воздуха при температуре 450-800°C в камерной высокотемпературной электропечи ПТ 0,7 5/12,5 ЗАО «Накал» в течение 30 минут. Полученный после отжига материал измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм.

- Парогазовая активация: выполняли в печи в среде насыщенного пара (водяной пар H₂O) в диапазоне температур от 400 до 700°C, время активации 30 мин.

Структура, полученных таким образом углеродсодержащих порошковых материалов, представлена на рис. 1. Из СЭМ-изображений видно, что частицы порошка имеют хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм (рис. 1). Порошок характеризуется низким содержанием минеральных компонентов (табл. 1).

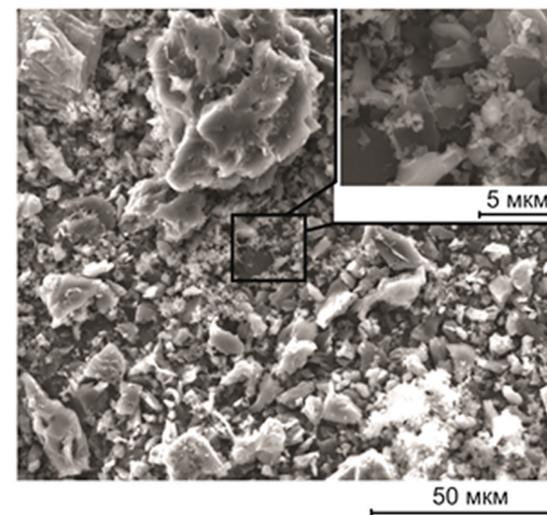


Рис. 1. СЭМ-изображение углеродсодержащих порошковых материалов, полученных методами карбонизации и парогазовой активации

Результаты измерений функциональных характеристик показали перспективность использования синтезируемых материалов в качестве электродного материала суперконденсаторов.

Таблица 1.

Элементный состав углеродсодержащих порошковых материалов

Элемент	Вес. %	Атом. %
C	76.81	84.69
O	15.22	12.60
Al	0.35	0.17
K	2.78	0.94
Ca	4.84	1.60

Литература

1. Kotz R., Carlen M. // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. N 15-16. P. 2483-2498.
2. Sarangapani S., Tilak B. V., Chen C. P. // *Journal of the electrochemical society*. 1996. V. 143. N 11. P. 3791-3799.
3. Zhang Y., Feng H., Wu X. et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 11. P. 4889-4899.
4. Simon P., Gogotsi Y. // *Nature materials*. 2008. V. 7. N 11. P. 845-854.
5. Yu G., Xie X., Pan L. et al. // *Nano Energy*. 2013. V. 2. N 2. P. 213-234.
6. Lee K. K., Chin W. S., Sow C. H. // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2. N 41. P. 17212-17248.
7. Ye R., Peng Zh., Wang T. et al. // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 9. P. 9244-9251.
8. Ёи Ч.-Ч., Бао Ш.-Ю., Лю Ж.-Й. и др. // *Электрохимия*. 2015. V. 51. № 8. P. 883-890 (Ji Ch.-Ch., Bao Sh.-J., Lu Zh.-J. et al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015. V. 51. N 8. P. 782-788).
9. Нижегородова А. О., Кондратьев В. В. // *Электрохимия*. 2014. T. 50. № 12. С. 1292-1298 (Nizhegorodova A. O., Kondratiev V. V. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2014. V. 50. N 12. P. 1157-1163).
10. Pan L., Qiu H., Dou C. et al. // *International journal of molecular sciences*. 2010. V. 11. N 7. P. 2636-2657.
11. Frackowiak E. // *Physical chemistry chemical physics*. 2013. V. 9. № 15. P. 1774-1785.
12. Lee S. W., Gallant B. M., Byon H. R. et al. // *Energy & Environmental Science*. 2011. V. 4. N 6. P. 1972-1985.
13. Kim T. Y., Jung G., Yoo S. et al. // *ACS Nano*. 2013. V. 7. № 8. P. 6899-6905.

Исследования поверхности и объемной части массивов кремниевых нанонитей синхротронным методом спектроскопии XANES

А. К. Пислярук¹, Е. В. Паринаова¹, Д. А. Коюда¹,
В. Сиваков², С. Ю. Турищев¹

pisliaruk@phys.vsu.ru

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж
²Лейбниц Институт Фотонных Технологий, Йена, Германия

Массивы нанонитевидного кремния (НК), сформированные методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления (MAWCE), являются перспективным наноструктурированным объектом. Эти могут объекты обладают такими физико-химическими свойствами, как устойчивая интенсивность фотолюминесценции при комнатной температуре, низкий коэффициент отражения, низкая теплопроводность, и др. Перспективными являются и структуры, в которых массивы НК используются для функционализации их чрезвычайно развитой поверхности, которая достигается путем осаждения или покрытия перспективными материалами матрицы нитевидного кремния.

Актуальными вопросами являются исследования атомного и электронного строения экспериментальными рентгеноспектральными методами, дающими прямую информацию о специфике локального атомного окружения и физико-химическом состоянии. Известно, что метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure) дает информацию о локальной парциальной плотности свободных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости. Использование высокоинтенсивного синхротронного излучения установок класса «мегасайенс»

является необходимым условием регистрации спектров высокого разрешения, особенно, когда речь идет о наноматериалах, которые, как правило, характеризуются малыми объемами пробы. Наконец, наиболее разрешенными энергетически являются спектры XANES, полученные при возбуждении неглубоких остовных уровней в ультрамягком рентгеновском диапазоне длин волн. Это приводит к чрезвычайной чувствительности к поверхности рентгеновских спектров, например, $L_{2,3}$ уровень кремния с диапазоном тонкой структуры вблизи края около 99-115 эВ дает информацию о локальном окружении атомов кремния в области, не превышающей 5 нм от поверхности. С другой стороны, исследования наноструктур, таких как НК, требуют понимания специфики атомного и электронного строения в глубине массива нанообъектов, там, где они имеют развитую 3D поверхность, недоступную в целом для диагностических возможностей метода XANES и иных методик, обладающих поверхностной чувствительностью (фото- и Оже- электронная спектроскопия, др.).

В работе нами предложен метод, позволяющий получить информацию о физико-химическом состоянии, атомном и электронном строении 3D развитой поверхности в глубине нитевидной структуры. Морфология образцов НК, сформированных в различных режимах, была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Далее для достижения внутренней («внутри-объемной») части формируемого массива НК поверхностно-чувствительным методом XANES половина площади поверхности каждого образца механически удалялась путем однократного проведения специально подготовленным лезвием в перчаточном шкафу (glove-box) в инертной атмосфере аргона, препятствующей модифицирующему взаимодействию с атмосферным кислородом. Далее механически модифицированные образцы через шлюзовую камеру устанавливались в объем много-

камерной системы спектрометра Российско-германского канала синхротронного накопительного кольца BESSY II (Helmutz-Zentrum-Berlin) без контакта с атмосферой.

Выбранная технология характерна тем, что поверхность образца остается не модифицированной или подверженной химическим или физическим воздействиям. Локальная атомная структура остается неизменной, а согласно последующим исследованиям методом сканирующей электронной микроскопии, большая часть нитей скалывается, и небольшое количество фиксируется на поверхности под углом, вскрывая «боковые» части. Таким образом, предложенная механическая модификация позволяет получить XANES сигнал с объемной части массива НК, включая подложку.

Были получены Si $L_{2,3}$ и ОК спектры XANES высокого разрешения с нетронутой и механически модифицированной частями подготовленных проб. Полученные рентгено-спектральные данные показали различные характеристики локального окружения атомов кремния и кислорода в поверхностной и «объемной» части массива НК, наблюдаемые в силу различия в режимах и особенностях процессов, протекающих при формировании массивов. Продемонстрирована применимость предлагаемого способа изучения атомного и электронного строения объемной части наноструктур поверхностно-чувствительными методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

АВ ИНИТЮ моделирование К-края рентгеновского поглощения кремния в моносилициде железа

Г. П. Потуданский, Я. А. Пешков

potudanskiy@phys.vsu.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

С развитием современных технологий, таких как спинтроника, наноэлектроника и нанофотоника, возникает необходимость в точных исследованиях материалов. Полупроводниковые устройства, такие как спин-полевые транзисторы, являются одними из возможных кандидатов для замены металлооксидных устройств. Для полноценного исследования перспективных магнитных многослойных наноструктур, состоящих из слоев на основе железа и прослоек на основе кремния [1], необходимо исследовать возможность образования соединений на границе слоев. Наряду с дисилицидом [2], одним из таких соединений может быть моносилицид железа FeSi. Целью данной работы является теоретическое моделирование рентгеновского поглощения FeSi вблизи К-края поглощения кремния.

Моносилицид железа (FeSi) принадлежит к кубической сингонии, имеет пространственную группу симметрии 198_{R213} и элементарную ячейку с параметрами $a = b = c = 4.4860 \text{ \AA}$, которая содержит 4 формульные единицы [3].

В рамках теории функционала плотности (DFT) были проведены расчеты электронной структуры FeSi в программном пакете Wien2k, в основе которого лежит полнопотенциальный метод присоединённых плоских волн с локальными орбиталями (FP-APW+lo). Для моделирования спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) зонный расчет выполнялся в возбужденном состоянии. Для моделирования возбужденного

состояния кремния необходимо создать суперъячейку, где в зоне проводимости имеется дополнительный электрон, взятый у одного из атомов кремния на 1s-уровне. Суперъячейка, представляющая собой ячейку большего объёма, необходима для того, чтобы исключить взаимодействия соседних возбужденных атомов кремния.

На рис. 1 приведено сравнение зарегистрированного экспериментально К-края поглощения кремния XANES в моносилициде железа (FeSi_exp) [4] и расчетного спектра (FeSi_calc). Край поглощения находится при энергии $\sim 1835 \text{ эВ}$, за которым следует главный максимум при энергии $\sim 1841 \text{ эВ}$ и локальный максимум при энергии $\sim 1849 \text{ эВ}$. При энергиях выше $\sim 1855 \text{ эВ}$ вступает в дело другой механизм рассеяния – EXAFS (расширенная тонкая структура рентгеновского поглощения), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

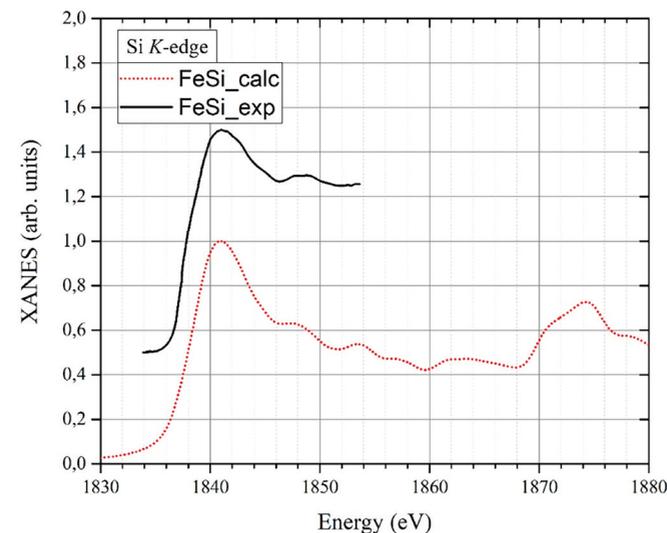


Рис. 1. Сравнение теоретического и экспериментального [4] XANES К-спектров кремния в FeSi.

Смоделированный спектр не описывает механизм EXAFS, поэтому экспериментальный спектр при энергиях выше ~1855 эВ будет отличаться, поскольку в нём этот вклад будет учитываться.

Литература

1. Potudanskii G. P., Kurganskii S. I., Domashevskaya E. P. Materials Research Express. V. 6. N11. 2019. P. 1150g9.
2. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S. Physica status solidi (b). V. 218. N 2. 2000. P. 431-439
3. Nicheng S., Wenji B. A. I., Guowu L. I., Ming X.I.O.N.G., Jingsu Y.A.N.G., Zhesheng M. A., He R. Acta Geologica Sinica-English Edition. V. 86. N 3. 2012. P. 533-538
4. Weijs P. J. W. et al. Physical Review B. V. 41. N 17. 1990. P. 11899-11910.

Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в диоксиде кюрия

А. Е. Путкова², Ю. А. Тетерина², М. В. Рыжков³,
К. И. Маслаков¹, А. Ю. Тетерин², К. Е. Иванов²,
С. Н. Калмыков¹, В. Г. Петров¹

andrei.putkov@mail.ru

¹Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва,

²Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», г. Москва,

³Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

На основе результатов расчета кластера SmO_8 в приближении самосогласованного поля релятивистского метода дискретного варьирования (ССП РДВМ) дана интерпретация экспериментального рентгеноэлектронного спектра диоксида кюрия в диапазоне энергий связи от 0 до 50 эВ, полученного в работе [1] с использованием $\text{AlK}\alpha$ возбуждающего излучения, построена фундаментальная схема молекулярных орбиталей (МО). Найдено, что сложная структура в спектрах РФЭС валентных электронов SmO_2 возникает в основном из-за образования внешних (ВМО) и внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). Они включают в свой состав кроме $\text{Sm } 6s, 6p, 5f, 6d, 7s$ и $\text{O } 2s, 2p$ атомных орбиталей (АО) также и частично заполненные $\text{Sm } 7p$ АО. Из результатов расчета кластера SmO_8 установлено, что $\text{Sm } 5f$ АО в основном принимают участие в образовании ВМО, а $\text{Sm } 6p$ АО не являются основными, а наряду с $6d$ АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО, тогда как $\text{Sm } 6s$ АО практически не участвуют в химической связи. Найдено, что в диоксиде кюрия населенность $\text{Sm } 5f$ -состояний за счет ковалентных эффектов возрастает по сравнению с диоксидами легких актиноидов [2-5], а структура $\text{Sm } 6d$ -, $7s$ - и $7p$ - уровней в SmO_2 мало

меняется по сравнению с UO_8 [2] и другими кластерами легких актиноидов. Эти уровни вместе с O 2s- и O 2p- полосами образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются An 5f-состояния в соответствии со степенью их заполнения.

Из-за высокой ковалентности связи в SmO_2 , населенности атомных орбиталей и заряд кюрия оказались иными, чем принимаемые в ионном приближении. С учетом валентной ионной конфигурации $\text{Sm}^{n+} 6s^2 6p^6 5f^{6.82} 6d^{1.56} 7s^{0.26} 7p^{0.54}$ ($Q_{\text{Sm}^{n+}} = +0.82 e^-$) для кластера SmO_8 определен эффективный заряд кюрия, который равен +0.82 электрона. Эта величина существенно меньше значения +4 e^- (электрона), ожидаемого в ионном приближении ($\text{Sm}^{4+} 6s^2 6p^6 5f^2 6d^0 7s^0$, $Q_{\text{Sm}^{4+}} = +4 e^-$). Незанятые в ионном приближении Sm 6d АО содержат 1.56 электрона. Это характеризует определяющую роль ковалентных эффектов в диоксиде кюрия.

Также в настоящей работе оценен вклад электронов отдельных МО в прочность химической связи. Для этого использовались величины заселенностей перекрывания для различных пар атомных орбиталей кюрия и кислорода. Из оценки вклада валентных электронов в химическую связь найдено, что электроны ВМО на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Таким образом, фундаментальная схема МО для SmO_2 , построенная с учетом экспериментальных и расчетных данных, позволяет не только понять природу формирования химической связи в этом диоксиде, но и лежит в основе расшифровки тонкой структуры других рентгеновских спектров SmO_2 .

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

Литература

1. Veal B. W., Lam D. J., Diamond H., Hoekstra H. R., X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk, and Cf. Phys. Rev. B 15(6), 2929-2942 (1977).

3. Teterin Yu. A., Teterin A. Yu. X-ray spectral methods in investigation of the UO_2 electronic structure. Radiochemistry 47 (2005), pp. 440-446.

4. Teterin Yu. A., Teterin A. Yu., Ivanov K. E., Ryzhkov M. V., Maslakov K. I., Kalmykov St. N., Petrov V. G., Enina D. A. X-ray photoelectron spectroscopy structure and chemical bond nature in NpO_2 . Phys. Rev. B 89 (2014), pp. 035102.

5. Teterin Yu. A., Maslakov K. I., Teterin A. Yu., Ivanov K. E., Ryzhkov M. V., Petrov V. G., Enina D. A., Kalmykov St. N. Electronic structure and chemical bonding in PuO_2 . Phys. Rev. B 87 (2013), pp. 245108.

6. Teterin Y. A., Maslakov K. I., Ryzhkov M. V., Teterin A. Y., Ivanov K. E., Kalmykov S. N., Petrov V. G. X-ray photoelectron spectra structure and Chemical bonding in AmO_2 . Nuclear Technology & Radiation Protection. 30(2) 83-98 (2015).

Микрочастицы хитозана как перспективный полимер для создания комплекса с папаином

Ю. А. Редько¹, С. С. Ольшанникова¹, М. Г. Холявка^{1,2},
В. Г. Артюхов¹
redkoju@yandex.ru

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет,
г. Севастополь

В настоящее время возрастает интерес к использованию биологически активных веществ растительного происхождения. К таким веществам относятся некоторые цистеиновые протеазы. Комплексы протеолитических ферментов с нерастворимыми полимерами могут найти практическое применение в области биомедицины и ветеринарии. Благодаря своим уникальным физико-химическим, биологическим и физиологическим свойствам хитозан является перспективным полимером для синтеза из него микро- и наночастиц.

Папаин (КФ 3.4.22.2) – гидролитический фермент, выделяемый из очищенного млечного сока дынного дерева. Он относится к группе тиоловых протеаз, проявляет каталитическую способность в диапазоне температур 40-70^oC, активен при значениях рН от 4.5 до 9.0 [1, 2].

Хитозан – аминоксахарид, макромолекулы которого состоят из случайно связанных β-(1-4)D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамина. Хитозан является катионным полисахаридом основного характера [3, 4]. Получают хитозан из хитина. В природе он встречается в клеточных стенках грибов и панцирях ракообразных. Хитозан обладает такими свойствами как биосовместимость, биodeградируемость, высокая биологическая активность,

а также имеет ярко выраженные иммуностимулирующие свойства. Микрочастицы хитозана рассматриваются в качестве носителей лекарственных веществ [5, 6].

Целью нашего исследования было получение комплексов папаина с микрочастицами хитозана, синтезированных без и с добавлением аскорбиновой кислоты, для дальнейшего применения в биомедицине и ветеринарии.

В качестве объекта исследования был выбран папаин из *Carica papaya* (Sigma), субстратом для гидролиза служил азоказеин (Sigma), микрочастицы получали из кислоторастворимого среднемoleкулярного (СМ, 200 кДа) и высокомолекулярного (ВМ, 350 кДа) хитозанов (ЗАО «Биопрогресс»).

Процесс получения микрочастиц хитозана осуществляли следующим образом: 300 мг хитозана растворяли в 100 мл 0.3% раствора уксусной кислоты при механическом перемешивании, далее добавляли 3% раствор NaOH со скоростью 5 мл/мин при постоянном перемешивании до образования осадка белого цвета и значения рН среды выше 11. Раствор пропускали через фильтр (размер пор 0.45 мкм), фильтрат промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН раствора, на который воздействовали ультразвуком на дезинтеграторе Qsonica Sonicators (Япония) в течение 5 мин (20 кГц).

Микрочастицы хитозана с аскорбиновой кислотой синтезировали, согласно следующей методике: 300 мг хитозана растворяли в 100 мл 0.3% раствора уксусной кислоты при механическом перемешивании, добавляли 50 мг аскорбиновой кислоты, далее приливали 3% раствор NaOH со скоростью 5 мл/мин при постоянном перемешивании до образования осадка белого цвета и значения рН среды выше 11. Раствор пропускали через фильтр (размер пор 0.45 мкм), фильтрат промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН раствора, на который воздейство-

вали ультразвуком на дезинтеграторе Qsonica Sonicators (Япония) в течение 5 мин (20 кГц).

Размеры микрочастиц измеряли на приборе Nano Zetasizer ZS (Malvern Instruments, США). Обратный рассеянный свет от He/Ne-лазера мощностью 4 мВт (632.8 нм) собирали под углом 173°С.

Комплекс папаина и микрочастиц хитозана получали следующим образом: раствор папаина (20 мг/мл в 50 мМ глициновом буфере, рН 9.0) смешивали в равных объемах с раствором наночастиц хитозана и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч.

Стабильность комплексов фермента и микрочастиц оценивали при 37°С в течение 7 суток с последующим измерением каталитической активности через определенные промежутки времени (0, 1, 4, 8, 24, 48, 72, 96, 120, 144 и 168 ч) по количеству окрашенного продукта реакции в результате расщепления субстрата азоказеина [7].

Микрочастицы среднемолекулярного хитозана, синтезированные без добавления аскорбиновой кислоты, представляют собой сферические частицы со средним размером 0.190 мкм, дзета-потенциал которых колеблется в пределах от -1 до -28 мВ. Средний размер микрочастиц среднемолекулярного хитозана, синтезированных с добавлением аскорбиновой кислоты, равен 0.220 мкм, дзета-потенциал – в пределах от -11 до -34 мВ.

Микрочастицы высокомолекулярного хитозана, синтезированные без добавления аскорбиновой кислоты, были со средним размером 0.220 мкм и дзета-потенциалом от -15 до -150 мВ. Средний размер микрочастиц высокомолекулярного хитозана, синтезированных с добавлением аскорбиновой кислоты, был равен 2.669 мкм, дзета-потенциал изменялся в пределах от 0 до -7 мВ.

В ходе проделанной работы нам удалось синтезировать микрочастицы среднемолекулярного и высокомолекуляр-

ного хитозанов без и с добавлением аскорбиновой кислоты. Получены комплексы этих микрочастиц с растительным ферментом папаином. При определении стабильности комплексов микрочастиц хитозана и папаина наблюдалось снижение протеолитической активности препарата в течение семи суток. Комплекс папаина и микрочастиц хитозана, синтезированных с добавлением аскорбиновой кислоты, показал более высокие значения протеолитической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук МД-1982.2020.4. Соглашение 075-15-2020-325.

Литература

1. Королева В. А., Холявка М. Г., Сазыкина С. М. Физико-химические и кинетические свойства папаина, иммобилизованного на матрице среднемолекулярного хитозана. Организация и регуляция физиолого-биохимических процессов. 2016. С. 78-81.
2. Столяр И. А., Григорян Д. В., Никогосян А. Р. Папаин и другие сульфидрильные протеолитические ферменты. Новая наука: история становления, современное состояние, перспективы развития. 2020. С. 275-277.
3. Королева В. А., Холявка М. Г., Сазыкина С. М., Ольшанникова С.С., Артюхов В.Г. Исследование сорбционной емкости кислоторастворимых хитозанов по отношению к бычьему сывороточному альбумину. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 4. С. 85-89.
4. Королева В. А., Холявка М. Г., Артюхов В. Г., Сазыкина С. М., Тимошилова А. А., Ольшанникова С. С. Разработка методики иммобилизации фицина на матрицах кислоторастворимых хитозанов. В сборнике: Организация и регуляция физиолого-биохимических процессов. Межрегиональный сборник научных работ. Воронежский государственный аграрный университет им. Императора Петра I. Воронеж, 2015. С. 99-102.
5. Абдуллин В. Ф., Артёменко С. Е., Овчинникова Г. П. Технология и свойства хитозана из панциря речного рака. Вестник СГТУ. Том 1. 2016.

7. Bae K., Moon C., Lee Y., Park T. Intracellular Delivery of Heparin Complexed with Chitosan-g-Poly (Ethylene Glycol) for Inducing Apoptosis. *Pharmaceutical Research*. Vol. 26. № 1. 2009. P. 93-100.

8. Королева В. А., Холявка М. Г., Ольшанникова С. С., Артюхов В. Г. Разработка методики получения комплексов фибрина с наночастицами хитозана с высоким уровнем протеолитической активности. *Биофармацевтический журнал*. Т. 10. №. 4. 2018. С. 36-40.

Влияние нитрилотриметиленфосфонатных комплексов на коррозионно-электрохимическое поведение стали

Д. О. Шаклеина, С. М. Решетников

darya.shakleina.97@mail.ru, smr41@mail.ru

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

В настоящее время большинство металлических изделий подвергается коррозии ввиду химического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой, тем самым приводя к разрушению металлических конструкций.

Применение ингибиторов коррозии – известный способ защиты металлов и сплавов на их основе от вредоносного воздействия окружающей среды. Ингибирующие вещества обладают свойствами создавать невидимые тончайшие слои, препятствующие разрушению на поверхности металлов [1, 2].

Комплексонами называют органические молекулы, в число которых входит большое количество основных и кислотных донорных центров, которые располагаются так, чтобы при их взаимодействии с катионами металлов замыкались более двух циклов, при этом обеспечивающие образование достаточно устойчивых комплексных соединений [3].

Для исследования защитных свойств от коррозии на металле рассмотрим нитрилотриметиленфосфонатный комплекс цинка в сравнении с некоторыми другими комплексами НТФ.

Цинковый комплекс НТФ наиболее часто применяется для антикоррозионной обработки поверхности черных металлов. Данное вещество действует не только как ингибитор коррозии, но и как ингибитор солеотложений, в состав которого входит ион нитрилотриметиленфосфонатоцинка (рис.1).

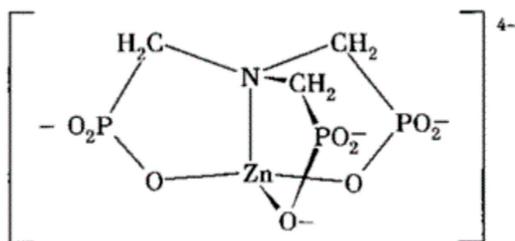


Рис. 1. Формула иона нитрилотриметиленфосфонатоцинката.

Эффективность цинковых комплексов НТФ обусловлена молекулярным строением. Так, на ингибиторные свойства влияет наличие оси симметрии третьего порядка PO_3 [4].

Исследования на коррозионно-электрохимическое поведение стали проводили на стали 08кп. Исследуемой средой являлся боратный буферный раствор (ББР). При комнатной температуре комплексы обладают слабыми защитными свойствами. Нами проведено исследование по термохимической активации, при которой НТФ и ее комплексы могут образовывать сложные поверхностные комплексы. Именно эти поверхностные соединения и обладают повышенными защитными свойствами.

При электрохимическом испытании в ББР в присутствии ингибиторов AlНТФ, ZnНТФ, CdНТФ с различной термохимической обработкой были получены следующие поляризационные кривые, представленные на рисунках 2-3.

Поляризационные кривые на рисунке 3 показывают различную эффективность защитного действия на всех участках поляризационной кривой. При выдерживании электрода в растворе ББР (фоновая кривая) наблюдается довольно большой рост активного растворения металла. Полная пассивация в данном случае наблюдается при потенциале -346 мВ, после которого наблюдается продолжительный участок пассивного состояния данного электрода.

Цинковый комплекс проявляет более высокие защитные свойства по сравнению с остальными ингибиторами.

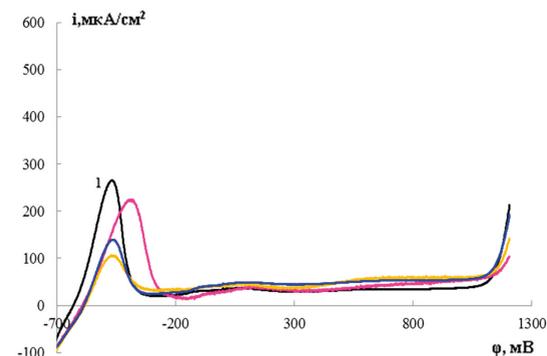


Рис. 2. Поляризационные кривые для стали 08кп в фоновом растворе ББР (pH=7,4) и в присутствии ингибиторов при температуре сушки 25°C: 1-фон, 2-комплекс AlНТФ, 3-комплекс ZnНТФ, 4-комплекс CdНТФ.

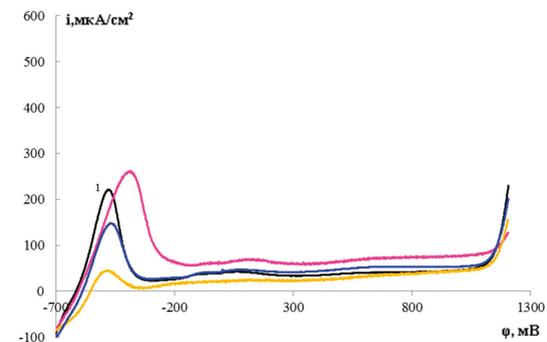


Рис. 3. Поляризационные кривые для стали 08кп в фоновом растворе ББР (pH=7,4) и в присутствии ингибиторов при температуре сушки 100°C: 1-фон, 2-комплекс AlНТФ, 3-комплекс ZnНТФ, 4-комплекс CdНТФ.

При повышении термохимической обработки стали до 100°C по фоновой кривой видно, что скорость активного анодного растворения сокращается, при этом потенциал перехода в пассивное состояние наблюдается раньше по сравнению с другими кривыми. В случае алюминиевого комплекса с НТФ наблюдается эффект противоположный эффектам, которые происходят с другими комплексами. Наблюдаются достаточно высокие токи, скорость коррозии

тоже высокая, следовательно, можно предположить, что алюминиевый комплекс при данной температуре распадется или диссоциирует и не оказывает при этом защитных действий на металл. Цинковый комплекс НТФ благоприятно действует на электрод, т. к. ток значительно ниже по сравнению с большинством комплексов. В сравнении видно, что наиболее оптимальным ингибитором, прошедшим обработку при температуре 100°C, будет являться цинковый комплекс НТФ.

Выводы:

1. Проведено коррозионно-электрохимическое исследование адсорбционных слоев, формируемых на поверхности стали с помощью алюминиевого, цинкового, кадмиевого комплексов НТФ;

2. Выявлено, что термохимическая активация комплексов НТФ приводит к улучшению защитных свойств стали;

3. На основании полученных данных выявлено, что цинковый комплекс наиболее эффективен, как ингибитор коррозии стали.

Выражаем благодарность к. х. н. Ф. Ф. Чаусову за помощь в синтезе и определении состава комплексов.

Литература

1. Данякин Н. В. Способы и механизмы применения ингибиторов коррозии металлов и сплавов / Н. В. Данякин, А. А. Сигида // AUDITORIUM. – 2017. – №2 (14). – С. 132-140

2. Шипигузов И. А., Современные ингибиторы коррозии / И. А. Шипигузов, О. В. Колесова, В. В. Вахрушев, А. Л. Казанцев, В. З. Пойлов, Л. В. Лановецкий, Л. А. Черезова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – №1. – С.116-120

3. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов // М.: Химия. – 1988. – 544 с.

4. Сомов Н. В. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметиленфосфонатоцинката тетраэтрия $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ / Н. В. Сомов, Ф. Ф. Чаусов // Кристаллография. – 2014. – Т.59. – №1. – С. 71

Наблюдение структурирования молекул ДНК методом атомно-силовой микроскопии

Т. И. Шарунов¹, А. Копышев², S. Loebner², J. Jelken²,
M. Sokolowski², P. Arya², P. З. Бахмузин¹, S. Santer²
sha-t@yandex.ru

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа
²University of Potsdam, Potsdam, Germany

Наблюдение с высоким разрешением детальной структуры молекул ДНК после их осаждения на поверхность твердотельной подложки является весьма интересной очень важной фундаментальной научной задачей. Одним из активно используемых методов изучения физических параметров нуклеиновых кислот является атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая, благодаря своему высокому разрешению, позволяет исследовать различные объекты на субмолекулярном и молекулярном уровнях, включая и молекулы ДНК. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по детальной визуализации молекул ДНК большой длины и образуемых в результате их иммобилизации структур.

Исследования проводили на воздухе на приборе MultiMode Nanoscope V (Veeco, США), атомно-силовая микроскопия в режиме прерывистого контакта. Для АСМ-исследований зондами служили кантилеверы марки PPP-NCH-W (Nanosensors, США) с радиусом закругления не более 10 нм, резонансной частотой 350 кГц и жесткостью 42 Н/м. Подложкой служила поверхность свежего скола слюды. Для приготовления растворов использовали воду высшей категории качества (>18 МОм, Millipore, Франция).

Взяли 24 мг ДНК (Calf thymus DNA, type I, containing 6% sodium salt, (from Sigma, no. D1501)) в твердотельном состоянии и растворяли в 100 мл воды milli-Q в течение 3 су-

ток при температуре +5⁰С. После растворения (определяли визуально) ДНК определяли концентрацию по оптической плотности водного раствора при 260 нм на спектрофотометре Varian Cary 5000 (Agilent technologies, США), которая оказалась равна 0.236 ммоль/л. Раствор с такой концентрацией мы разбавляли водой в 15 раз до получения итогового рабочего раствора ДНК с концентрацией 1.57x10⁻⁵ моль/л; при такой концентрации получались наилучшие АСМ-изображения.

Кроме определения экспериментальным путем концентрации раствора ДНК, мы также изучили влияние условий нанесения ДНК на подложку. Мы варьировали температуру раствора ДНК, время выдержки раствора на подложке после прикапывания, а также время и скорость центрифугирования. Оказалось, что время выдержки раствора на подложке после прикапывания не сильно влияет на результат и оптимально может составлять несколько минут. А наиболее оптимальным является центрифугирование на скорости 1500-2000 об/мин в течение около 2 мин. Выбранными таким образом параметрами приготовления образца для АСМ-исследований, получили наилучшее АСМ-изображение высокого разрешения (рис. 1а).

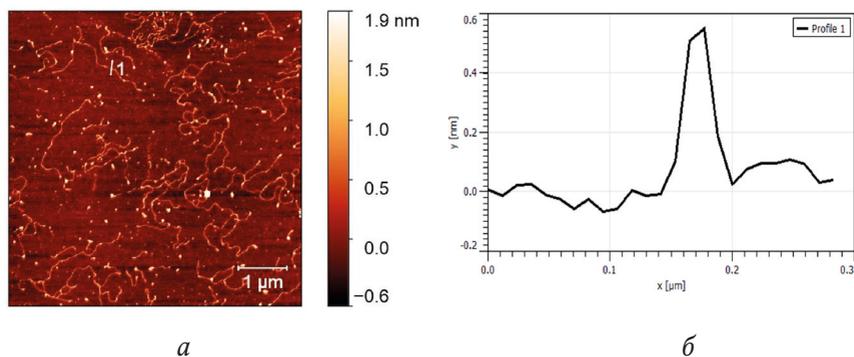


Рис. 1. а) АСМ-изображение молекул ДНК *Calf thymus*, иммобилизованных на поверхности слюды отдельно друг от друга; б) профиль сечения вдоль линии, указанной цифрой 1 на рисунке 1а.

На нем отлично визуализируются структуры в виде отдельных извивающихся нитей ДНК, имеющих длину в несколько единиц микрон. Наблюдаются как хорошо выпрямленные нити, так и нити, образующие различные петлевые структуры. По профилю сечения (рис. 1б) можно определить диаметр нитей, который оказался примерно равным 0.55 нм. Другой результат получится, если перед нанесением на подложку увеличить концентрацию ДНК в рабочем растворе.

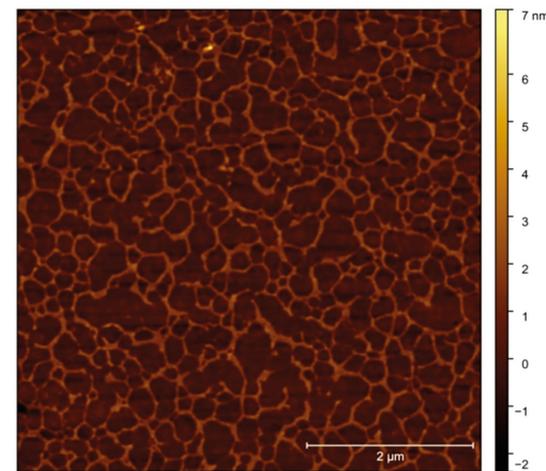


Рис. 2. АСМ-изображение молекул ДНК *Calf thymus*, образующих сетеподобную структуру при иммобилизации на поверхности слюды.

Например, для раствора с концентрацией ДНК 0.236 ммоль/л получили АСМ-изображение (рис. 2), на котором отчетливо наблюдается «сетеподобная» структура, являющаяся результатом высокой плотности иммобилизации исследуемых молекул на поверхности слюдяной подложки.

Таким образом, разработана методика приготовления образцов для АСМ-визуализации структурных особенностей молекул ДНК большой длины. Изучено влияние условий нанесения ДНК на подложку (в том числе, временные

и скоростные количественные параметры центрифугирования) на получение наилучших АСМ-изображений высокого разрешения молекул ДНК, иммобилизованных в единичном состоянии. Убедительно визуализированы молекулы ДНК, как в виде выпрямленных нитей, так и в виде различных петлевых структур. Сравнительно показаны АСМ-изображения иммобилизованных на слюдяной подложке молекул ДНК различной концентрации. При меньшей концентрации молекул ДНК в иммобилизационном растворе на АСМ-изображении детально визуализируются отдельные нити исследуемых молекул. В случае большой концентрации – визуализируется сетеподобная структура.

Работа выполнена при поддержке гранта Республики Башкортостан молодым ученым на 2019 год, договор №29ГР, и частичной поддержке гранта РФФИ №17-42-020616.

Кинетика окисления этанола и метанола на композиционных электродных материалах $\text{RuO}_2 - \text{Pt}$, полученных короткоимпульсным лазерным излучением

А. А. Соломенникова

solomennikovavtk@mail.ru

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

В интересах развития энергетики и топливных элементов необходимо проведение поисковых исследований о разработке фундаментальных инженерных основ технологии изготовления и методов получения каталитических электродных материалов, обеспечивающих увеличение срока службы электродов и мощности, с большой устойчивостью к отравлению даже в условиях работы на загрязненном примесями водороде.

Целью данного исследования является изучение функциональных свойств каталитических электродных материалов на основе рутения и платины, полученных короткоимпульсным лазерным излучением. Данный метод получения электродных материалов позволяет управлять структурой катализаторов на основе композиционных систем платина-рутений и достичь большей эффективности. [1]

В статье обобщены исследования по использованию короткоимпульсного лазерного синтеза для создания наноструктурных электродных материалов на основе рутения и платины. Электроды высокой эффективности были получены на электроде-основе коммерчески доступных планарных трехэлектродных системах. Полученные электродные материалы исследовались на потенциостате в режимах циклической вольтамперометрии с различными скоростями сканирования, хронопотенциометрии и потенциала разомкнутой цепи. С помощью сканирующей электронной

микроскопии были получены изображения материалов и сделаны выводы об его составе, представлены результаты измерений функциональных характеристик электродов, позволяющие сделать вывод о высокой перспективности использования синтезируемых материалов.

В качестве электрода-основы были использованы коммерчески доступные планарные трехэлектродные системы (ООО «Автоком», Москва, Россия). Спиртовой раствор рутения и платины (0,1 мкл) наносили на поверхность рабочего электрода (рис. 1, поз. 3). После промывки и полной просушки поверхности электрода осуществляли лазерную обработку в защитной среде. Для короткоимпульсной лазерной обработки использовали импульсный иттербиевый оптоволоконный лазер номинальной мощностью 50 Вт с длиной волны 1,065 мкм.

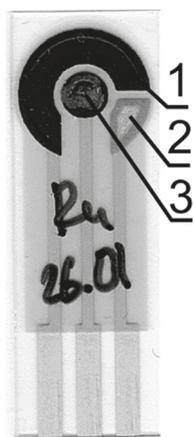


Рис. 1. Планарная электродная система с модифицированным рабочим электродом:
1 – графитовый противэлектрод;
2 – электрод сравнения Ag/AgCl;
3 – рабочий электрод, модифицированный оксидом рутения и платины.

Исследование электрохимических характеристик и каталитической активности образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате – измерителе импеданса Ecolab 2A-500 (ООО «Эковектор», Ижевск, Россия) в диапазоне потенциалов от -500 до 500 мВ при скорости сканирования 100 мВ/с. Все потенци-

алы приведены относительно хлорсеребряного электрода. На графитовый электрод, покрытый Ru – Pt, капельным методом добавляли 100 мкл фосфатно – солевого буферного раствора (рН=7,25), затем добавляли исследуемое вещество. В качестве исследуемых веществ были использованы 40% этиловый спирт и 40% этиловый спирт с добавлением 1% метилового спирта. Поверхность электродов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Электронно-микроскопическое изображение графитовой поверхности рабочего электрода после нанесения оксидноплатино – рутениевого покрытия показано на рис. 2–3. На контрастном изображении светлые области соответствуют оксиду рутения и платины, а более темные – графитовой подложке.

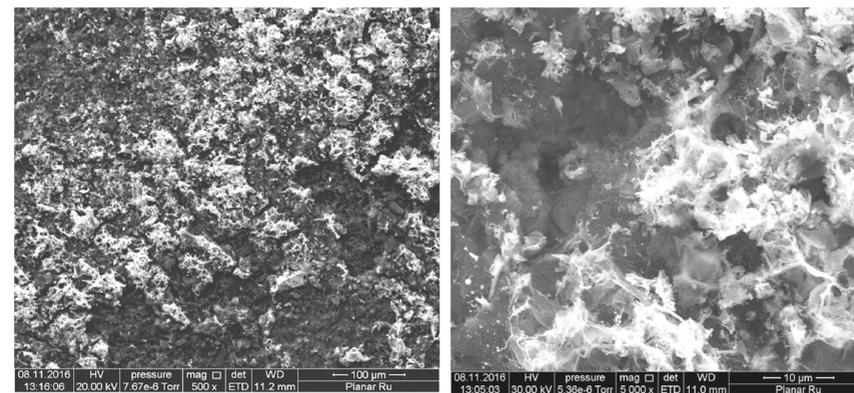


Рис. 2–3. Электронно-микроскопические изображения поверхности рабочего электрода датчика после нанесения оксида рутения и платины.

Согласно данным СЭМ, оксид рутения и платины, сформированный лазерным излучением, прочно закрепляется на поверхности графитового электрода и образует высоко-развитую поверхность. На изображениях регистрируется множество включений оксида рутения и платины с размерами от 50 до 400 нм. При этих условиях обработки около

70% поверхности графитового рабочего электрода покрыто оксидом рутения и платины.

Графитовые электроды, модифицированные рутением и платиной, показывают ярко выраженную реакцию на присутствие исследуемого вещества в фоновом электролите. На кривых циклической вольтамперометрии в определенный период времени при добавлении исследуемого вещества образуются пики, которые показывают изменение равновесного потенциала во времени. Наклон пиков определяется кинетикой реакции окисления, поэтому возникают различия в поведении равновесного потенциала для 40%-ного раствора этанола в воде и для 40%-ного раствора этанола в воде с добавлением 1%-ного метанола, как показано на рис. 4.

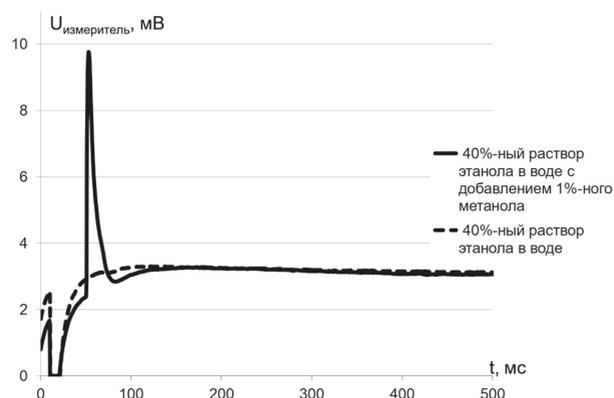


Рис. 4. Динамика равновесного потенциала при нанесении на электрод 40%-ного раствора этанола в воде и 40%-ного раствора этанола в воде с добавлением 1%-ного метанола.

Литература

1. Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Журнал прикладной химии. 2016, Т. 89, № 6. С. 736-743.

Компьютерное моделирование формирования атомной структуры ближнего порядка при ионном облучении поверхности железа

Н. М. Созонова, О. Р. Бакиева, И. К. Аверкиев

Sozonova@udman.ru

УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

Компьютерный эксперимент применяется в случаях, когда проведение натурального эксперимента либо невозможно, либо сложно и дорого. Поэтому, молекулярно-динамическое моделирование широко распространено в исследованиях структуры и свойств атомарных систем.

Было проведено моделирование на программном пакете LAMMPS для исследования процессов формирования атомной структуры поверхностных слоев железа при ионном облучении аргоном. Для выявления изменений структуры в ближнем порядке при воздействии ионами была создана область размерами $80 \times 80 \times 80 \text{ \AA}$, заполненная атомами железа с ОЦК структурой. Ее облучали ионами аргона с начальной энергией 30 кэВ. Ионы направлялись по нормали к поверхности материала. Для описания взаимодействия атомов был использован гибридный потенциал, состоящий из потенциала погруженного атома и ZBL-потенциала. Были построены парные корреляционные функции через одинаковые промежутки времени для отслеживания изменений, происходящих в ходе облучения. Показано, что первый и второй пики уширяются, но сохраняются значения R , что говорит об изменении структуры материала.

Также проводился анализ созданных в ходе облучения дефектов. Наблюдается распыление атомов с поверхности и образование точечных дефектов в моделируемой области.

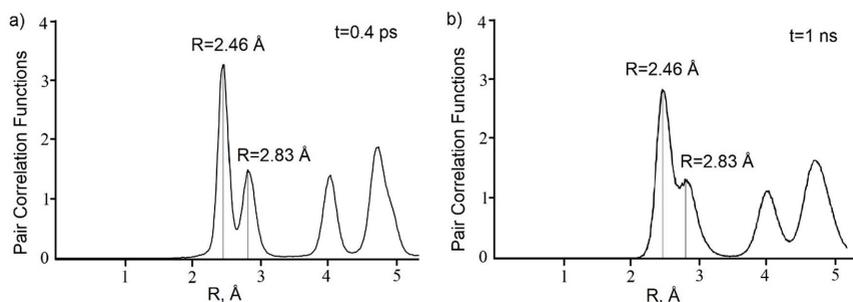


Рисунок 1. Парные корреляционные функции для облученного аргоном железа в моменты времени а) $t = 0,4$ пс и б) $t = 1$ нс после начала облучения.

Проведено сравнение с результатами экспериментальных исследований локальной атомной структуры в пределах первой координационной сферы. Экспериментальные данные получены с поверхности (~ 200 Å) железа после облучения ионами аргона.

Образцы железа представляли собой пластины $10 \times 10 \times 2$ мм, поверхность была механически очищена и полирована, промыта в органических растворителях в ультразвуковой ванне. Облучение проводили в ионно-лучевой установке на базе сверхвысоковакуумного поста УСУ-4 с источником ионов «Пион-1М» в импульсно-периодическом режиме. Длительность импульсов 1 мс, частота 100 Гц, плотность тока в импульсе 100 мкА/см^2 . Остаточное давление в камере облучения составляло 10^{-4} Па. Параметры облучения: энергия 30 кэВ, $D = 10^{17}$ ион/см². Выбранные параметры ионной модификации позволили максимально воздействовать на структуру железа, не вызывая при этом термодинамический отжиг.

Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на Оже-микроанализаторе JAMP-10S (JEOL), вакуум не хуже 10^{-7} Па. Наличие посторонних примесей контролировалось методом Оже-элек-

тронной спектроскопии в течение всего эксперимента и не превышало 1 ат.%. Анализ полученных экспериментальных данных проведен методом решения обратной задачи, результат показан на рисунке 2 (сплошная линия) в сравнении с данными, полученными в ходе моделирования (пунктирная линия).

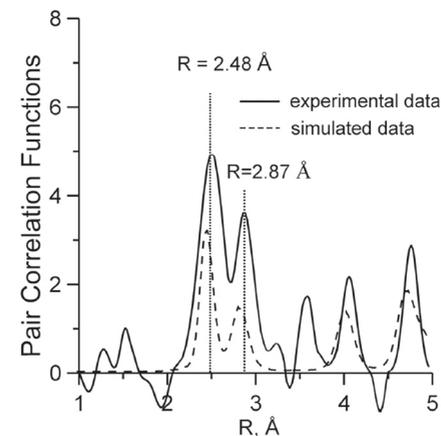


Рисунок 2. Парная корреляционная функция железа после облучения ионами аргона (сплошная линия) и вычисленная по результатам моделирования (пунктирная линия)

В таблице 1 приведены параметры локальной атомной структуры облученного железа, полученные по экспериментальным данным в сравнении с результатом моделирования.

R, Å		N		
2,48	2,87	8	6	Справочные значения
$2,5 \pm 0,1$	$2,87 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,7$	$6,2 \pm 1,2$	Экспериментальные данные после облучения Ar+
2,46	2,83	$5,6 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,5$	Данные, полученные в результате моделирования

Таблица 1. Параметры локальной атомной структуры поверхности железа, где R – длина химической связи, N – координационное число.

Поскольку кристаллическая решетка железа является ОЦК, мы наблюдаем два пика функции радиального распределения, которые находятся на расстоянии $R = 2,48 \text{ \AA}$ и $R = 2,87 \text{ \AA}$ (рис.1) с координационными числами 8 и 6 соответственно. Результат анализа экспериментальных данных показывает уменьшение координационного числа до 6,9 при сохранении межатомного расстояния $R = 2,5 \text{ \AA}$. При этом происходит уширение пиков, что может быть следствием повышения дисперсии межатомных расстояний. Сравнивая результаты компьютерного моделирования с табличными и экспериментальными данными видно, что максимумы пиков совпадают, а уменьшение координационного числа, возможно связано с тем, что расчет произведен на глубине 80 \AA .

Таким образом, результаты моделирования с использованным потенциалом и заданными параметрами облучения хорошо описывают эксперимент по радиационному воздействию на поверхность железа. Предложенная компьютерная модель является тестовой системой для исследования основных закономерностей формирования структурных изменений при ионном облучении.

Работа выполнена по плану НИР № гос. регистрации № АААА-А19-119093090055-2 при частичной финансовой поддержке проекта Президиума РАН № 18-10-2-25. Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Применение ограниченной машины Больцмана для описания ближнего порядка

К. А. Широбокова¹, В. Ф. Гильмутдинов², М. А. Тимиргазин²

Kris290100@yandex.ru

¹ФГБОУ ВО УдГУ, г. Ижевск

²УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

При современном уровне развития техники все более актуальным становится разработка новых систем автоматического управления. Результаты исследований последних лет свидетельствуют о том, что нейронные сети могут быть успешно применены в том числе для исследований проблем физики конденсированного состояния. Например, машинное обучение было недавно использовано в работе [1] для изучения магнитных конфигураций электронных систем и фазовых переходов в них.

Одной из наиболее популярных архитектур нейронных сетей является машина Больцмана, основанная на принципах статистической механики [2]. В своей базовой форме машина Больцмана является сетью Хопфилда, использующей стохастическую модель нейронов. На практике чаще применяется ограниченная машина Больцмана, в которой связи существуют только между скрытыми и видимыми нейронами, но при этом отсутствуют между нейронами одного класса. Ограниченные машины Больцмана имеют широкий спектр применений: это задачи снижения размерности данных, задачи классификации, коллаборативная фильтрация, выделение признаков и тематическое моделирование.

Целью данной работы является исследование возможности описания ближнего порядка с помощью ограниченной машины Больцмана. Для этого изучается возможность воспроизведения результатов, полученных с помощью метода

Монте-Карло для упорядочения бинарного сплава на квадратной решетке. В простейшем случае систему взаимодействующих атомов двух разных типов (А и В) можно описать в рамках модели Изинга [3]. Модель Изинга позволяет анализировать многие системы, обладающие переходами типа «порядок-беспорядок», и пригодна для описания фазового перехода в любой системе, характеризуемой набором переменных, связанных с узлами кристаллической решетки, причем на каждом узле соответствующая переменная может принимать только два значения.

В данном исследовании были проведены расчеты средней энергии взаимодействия бинарного сплава АВ, зависимости параметра Уоррена-Каули от концентрации компонента В и вероятности обнаружения атомов В вблизи атомов А. Рассматривалась система 10x10 атомов с периодическими граничными условиями. Значения обменного взаимодействия, температуры и постоянной Больцмана принимались равными 1. Исследовались концентрации компонента В в сплаве АВ в интервале от 0 до 1 с шагом 0.05. Для каждой концентрации с помощью метода Монте-Карло [4] накапливалась выборка D из 105 образцов, по которым производилось усреднение. Мы рассчитали среднюю энергию и параметр ближнего порядка Уоррена-Каули, который определяется следующим образом:

$$\alpha = 1 - \frac{P_{AB}}{x}$$

где P_{AB} – вероятность того, что атом В находится на соседнем к атому А узле, а x – концентрация атомов сорта В в рассматриваемой системе.

Результаты расчетов представлены на рисунках 1 и 2. Из рисунка 1 видно, что зависимость параметра Каули является симметричной по отношению к концентрации $x = 0.5$ компонента В, что является следствием равноправности

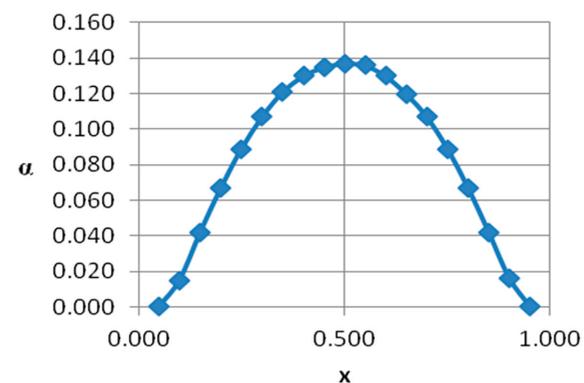


Рис.1. Зависимость параметра Уоррена-Каули от концентрации компонента В в сплаве АВ.

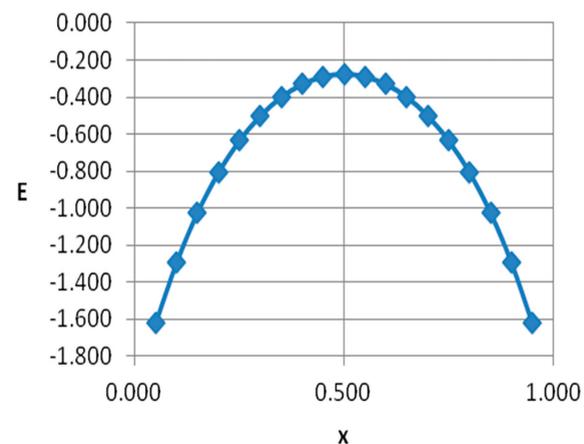


Рис.2. Зависимость средней энергии от концентрации компонента В в сплаве АВ.

атомов А и В в системе. При концентрациях близких к 0 и 1 параметр Каули стремится к 0, а максимума достигает при $x = 0.5$, так как при половинной концентрации происходит наиболее сильное фазовое расслоение между атомами А и В, что является свидетельством ярко выраженного ближнего порядка.

Таким образом, с помощью метода Монте-Карло собран набор данных достаточного объема для того, чтобы вычис-

лять средние термодинамические величины и, в частности, параметр ближнего порядка бинарного сплава. Эти данные могут быть использованы для обучения ограниченной машины Больцмана.

Работа поддержана программой финансирования Минобрнауки № АААА-А16-116021010082-8

Литература

1. Carrasquilla J., Melko R. Machine learning phases of matter. *Nature Phys.* Vol. 13. 2017. P. 431–434.
2. Ackley D. H., Hinton G. E., Sejnowski T. J. A Learning Algorithm for Boltzmann Machines. *Cognitive Science* Vol.9. Iss. 1. 1985. P. 147–169.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: Пер. с англ. М.: Мир, 1982.
4. Биндер К., Хеерман Д. В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1995. 144 С.

Исследование процессов утилизации отходов гальванического производства

Н. Е. Суксин, В. Г. Петров

nutrelun@mail.ru

УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

Проблема промышленных выбросов тяжелых металлов (ТМ), является актуальной для Ижевска, поскольку Удмуртия является индустриально развитым регионом с большой долей производств в области приборостроения и металлообработки. Поэтому главной причиной загрязнения окружающей среды являются отходы гальвано-химических производств, в частности отходы производств нанесения цинковых покрытий [1].

Нанесение цинковых покрытий широко применяется в металлообрабатывающей промышленности, так как позволяет получать поверхность металлических деталей, устойчивую к коррозии. Однако примеси образующиеся в процессе эксплуатации электролитов нанесения цинковых покрытий, приводят к снижению качества получаемых покрытий. В следствии этого уменьшается срок эксплуатации данных электролитов, которые в дальнейшем отправляются на утилизацию. Утилизацию проводят при нейтрализации щелочных и кислых растворов [2].

Для исследования процессов утилизации нам были предоставлены отходы гальванического производства, полученные путем нейтрализации гидроксидом натрия смешанных кислотнo-щелочных стоков с последующей сушкой образовавшихся осадков. Состав полученного шлама приведен в таблице 1 [3].

Для исследования процессов утилизации гальваношлама был применен гидрoметаллургический процесс с использованием серной кислоты [4]. Навеску шлама растворили

Таблица 1.

**Состав отходов гальванического производства
нанесения цинковых покрытий**

Компонент	Содержание, %
Цинк	30
Железо	10
Хром	5

в серной кислоте с концентраций 1-2 М при нагревании. По окончании процесса значение рН составило 1-1,5. При этом растворимые соединения цинка, железа и хрома переходили в раствор, а от нерастворимых примесей в дальнейшем избавлялись фильтрованием. Полученный осадок в дальнейшем может быть использован в дорожном строительстве [5]. Для перевода железа в трехвалентное состояние фильтрат обработали хлорной известью совместно с гидроксидом кальция. После проведенных операций рН раствора составила 3-3,5. Полученный осадок, состоящий из сульфата кальция и гидроокиси трехвалентного железа, после высушивания, может быть использован для производства строительного материала на основе гипсового связующего. Значение рН в фильтрате довели до 8-9 с использованием раствора карбоната натрия. Выпавший осадок фильтровали и сушили. Осадок является концентратом цинка и хрома, с содержанием цинка до 50% и хрома до 10%. Из данного концентрата могут быть в дальнейшем выделены оксиды цинка и хрома (III), которые могут быть использованы для получения различных материалов, используемых, например, в лакокрасочной и нефтеперерабатывающей промышленности. Схема разработанного процесса приведена на рис. 1.

В результате был разработан способ утилизации отходов гальвано-химических производств с использованием растворов серной кислоты. На основании данного метода

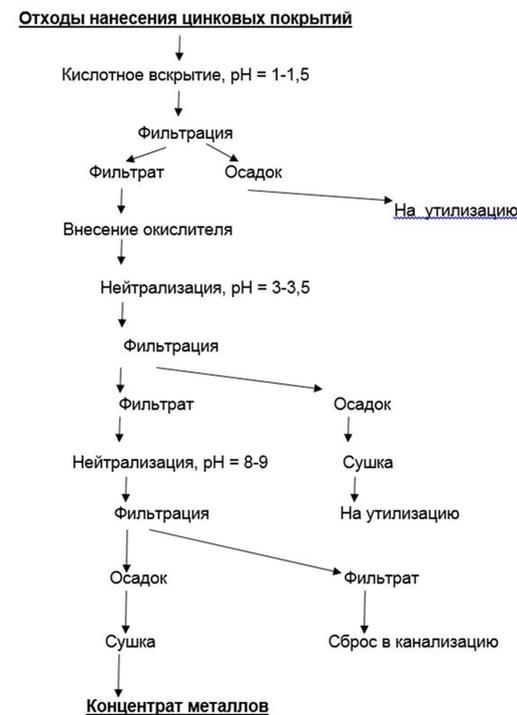
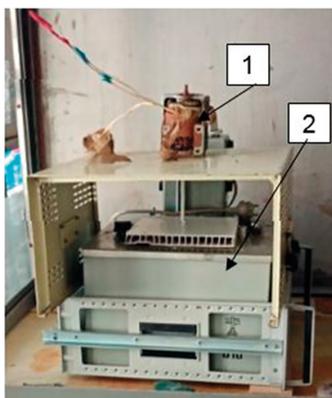


Рис. 1. Схема получения концентрата металлов из отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий.

могут быть получены различные концентраты, которые в дальнейшем могут применяться, например, в качестве компонентов строительных материалов, промышленных концентратов цветных металлов, для получения коагулянтов и т. д. [6]. По данному методу так же может быть разработана технология по утилизации отходов, образующихся на промышленных предприятиях [7].

В дальнейшем нами будут проведены исследования кинетики процессов утилизации отходов гальванического производства нанесения цинковых покрытий. Для этой цели нами создана экспериментальная установка, которая изображена на рис. 2.



1 – Электродвигатель с насадкой для перемешивания.
2 – Термостат с электроконтактным термометром.

Рис. 2. Установка для проведения кинетических исследований

Литература

1. Петров В. Г., Трубачев В. Г., Харалдина Е. А. Обезвреживание отходов гальвано-химических производств // Безопасность в техносфере: сб. ст. – Ижевск, 2010. – С. 184-188.
2. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. – Москва : Глобус, 1998. – 302 с.
3. Паспорт отходов I – IV классов опасности. – Ижевск : ООО «Галс». – 2020. – 3 с.
4. Петров В. Г., Семакин В. П., Трубачев А. В. Использование кислотных реагентов при утилизации осадков сточных вод. – Ижевск: Изд-во ИПМ УрО РАН, 2005. – 186 с.
5. Технологические решения по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов при проектировании производственно-технических комплексов. – Москва : РосРАО, 2019. - 105 с.
6. Петров В. Г., Липанов А. М., Махнев Е. С., Трубачев А. В., Шумилова М. А., Корепанов М. А., Набоков О. С. Решение проблем экологической и химической безопасности в УР // Наука Удмуртии. – 2010. - № 3. – С. 34-57.
7. Петров В. Г., Альес М. Ю., Шумилова М. А. Производственно-технологический комплекс «Камбарка» по переработке промышленных отходов, как важный элемент устойчивого развития межрегионального индустриального комплекса // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии». – Киров, 2019. – С. 53-56.

Математическое моделирование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

А. В. Титова, А. И. Карпов

titovaspace@ya.ru, karpov@udman.ru

УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытие которого определено 1967 годом [1], является перспективным технологическим методом создания новых материалов и важной составляющей развития материаловедения в направлении получения веществ с заданной структурой и свойствами. С физической точки зрения образование твердых конечных продуктов в СВС-процессе происходит при распространении волны твердофазного горения как фронта суммарно экзотермических химических реакций [2]. Таким образом, базовые принципы методов математического моделирования рассматриваемого процесса основаны на классической теории горения [3–4] с учетом особенностей твердофазных (безгазовых/безжидкостных) субстанций с соответствующими особенностями, как упрощающими, так и усложняющими постановку задачи.

Здесь рассматривается модельная задача СВС-процесса: исходные твердофазные компоненты (порошки) А и В перемешаны до возможно достижимого гомогенного состояния и находятся в заданном стехиометрическом соотношении. В процессе единственной макроскопической реакции образуется твердофазный продукт АВ. Система уравнений, описывающих данный процесс, имеет вид

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho Q W \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial Y_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial Y_1}{\partial x} \right) - \rho W \quad (2)$$

Здесь t – время; x – продольная координата; T – температура; c – удельная теплоемкость; $p = \text{const}$ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; D – коэффициент диффузии; Q – тепловой эффект реакции; Y_1 – массовая концентрация исходного компонента (смеси порошков А и В); L – длина расчётной области; T_{ig} – температура инициирования реакции; Y^0 – массовая концентрация исходного реагента. Коэффициент диффузии определяется как $D = Le\lambda/pc$, где Le – число Льюиса. Концентрация продукта реакции АВ определяется как: $Y_2 = 1 - Y_1$. Скорость химической реакции определяется законом Аррениуса

$$W = kY_1 \exp\left(\frac{-E}{R_0T}\right) \quad (3)$$

где: k – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R_0 – универсальная газовая постоянная.

Исходные данные приняты для соединения TiC. На рис. 1 представлены распределения температуры и концентрации продукта реакции по длине расчетной области ($L = 0.005$ м). Отметим, что в профилях температуры присутствуют периодические всплески, в которых температура превышает адиабатическое значение, что, очевидно, нефизично. Данный эффект является следствием конечно-разностной аппроксимации нелинейного (по правой части) уравнения (1) и невозможности достижения гладкой непрерывной функции для температуры. Снижения (вплоть до почти полного устранения) этого эффекта можно добиться уменьшением шага интегрирования и соответствующим ростом вычислительных затрат. Здесь было проведено нормирование (обрезание) значений температуры по ее адиабатическому значению. Отметим также, что в профиле концентрации та-

кого эффекта нет за счет отмеченной выше линеаризации источника в уравнении (2) для реакции первого порядка.

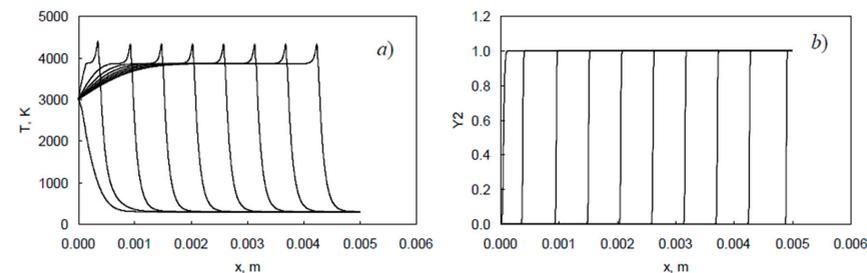


Рис. 1. Распределение параметров по длине в различные моменты времени: а) – температура, б) – концентрация продукта реакции.

Проект № 20-08-00481_a.

Литература

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций // Государственный реестр открытий СССР. Диплом № 287. Приоритет от 05.07.1967 г. Бюллетень изобретений, 1984, № 32. С. 3; Вестник АН СССР, 1984, № 10. С. 141.
2. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИС-МАН, 2000. 224 с.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
4. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
5. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.
6. Шульц Д. С., Крайнов А. Ю. Математическое моделирование СВС процесса в гетерогенных реагирующих порошковых смесях // Компьютерные исследования и моделирование. 2011. Т. 3, № 2. С. 147-153.

Синхротронные исследования наночастиц пористого кремния при различных способах высушивания для интеграции с клетками

С. С. Титова¹, Д. А. Коюда¹, У. А. Цурикова²,
Е. В. Парина¹, О. А. Чувенкова¹, Р. Г. Чумаков³,
А. М. Лебедев³, Ю. С. Какулия¹, Л. А. Осминкина²,
С. Ю. Турищев¹

titova@phys.vsu.ru

¹Воронежский государственный университет, физический факультет,
г. Воронеж,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва,

³Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва

Все свойства наночастиц кремния, полученных путем измельчения пористой пленки (PSi NPs) во многом зависят от качеств исходного кремния, параметров электрохимического травления пластин монокристаллического кремния c-Si, способов высушивания наночастиц, полученных в процессе измельчения пористого слоя. Среди многочисленных особенностей наночастиц PSi NPs можно выделить фотолюминесценцию в видимой области спектра при комнатной температуре [1-2], биодоступность [3-4], биodeградируемость [3-4], биосовместимость [3-4], сенсбилизацию [3-4] и низкую цитотоксичность [3-4]. Благодаря этим свойствам функциональные наночастицы кремния PSi NPs можно применять в биомедицинском аспекте, в том числе тераностике различных заболеваний. Ввиду потенциальной возможности использования PSi NPs в биомедицине актуально подобрать оптимальные условия и способы их получения для дальнейшей их интеграции с клетками [5]. Поэтому необходимо применение прямых экспериментальных методов высокоточной диагностики фундамен-

тальных свойств: состава и структуры, атомного и электронного строения таких материалов.

Образцы PSi NPs, полученные для данной работы, были отличны по способу высушивания. Первые (AD PSi NPs) были подготовлены в сушильном шкафу (air drying), вторые (FD PSi NPs) были подвержены лиофильной сушке (freeze drying). Для исследования специфики локального атомного окружения, электронного строения и состава в данной работе был использован метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure). Для получения спектров XANES (возбуждения основного $L_{2,3}$ уровня атомов кремния) используется высокоинтенсивное излучение синхротронных источников – установок класса «мегасайенс», что позволяет варьировать энергию квантов рентгеновского излучения без потерь в интенсивности. Данный эксперимент был проведен в НИЦ «Курчатовский институт» на станции НАНОФЭС. Глубина информативного слоя составляла ~5 нм для Si $L_{2,3}$ спектров [6-7]. Спектры XANES были получены в том числе и для исходного образца пористой пленки на пластине кремния совместно с эталонными объектами: пластиной кристаллического кремния, пленкой аморфного кремния и термически выращенного диоксида кремния.

Si $L_{2,3}$ спектры XANES (см. рис. 1) экспериментальных образцов наночастиц кремния имели похожее распределение основных спектральных особенностей, характерных для оксида кремния, что может быть объяснено формированием естественной оксидной пленки. Затянутый край в диапазоне энергий 103-105 эВ согласно [8,9] для XANES Si $L_{2,3}$ образцов AD PSi NPs и FD PSi NPs (рисунок 1), свидетельствует о возможном существовании переходного слоя субоксида кремния в детектируемом количестве.

Существенные различия тонкой структуры и распределения основных особенностей рентгеноспектральных ли-

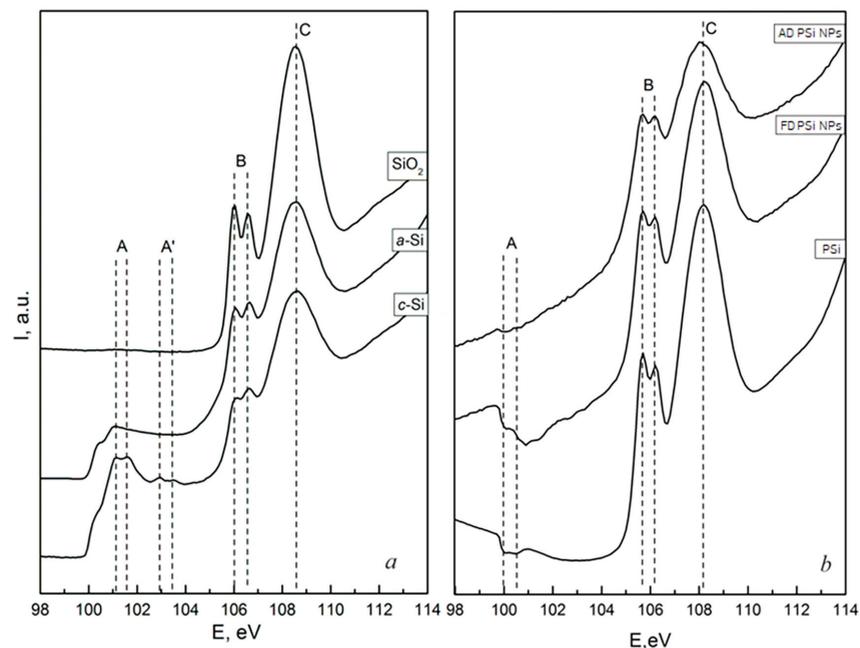


Рис. 1. а) Si L_{2,3} XANES спектры эталонных образцов монокристаллического кремния c-Si, аморфного a-Si и оксида кремния SiO₂; б) Si L_{2,3} XANES для экспериментальных образцов пленки пористого кремния PSi (p-Si), образцов подготовленных в сушильном шкафу – AD PSi NPs, и высушенных лиофильным способом – FD PSi NPs.

ний (краев поглощения) наблюдаются в области края, относимого к элементарному кремнию 100-104 эВ (см. рис. 1). Спектральные особенности, относимые к этому краю, указывают на почти полное окисление в случае AD PSi NPs, что может быть подтверждено близкой тонкой структуры к спектру эталонного SiO₂ в этом энергетическом диапазоне. Для FD PSi NPs характер распределения тонкой структуры XANES Si L_{2,3} спектров схож с распределением тонкой структуры данной области в случае эталонного спектра монокристаллического кремния c-Si. Данный факт говорит о присутствии атомов кремния в наночастицах, не подверженных окислению в пределах глубины зондирования

используемого метода (~5 нм). Образцы FD PSi NPs и AD PSi NPs представляют собой агломераты наночастиц, и как следствие могут быть разупорядочены друг относительно друга. Этот факт объясняет инверсную структуру Si L_{2,3} спектра XANES для образца FD PSi NPs, потому как он будет складываться из сигнала, регистрируемого при нормальном и малом углах скольжения одновременно [10-11].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сушка лиофильного типа предотвращает окисление PSi NPs, по крайней мере в пределах глубины информативного слоя использованного метода. Такой результат говорит о влиянии способа высушивания на поверхностные свойства и их стабильность, в том числе при длительном хранении, а также на дальнейшее взаимодействие PSi NPs с биологическими объектами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-20180).

Литература

1. Canham L. T. Appl. Phys. Lett. V. 57. 1991. P. 1046–1048.
2. Sivakov V., Voigt F., [et al.] Physics, chemistry and application of nanostructures 2011. P. 412-415.
3. Осминкина Л. А., Гонгальский М. Б., и др. Онкохирургия. Т. 3. Вып. 1. 2011. С. 34-36.
4. Ксенофонтова О. И., Васин А. В., и др. Журнал технической физики. Т. 84. Вып. 1. 2014. С. 67-78.
5. Pavesi L., Turan R. Silicon Nanocrystals Fundamentals, Synthesis and Applications. 2010. 627 С.
6. Kasrai M., [et al.] Applied Surface Science. V. 99. 1996. P. 303-312
7. Erbil A., [et al.] Phys. Rev. B. V. 37. № 5. 1988. P. 2450-2464.
8. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., и др. Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 18. Вып. 4. 2016. С. 558-567.
9. Barranco A., Yubero F., [et al.] J. Appl. Phys. V. 97. 2005. P. 113714
10. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., [et al.] Surface and Interface Analysis. V. 42 2010. P. 891 – 896.
11. Турищев С. Ю., Терехов В. А., и др. Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 18. Вып. 1. 2016. С. 130-141.

Мемристорные свойства пленок оксида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления

А. И. Виткалов, С. В. Рябцев

leha.vitkalv.97@mail.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Одним из важных направлений современной микро- и нанoeлектроники является разработка новых типов полупроводниковой памяти. В этой работе мы получали тонкопленочные оксидные полупроводниковые структуры и исследовали их электрофизические свойства. На основе подобных структур могут быть изготовлены элементы энергонезависимой резистивной памяти ReRAM (Resistive Random Access Memory).

Мемристором (англ. memristor, от memory – память, и resistor – электрическое сопротивление) называется пассивный двухполюсный элемент электрической цепи способный изменять свое сопротивление под действием проходящего через него тока. Процессы резистивного переключения в тонких слоях оксидных полупроводников привлекают большое внимание в последние десять лет. Нестехиометричный диоксид титана является наиболее изучаемым материалом для мемристорных устройств [1, 2]. В слоистых структурах на основе TiO_2 резистивное переключение обеспечивается кислородными вакансиями на границе металл-оксид.

С целью изучения эффекта резистивного переключения в тонкой нестехиометричной плёнке оксида титана были изготовлены экспериментальные образцы с различными контактами к рабочей области структуры. Это позволяет исследовать влияние различных электродных материалов на характеристики резистивного переключения.

Оксид титана был получен методом магнетронного распыления титановой мишени в реактивной среде Ar-O_2 на подложки из монокристаллического кремния ЭКЭФ-20. Содержание кислорода в плазмообразующей смеси Ar-O_2 составляло 10 объемных процента. Кремний служил нижним электродом. Верхний электрод представлял собой индиевый подпружиненный зонд. ВАХ структуры снималась при различных величинах подаваемого напряжения и частотах синусоидального сигнала.

Структура демонстрировала эффект переключения сразу после её изготовления, без дополнительного термического доокисления и электроформовки, что свидетельствует о наличии оптимального количества кислородных вакансий в окисле для проявления эффекта обратимого переключения. На рисунке 1 приведены ВАХ структуры TiO_{2-x} толщиной ~50-100нм. Циклические ВАХ снимались на синусоидальном напряжении частотой 100 Гц. На ВАХ

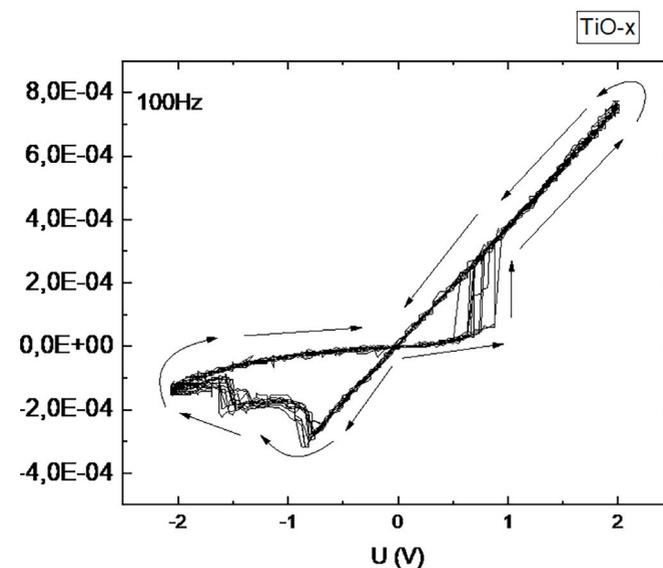


Рис. 1. ВАХ структуры $\text{In/TiO}_{2-x}/\text{Si}$ (ЭКЭФ-20).

присутствуют обратимые резистивные переключения из состояния низкого в состояние высокого сопротивления в диапазоне напряжений 0,5-1 В и -2-0,75 В. Таким образом, полученные структуры могут быть использованы для дальнейших исследований с целью изготовления элементов энергонезависимой резистивной памяти (ReRAM).

Литература

1. Дорошев И. Б. Мемристорный эффект в сэндвич-структуре металл/полупроводник/металл на основе анодированного диоксида титана: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 08.00.13 / Дорошев И. Б. – М., 2016. – 87 с.
2. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., & Williams R. S. (2008). The missing memristor found. *Nature*, 453(7191), 80–83. doi:10.1038/nature06932.

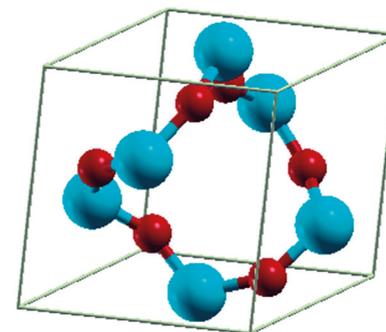
Расчет К-спектров рентгеновского поглощения SiO_2

Р. В. Волвенков, О. И. Дубровский

dzipt2@mail.ru

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Диоксид кремния является одним из основных материалов микроэлектроники. Несмотря на то, что электронная структура этого материала достаточно интенсивно изучалась и изучается как экспериментально, так и теоретически, некоторые ее особенности остаются неясными. Так, имеются разногласия между теорией и экспериментом по структуре валентной зоны и зоны проводимости.



*Рис. 1. Элементарная ячейка $\alpha\text{-SiO}_2$
(синим цветом обозначены атомы Si, красным – атомы O).*

Одним из экспериментальных методов, позволяющих получать информацию об электронном строении материала, является метод рентгеновской спектроскопии ближней тонкой структуры края поглощения (XANES). Для возможности надежной интерпретации экспериментально зарегистрированных спектров активно применяется проведение теоретических расчетов электронной структуры путем компьютерного моделирования. При этом существует

возможность расчета непосредственно спектров XANES и проведения дальнейшего сравнительного анализа с результатами эксперимента.

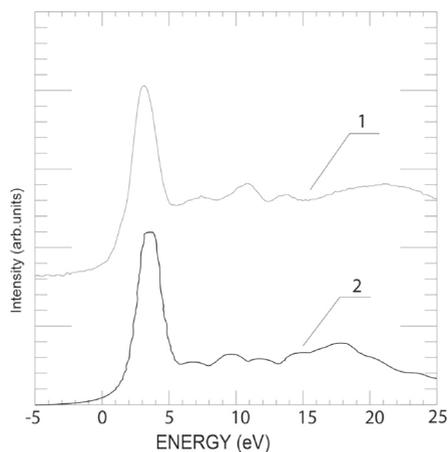


Рис. 2. XANES спектр К-края поглощения кремния в α - SiO_2 .
1 – эксперимент [4], 2 – наш расчет.

В данной работе выполнены теоретические расчеты XANES-спектров наиболее распространенной модификации диоксида кремния – α -кварца (α - SiO_2). Для вычислений использовался программный пакет квантово-химического моделирования Quantum ESPRESSO [1], построенный на основе теории функционала плотности (DFT) и методе псевдопотенциала.

Параметры кристаллической структуры α - SiO_2 были взяты из базы данных проекта Materials Project [2]. Элементарная ячейка α - SiO_2 приведена на рис. 1, она содержит в себе 3 атома Si, и 6 атомов O.

В работе были рассчитаны XANES спектры вблизи Si К- и О К-краёв поглощения в α - SiO_2 (рис. 2, 3), отражающие, как известно, переходы из глубоких остовных 1s-уровней в зону проводимости. Для расчета спектров использовалось приближение «остовной дырки», описанное в [3]. При

этом вычисления проводились для суперъячейки размера $2 \times 2 \times 2$, один из атомов кремния (или кислорода) в которой содержал остовную дырку на уровне 1s, для учета которой были сгенерированы соответствующие псевдопотенциалы.

Из рис. 2 и 3 видно, что как для Si К-, так и для О К-спектров характерно наличие выраженного главного максимума, а также ряда дополнительных структур в более высокоэнергетической области. На этих рисунках приведены также соответствующие экспериментальные спектры [4], совмещенные с теоретическими по положению главного максимума. Можно отметить достаточно хорошее согласие между результатом нашего расчета и экспериментальными результатами, что свидетельствует о высокой достоверности результатов моделирования, предпринятого в данной работе.

Литература

1. Gianozzi P. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini [etc.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21, № 39. – P. 395502 (19).
2. The Materials Project. <https://materialsproject.org/>.
3. Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида олова / С. И. Курганский, М. Д. Манякин, О. И. Дубровский [и др.], // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, Вып. 9. – С. 1690-1695.
4. Wu Z. Y. Electronic structure analysis of α - SiO_2 via x-ray absorption near-edge structure at the Si K, $L_{2,3}$ and O K edges / Wu Z. Y., Jollet F. and Seifert F. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – Vol. 10, № 36. – P. 8083 – 8092.

Применение ограниченной машины Больцмана для описания дальнего порядка

Т. А. Витвинова¹, В. Ф. Гильмутдинов², М. А. Тимиргазин²

vitvinova.tany@gmail.com

¹ФГБОУ ВО УдГУ, г. Ижевск,

²ФГБУН УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

В настоящее время машинное обучение начинает всё активнее применяться для решения физических задач в связи с растущим интересом к использованию нейронных сетей как нового инструмента физического моделирования [1]. Нейронная сеть состоит из элементарных единиц обработки информации, накапливающих экспериментальные знания и предоставляющих их для последующей обработки информации. Недавно нейронные сети были использованы для классификации фаз и определения точек фазовых переходов в спиновых системах [2,3].

Среди нейронных сетей широкое применение получила основанная на принципах статической механики машина Больцмана, которая ищет конфигурацию скрытых состояний, лучшим образом описывающую видимые состояния. Отличительной особенностью машины Больцмана является то, что вместо пороговой функции в ней используется стохастический нейрон. Её недостатком является отсутствие эффективного алгоритма обучения из-за неограниченной связности между нейронами сети. Для решения этой проблемы была предложена ограниченная машина Больцмана, которая сочетает в себе все достоинства классической машины Больцмана, но также позволяет без труда вычислять наиболее вероятные значения видимого и скрытого слоев, что способствовало появлению для неё быстрых методов обучения [4].

В данной работе ограниченная машина Больцмана применяется для исследования возможности описания дальнего (магнитного) порядка. Изучается возможность как предсказания новых результатов, так и воспроизведения известных результатов для двумерной модели Изинга. В основу модели Изинга положен ряд упрощающих предположений. Пренебрегается кинетической энергией атомов, связанных с узлами решетки. В энергии взаимодействия учитывается вклад только ближайших соседей и предусматривается только два дискретных состояния для спинов. Гамильтониан модели в отсутствие внешнего поля записывается следующим образом:

$$E = -J \sum_{(i,j), i < j=1}^N s_i s_j \quad (1)$$

где сумма берется по всем ближайшим соседним парам спинов (i,j) , S_i – состояние нейрона i , S_j – состояние нейрона j , J – обменный интеграл.

Нами были проведены расчеты наблюдаемых физических величин: энергии, удельной теплоёмкости, намагниченности и восприимчивости – для модели Изинга на квадратной решетке. Для расчетов использовался алгоритм Метрополиса для метода Монте-Карло [5,6]. Рассматривалась система 8x8 атомов с периодическими граничными условиями. Значения обменного взаимодействия J , постоянной Больцмана k_B принимались равными 1. Положительный знак J указывает на то, что мы рассматривали только ферромагнитное взаимодействие. Исследовались температуры в интервале от 1 до 3.5 с шагом 0.1. Для каждой температуры с помощью метода Монте-Карло накапливалась выборка D из 104 образцов, по которым производилось усреднение.

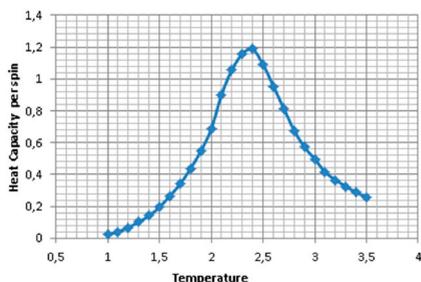


Рис. 1. График зависимости удельной теплоемкости от температуры.

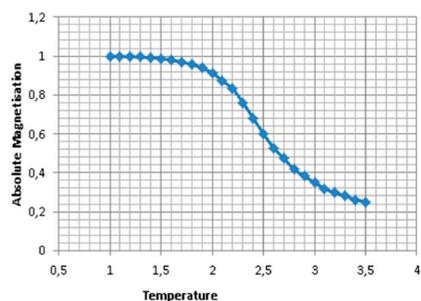


Рис. 2. График зависимости намагниченности от температуры.

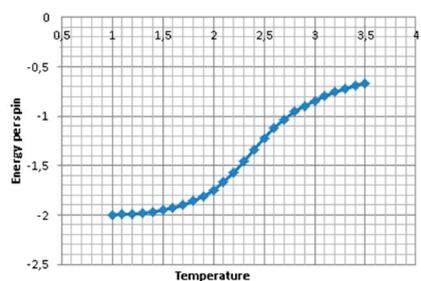


Рис. 3. График зависимости энергии, приходящейся на один спин, от температуры.

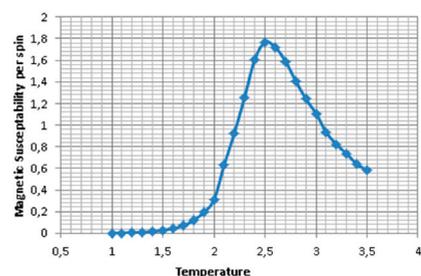


Рис. 4. График зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

В результате расчётов были получены зависимости наблюдаемых величин от температуры (рис. 1-4). График намагниченности указывает на фазовый переход второго рода из низкотемпературного ферромагнитного в высокотемпературное парамагнитное состояние. Пики на графиках теплоемкости и восприимчивости соответствуют критической температуре фазового перехода, примерно равной точному теоретическому значению $T_c = 2.269$. Таким образом, нам удалось воспроизвести известные результаты для двумерной ферромагнитной модели Изинга [7], что является свидетельством корректности полученного с помощью

метода Монте-Карло набора данных. В дальнейшем этот набор будет использован для обучения ограниченной машины Больцмана.

Работа поддержана программой финансирования Минобрнауки № АААА-А16-116021010082-8

Литература

1. Carleo G., Cirac I., Cranmer K., Daudet L., Schuld M., Tishby N., Vogt-Maranto L., Zdebrowa L. Machine learning and the physical sciences. *Rev. Mod. Phys.* Vol. 91. 2019. P. 045002.
2. Carrasquilla J., Melko R. Machine learning phases of matter, *Nature Phys*, Vol. 13. 2017. P. 431–434.
3. Wang L. Discovering phase transitions with unsupervised learning. *Phys. Rev. B*. Vol. 94. 2016.
4. Hinton G. E., Training products of experts by minimizing contrastive divergence, *Neural Computation* 14,2002, 1771–1800.
5. Hastings W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications *Biometrika*, Volume 57, Issue 1, April 1970, Pages 97–109.
6. Биндер К., Хеерман Д. В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1995. 144 с.
7. Onsager L., Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.* Vol. 65. 1944. P. 117–149.

Научное издание

XII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«КОМУ-2020»:

сборник статей по материалам Международного научно-практического
форума «100-летие государственности Удмуртии: исторические вехи
и перспективы развития»

Печатается по решению Ученого совета
Удмуртского института истории, языка и литературы УдмФИЦ УрО РАН

В авторской редакции

Подписано в печать 20.12.2020. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура тип Octava.

Печать офсетная. Усл. печ. л. Уч.-изд. л.

Тираж 300 экз. Заказ № 4986

Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук
426067, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34.
Тел. (3412) 50-82-00 Факс (3412) 50-79-59 <http://www.udman.ru>

Отпечатано в типографии «МарШак»
426011, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Пастухова, 13.
Тел. (3412) 51-13-19, 78-06-00
mar-shak@mail.ru www.mar-shak.ru