

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

# **ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2022

УДК 531.4:621.3

Представлены наиболее значимые результаты исследований учёных разных стран по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, графены, эндодральные фуллерены, ультрадисперсные порошки).

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

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

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

ISBN 978-985-7138-17-3

© Институт тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2022

**SELF-ORGANIZATION OF FULLERENE  
DERIVATIVES IN AQUEOUS SOLUTIONS  
AND ERYTHROCYTES STUDIED BY PULSED  
FIELD GRADIENT NMR**

**I. A. Avilova<sup>1</sup>, A. V. Chernyak<sup>1,2</sup>,  
P. A. Troshin<sup>1</sup>, V. I. Volkov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS,  
Chernogolovka, Russia

<sup>2</sup>Science Center in Chernogolovka of RAS, Chernogolovka, Russia

Self-organization of a series of C<sub>60</sub> fullerene derivatives with different functional groups was studied in solvents of different polarity by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (PFG NMR) of <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F and <sup>31</sup>P nuclei [1, 2]. It has been shown that C<sub>60</sub> fullerene derivatives that do not contain polar groups do not undergo noticeable aggregation in carbon disulfide, deuterated chloroform, and toluene-d<sub>8</sub>. The particle diameters calculated for these compounds (1.2–1.4 nm) are close to the van der Waals diameter of the fullerene molecule. C<sub>60</sub> fullerene derivatives containing polar groups -COOH, -COOK, and -P(O)(OH)<sub>2</sub> attached to the carbon cage self-assemble in solutions. The diameter of the formed aggregates varies from 2.2 to 9.6 nm depending on the solvent and temperature. Water-soluble C<sub>60</sub> fullerene derivatives have the highest tendency to association, which is supposed to be due to the participation of water molecules in their formation. It has been established that C<sub>60</sub> fullerene derivatives exist in aqueous solutions in the form of isolated and aggregated molecules, which are characterized by different coefficients

of translational mobility. The lifetime of fullerene aggregates is estimated.

For  $C_{60}$  fullerene derivatives with attached residues of 3-mercaptopropanesulfonic acid  $C_{60}[S(CH_2)_3SO_3Na]_5H$  (**1**), mercaptopropionic acid  $C_{60}[S(CH_2)_2COOK]_5H$  (**2**), proline  $C_{60}[N(CH_2)_3CHCOOK]_5Cl$  (**3**) PFG NMR data characterizing their interaction with biological membranes are obtained: the partial self-diffusion coefficients of molecules of  $C_{60}$  fullerene derivatives and their relative fractions in membranes were determined [3-5].

For compound **1**, molecular mobility studies were performed in erythrocytes, phosphatidylcholine liposomes and erythrocyte ghosts. It was found that some molecules of compound **1** (~13%) have a self-diffusion coefficient of  $(5.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , which corresponds to the coefficient of lateral diffusion of lipids in the erythrocyte membrane ( $DL = (5.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). This experimental fact indicates the penetration of molecules of compound **1** into the erythrocyte membrane. A similar picture is observed in the erythrocyte ghosts and phosphatidylcholine liposomes, which is manifested in the self-diffusion coefficients  $(7.9 \pm 1.2) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $(7.7 \pm 1.2) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectively, which are also close to the lateral diffusion coefficient. The results obtained suggest that the molecules of compound **1** are fixed on the surface of erythrocytes. The average residence time of a fullerene derivative molecule in the erythrocyte membrane is estimated as  $440 \pm 70 \text{ ms}$ .

For compounds **2** and **3**, studies of translational mobility in erythrocytes were performed. The results obtained are similar to those for compound **1**. Self-diffusion coefficients, relative fractions and lifetimes of molecules of compounds **1**, **2**, and **3** in erythrocytes are presented in table 1.

Table 1

Self-diffusion coefficients  $D_s$ , relative fractions  $p$  and lifetime  $\tau$  of molecules of  $C_{60}$  fullerene derivatives in erythrocytes

Compound	$D_s, \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$p$	$\tau, \text{MC}$
<b>1</b>	5.5±0.8	0.33	440±70
<b>2</b>	5.0±1.0	0.13	470±70
<b>3</b>	6.0±1.0	0.06	1200±300

It has been established that in the suspension of erythrocytes the molecules of  $C_{60}$  fullerene derivatives exist in the form of isolated and associated molecules in the aqueous phase or are bound to the cell membrane. The time of exchange of molecules of water-soluble derivatives of  $C_{60}$  fullerene between the erythrocyte membrane and an aqueous solution was estimated.

Acknowledgments. NMR measurements were performed using equipment of the Multi-User Analytical Center of the Institute of Problems of Chemical Physics RAS and Science Center in Chernogolovka RAS with the support of State Assignment of the Institute of Problems of Chemical Physics RAS (state registration No 0089-2019-0010/AAAA-A19-119071190044-3).

## References

1. Chernyak A. V. Supramolecular Self-Organization of Fullerene Derivatives in Solutions Studied by Pulsed Field Gradient NMR Technique / A. V. Chernyak, I. A. Avilova, E. A. Khakina, A. V. Mumyatov, V. A. Zabrodin,

P. A. Troshin, V. I. Volkov // *Appl. Magn. Reson.* – 2016. – Vol. 47. – P. 859–868.

2. Avilova I. A. Self-organization of a water-soluble fullerene derivative studied by pulsed field gradient NMR spectroscopy / I. A. Avilova, A. V. Chernyak, A. V. Zhilenkov, P. A. Troshin V. I. Volkov // *Mendeleev Commun.* – 2016. – Vol. 26. – P. 146–148.

3. Avilova I. Self-diffusion of water-soluble fullerene derivatives in mouse erythrocytes / I. Avilova, E. Khakina, O. Kraevaya, A. Kotelnikov, R. Kotelnikova, P. Troshin, V. Volkov // *Biomembranes.* – 2018. – Vol. 1860. – P. 1537–1543.

4. Avilova I. A. Self-Diffusion of Fullerene C<sub>60</sub> Derivatives in Aqueous Solutions and Suspensions of Erythrocytes According to Pulsed Field Gradient NMR Data / I. A. Avilova, Yu. V. Soldatova, O. A. Kraevaya, A. V. Zhilenkov, E. A. Dolgikh, R. A. Kotel'nikova, P. A. Troshin, V. I. Volkov // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2021. – Vol. 95. – P. 285–291.

5. Volkov V. I. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR / V. I. Volkov, A. V. Chernyak, I. A. Avilova, N. A. Slesarenko, D. L. Melnikova, V. D. Skirda // *Membranes.* – 2021. – Vol. 11. – P. 385–449.

## **СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК $C_{60}$ -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМИЧЕСКОМУ ОТЖИГУ В ВАКУУМЕ**

**Л. В. Баран**

Белорусский государственный университет,  
г. Минск, baran@bsu.by

Для практического использования фуллеренсодержащих материалов в различных областях науки и техники очень важно понимание процессов, происходящих в этих материалах при различных видах воздействий.

В работе представлены результаты исследования структуры и фазового состава пленок  $C_{60}$ -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi, подвергнутых термическому отжигу в вакууме.

Пленки толщиной 1 мкм получены методом резистивного испарения в вакууме. Из совмещенного атомно-молекулярного потока молекул  $C_{60}$  и атомов висмута и олова пленки осаждались на неподогреваемые подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Атомная доля металлов задавалась массой навески, а затем контролировалась методом рентгеноспектрального микроанализа. Пленки отжигались в вакууме при давлении остаточных паров воздуха  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па при температуре  $T = 470$  К ( $t = 2$  ч). Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре Rigaku Ultima IV в  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Анализ элементного состава выполнен с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80.

Морфология поверхности образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP и сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro.

Установлено, что свежеприготовленные пленки имеют неоднородную нанокристаллическую структуру: латеральный размер структурных элементов составляет 30-200 нм (рис. 1).

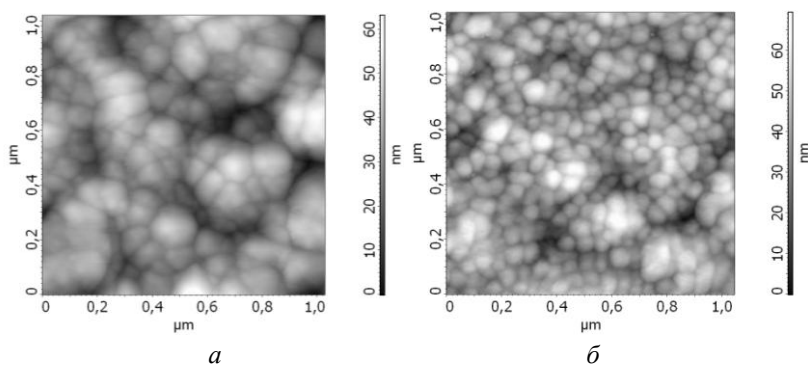


Рис. 1. АСМ-изображения пленок  $C_{60}$ -3ат.% Sn-2ат.% Bi: *a* – до отжига; *б* – после отжига при  $T = 470$  К,  $t = 2$  ч

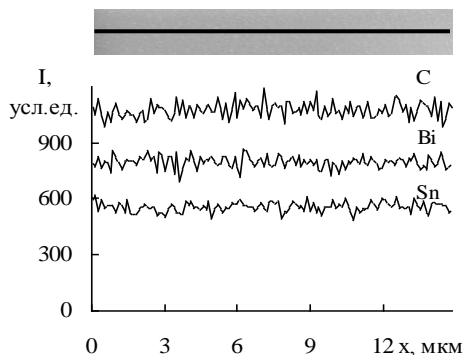
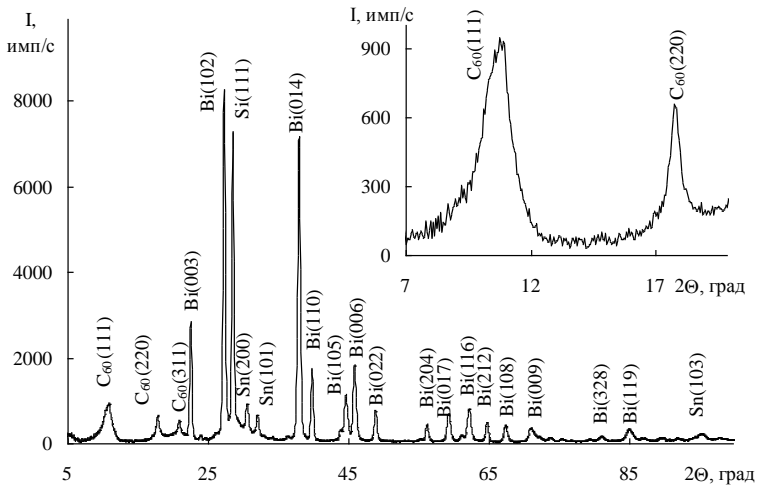


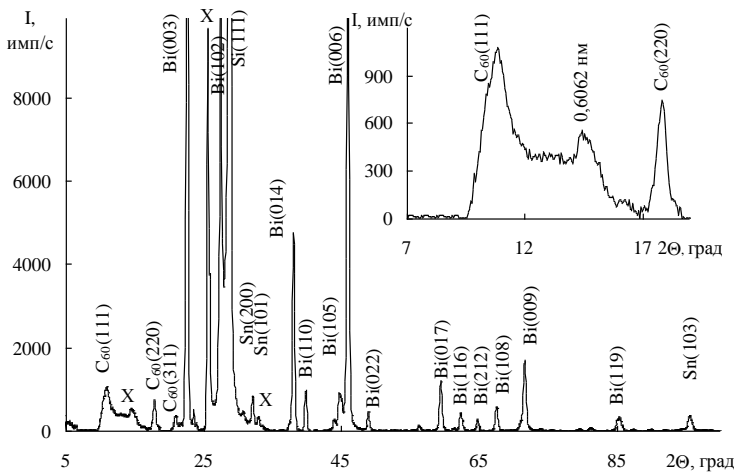
Рис. 2. Распределение интенсивности характеристического излучения C, Sn и Bi при сканировании электронного луча вдоль выделенной линии в пленках  $C_{60}$ -3ат.% Sn-2ат.% Bi

Атомы металлов равномерно распределены в пленке фуллерита, как видно из рис. 2. На дифрактограммах пленок присутствуют рентгеновские рефлексы от кристаллических решеток фуллерита с гранецентрированной кубической решеткой олова,





*a*



*б*

Рис. 3. Рентгенограммы пленок  $C_{60}$ -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi до отжига (*a*) и после отжига при  $T = 470\text{ K}$  ( $t = 2\text{ ч}$ ) (*б*)

и висмута (рис. 3). Линия  $C_{60}(111)$  уширена и ассиметрична, что свидетельствует об искажениях кристаллической решетки фуллерита, возникающих в результате внедрения атомов олова и висмута в междоузлия решетки.

В результате термического отжига в вакууме при  $T = 470$  К ( $t = 2$  ч) происходит рекристаллизация пленок (рис. 4). Средний размер структурных элементов составляет 40 нм (рис. 1, б), при этом на поверхности образцов наблюдаются отдельные крупные образования с латеральным размером 200–600 нм, состоящие из углерода, олова и кислорода. Висмут в эти образования не входит.

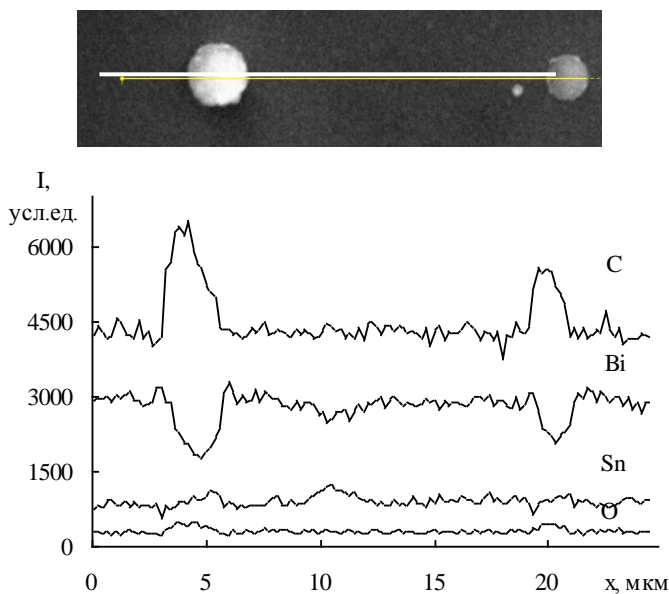


Рис. 4. Распределение интенсивности характеристического излучения C, Sn и Bi при сканировании электронного луча вдоль выделенной линии в пленках  $C_{60}$ –3 ат.% Sn–2 ат.% Bi после отжига при  $T = 470$  К ( $t = 2$  ч)

На рентгенограммах отожженных пленок появляются новые линии с межплоскостными расстояниями 0,6062, 0,3491 и 0,2712 нм, а также интенсивное гало между линиями  $C_{60}(111)$  и линией новой фазы в области малых углов. Значительно увеличивается интенсивность рентгеновских рефлексов от кристаллической решетки висмута (003), (006), (009), что может быть обусловлено выходом висмута из кристаллической решетки фуллерита, протеканием рекристаллизационных процессов и образованием текстуры роста (001). Интенсивность рентгеновских отражений от кристаллической решетки олова уменьшается, что свидетельствует о встраивании атомов металла в решетку фуллерита и образовании новой фазы.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что термический отжиг при  $T = 470$  К ( $t = 2$  ч) в вакууме пленок  $C_{60}$ -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi приводит к формированию композитного материала, содержащего новую фазу  $C_{60}Sn_xO_y$  и текстурированный висмут с преимущественной ориентацией зерен (001), при этом средний размер структурных элементов составляет 40 нм.

## Литература

1. Baran L. V. Changes in the Structures and Phases of Tin-Fullerite Films during Annealing // J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. – Vol. 4, No. 4. – P. 691–695.
2. Baran L. V. Effect of Metal Content on the Structure and Phase Composition of Fullerite-Sn Films // Inorganic Materials. – 2013. – Vol. 49, No. 3. – P. 257–265.

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР Ag-R6g и Ag-RC

Е. А. Барбарчик<sup>1</sup>, А. Д. Замковец<sup>1</sup>, А. Н. Понявина<sup>1</sup>,  
Л. В. Баран<sup>2</sup>, С. А. Тихомиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск  
kananovich.ek@gmail.com

**Введение.** В последние десятилетия активно исследуются различного вида гибридные плазмонные наноструктуры, содержащие в своем составе металлические наночастицы и нанослои или нанокристаллы органических материалов [1]. Такие системы характеризуются наличием в видимом диапазоне полос поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) и полос электронного поглощения, что расширяет возможности создания функциональных элементов нового поколения, действие которых основано на использовании ближнеполюсных эффектов. Уникальные свойства гибридных плазмонных наноструктур представляют интерес для решения задач катализа и фотокатализа, для создания оптических меток и многофункциональных диагностических нанокомплексов [1, 2]. В настоящей работе рассматриваются особенности проявления спектральных свойств металлоорганических наноструктур Ag-R6g и Ag-RC, в которых плотноупакованные монослои серебра граничат с тонкими пленками родамина 6g (R6g) и родамина С (RC).

**Методика эксперимента.** Плотноупакованные монослои серебра формировались из коллоидных растворов

Ag с размерами частиц порядка 50 нм, полученных химическим методом восстановления из нитрата серебра. Пленки R6g и RC также изготавливались химическим методом из водных растворов данных веществ. Спектры оптической плотности записывались на спектрофотометре Carry 500. Структура пленок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro.

**Обсуждение полученных результатов.** Размещение плотноупакованного монослоя наночастиц серебра под тонкой органической пленкой R6g или RC приводит к сдвигу максимума полосы ППП в коротковолновую область спектра относительно его положения для случая, когда плазмонные наночастицы граничат с воздухом (рис. 1, 2). При этом полоса поглощения органической компоненты сдвигается в длинноволновую область.

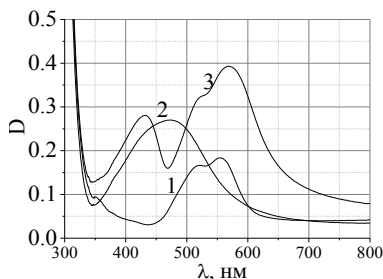


Рис. 1. Оптическая плотность пленки R6g (1), монослоя Ag1 (2) и двухслойной системы Ag1-R6g (3). Ag1: средний диаметр частиц  $d_{cp} \sim 50$  нм, поверхностная плотность (ПП)  $\sim 1.1 \times 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>. R6g: эффективная толщина пленки  $l_{эф} \sim 50$  нм

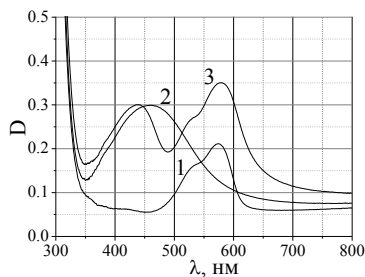


Рис. 2. Оптическая плотность пленки RC (1) монослоя Ag1 (2) и двухслойной системы Ag1-RC (3). Ag1:  $d_{cp} \sim 50$  нм, ПП  $\sim 1.1 \times 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>. RC:  $l_{эф} \sim 50$  нм

По-видимому, наблюдаемое изменение спектрального положения полос плазмонной и органической компонент в рассматриваемых гибридных наноструктурах в значительной степени определяется наличием сильной плазмон-электронной связи, возникающей в результате близости полос поглощения наночастиц серебра и родамина. Кроме того, при плотной упаковке плазмонных наночастиц могут быть и некоторые другие факторы, влияющие на спектральное положение полосы ППРП гибридной наноструктуры. Так, для плотноупакованных металлофуллереновых структур установлен коротковолновый сдвиг полосы ППРП, связанный с ослаблением латеральных электродинамических взаимодействий между плазмонными наночастицами из-за поглощения в матрице [3, 4]. АСМ-изображения поверхности наноструктур серебра свидетельствуют о том, что это монослои плазмонных наночастиц, находящихся в условиях плотной упаковки (рис. 3).

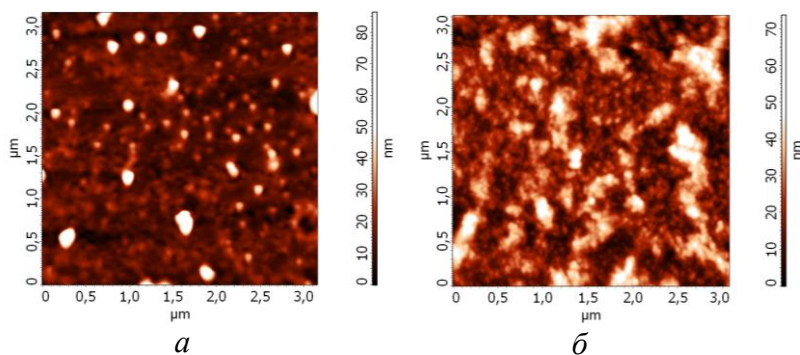


Рис. 3. АСМ-изображения наноструктур Ag с ПП  $\sim 1.1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup> (а) и  $\sim 1.4 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup> (б)

В рассматриваемых системах Ag-R6g и Ag-RC, где

данные монослои закрыты соответственно нанометровыми пленками R6g и RC, наночастицы Ag также находятся в условиях плотной упаковки, поэтому коротковолновый сдвиг максимума полосы ППРП гибридной структуры относительно полосы ППРП такого же монослоя серебра, граничащего с воздухом, также может быть частично связан с влиянием данного фактора.

Были сопоставлены спектры оптической плотности изготовленных химическим методом осаждения из растворов двухслойных гибридных систем Ag-R6g, характеризующиеся различными значениями ПП серебра, со спектром оптической плотности пленки R6g1 фиксированной толщины. Как видно из рис. 4, наличие наночастиц серебра в гибридной наноструктуре приводит к существенному увеличению ее оптической плотности в области электронной полосы поглощения органической компоненты, что

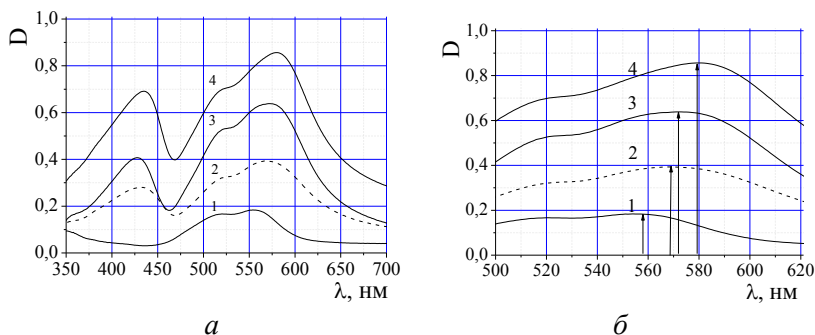


Рис. 4. Оптическая плотность пленки R6g1 (1) и двухслойных систем Ag1-R6g1 (2), Ag2-R6g1 (3) и Ag3-R6g1 (4) в диапазоне 350–700 нм (а) и 500–620 нм (б). Ag:  $d_{cp} \sim 50$  нм, ПП  $\sim (1.1$  (Ag1),  $1.2$  (Ag2) и  $1.4$  (Ag3))  $\cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>. R6g1:  $l_{3ф} \sim 50$  нм

может быть связано с усилением поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц. Кроме того, для систем Ag-R6g1,

в которых реализуется режим сильной плазмон-электронной связи, наблюдается длинноволновый сдвиг максимума оптической плотности в области полосы электронного поглощения пленки R6g1. Величина этого сдвига увеличивается с увеличением интенсивности полосы ППРП наночастиц серебра (рис. 4).

Данный эффект может быть частично связан с особенностями спектральной зависимости оптических постоянных R6g в спектральном диапазоне  $\lambda \approx 400\text{--}600$  нм в связи с наличием полосы электронного поглощения. В области длин волн, примыкающей к длинноволновому крылу полосы, увеличивается показатель преломления R6g [5]. Соответственно, несколько изменяются и значения факторов эффективности экстинкции и рассеяния в ближней зоне, контактирующих с пленками R6g плазмонных наночастиц, что может привести к усилению локального поля, а также к увеличению в этой области оптической плотности гибридной системы. Для наноструктур Ag-RC подобный эффект менее выражен, что может быть связано с изменением режима плазмон-электронной связи из-за увеличения спектральной отстройки полосы электронного поглощения RC от полосы ППРП.

**Заключение.** Рассмотрены особенности проявления в видимом диапазоне спектральных свойств металлоорганических наноструктур Ag-R6g и Ag-RC, в которых плотноупакованные монослои наночастиц серебра с размерами порядка 50 нм закрыты нанометровыми пленками R6g и RC.

## Литература

1. Povolotskaya A. V., Povolotskiy A. V., Manshina A. A. / Hybrid nanostructures: synthesis, morphology and



functional properties // Russ. Chem. Rev. – 2015. – Vol. 84. № 6. – P. 579–600.

2. Wurtz G. A., Evans P. R., Hendren W. [et al.] / Molecular plasmonics with tunable exciton-plasmon coupling strength in J-aggregate hybridized Au nanorod assemblies // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7. – № 5. – P. 1297–1303.

3. Дынич Р. А., Замковец А. Д., Понявина А. Н., Шпилевский Э. М. Концентрационная зависимость полосы плазмонного поверхностного резонанса поглощения наноструктур золота в углеродсодержащих матрицах // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 232–241.

4. Dynich R. A., Zamkovets A. D., Ponyavina A. N., Shpilevsky E. M. Dependence of a surface plasmon resonance band on concentration of copper nanoparticles in transparent and carbon-bearing matrices // Int. J. of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, № 3, 4. – P. 1940029 – (1–4).

5. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С МЕТАЛЛАМИ

М. С. Блантер<sup>1</sup>, П. А. Борисова<sup>2</sup>, В. В. Бражкин<sup>3</sup>,  
С. Г. Ляпин<sup>3</sup>, В. П. Филоненко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр

«Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина  
РАН, г. Троицк, г. Москва, Россия

Фуллерены – метастабильные модификации углерода, и под действием высоких температур и высоких давлений они переходят в равновесные модификации – алмаз и графит [1, 2]. Происходит это через серию промежуточных превращений – полимеризацию при более низких температурах и образование аморфного графита, обладающего интересным комплексом свойств, при более высоких температурах. Эти превращения определяют структуру такого важного класса материалов, как металл-матричные композиты, упрочненные фуллеренами. При синтезе таких композитов на превращения фуллеренов оказывают влияние металлы, входящие в металлическую матрицу. Однако из-за малой концентрации фуллеренов в композите это влияние исследовано явно недостаточно. Взаимодействие металлов с фуллеренами представляет интерес в еще одной области – синтез эндо- и экзо-фуллеренов с металлами (металл-фуллеренов).

Ранее мы в серии работ исследовали влияние двух групп металлов – карбидообразующих Fe, Al, V, Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> и не образующих карбидов Ag, Ni на превращение кристал-

лических и аморфных фуллеренов в аморфный графит [3, 4] и образование карбидов при взаимодействии металлов с разными модификациями углерода – кристаллическим фуллереном и аморфным графитом [4, 5]. В настоящей статье мы кратко суммируем результаты этих исследований.

#### **Подготовка образцов и методы исследования.**

В работе использовались кристаллические и «аморфные» порошки фуллеренов  $C_{60}$  (99.95%) и  $C_{70}$  (99.7%). «Аморфные» фуллерены получали длительным размолотом в шаровой мельнице типа Fritsh в течение 100 ч при комнатной температуре. Порошки фуллеренов смешивали в той же мельнице в течение 15 мин с порошками металлов (7 ат.% по шихтовому составу) и спекали в тороидальной камере высокого давления в течение 180 с при температурах 500–1100 °С и давлениях 2 и 8 ГПа. Образцы диаметром 5 мм и толщиной 2 мм исследовали в нормальных условиях методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, Рамановской спектроскопии.

**Результаты и их обсуждение.** *а) Превращение фуллерена в «аморфный» графит.* На рис. 1 и в табл.1 видно, что нелегированные кристаллические фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  уже при 800 °С превращаются в «аморфный» графит, тогда как введение карбидообразующих металлов (Al, Fe, V, нихром  $Ni_{80}Cr_{20}$ ) повышает эту температуру на сотни градусов до 950–1100 °С. Это сильное влияние, не описанное ранее в литературе. Рамановские спектры подтверждают эту картину. Не образующие карбидов металлы – Ag и Ni – практически не влияют на температуру этого превращения, т. е. наблюдаемый эффект вызван химическим взаимодействием металлов с молекулами фуллеренов.

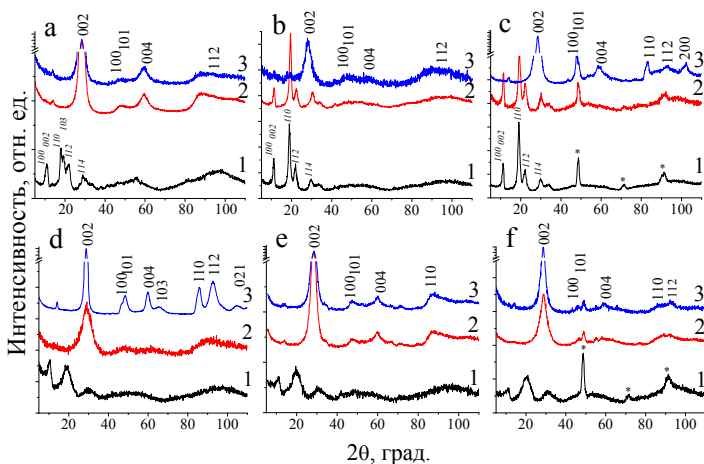


Рис. 1. Дифракционные нейтронные спектры образцов фуллерена  $C_{70}$  без металлов (*a, d*), с Al (*b, e*) и Fe (*c, f*), синтезированных при 8 ГПа и 500 (1), 800 (2), 1100 °С (3). Исходный фуллерен кристаллический (*a, b, c*) и «аморфный» (*d, e, f*) [3]

При взаимодействии карбидообразующих металлов Fe и Al с «аморфными» фуллеренами, в которых частично нарушен дальний порядок в расположении молекул и частично разрушены сами молекулы фуллерена, не наблюдается повышения устойчивости фуллеренов и повышения температуры их превращения в «аморфный» графит (рис. 1). Наше утверждение, что при длительной механоактивации кристаллические фуллерены не превратились в «аморфный» графит, основано на том, что после механоактивации в дифракционном спектре фуллерена уширенные максимумы располагались на месте линий кристаллического фуллерена (рис. 1), т. е. частично была «унаследована» структура фуллерена.

Таблица 1

Структуры образцов фуллеренов с металлами (7 ат.%) после синтеза при различных температурах и давлении 8 ГПа [4]

Т, °С	Без металла	Фул+Ag	Фул+Ni	Фул+V	Фул+Ni <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub>
<b>C<sub>60</sub></b>					
<b>500</b>	КФ	КФ	КФ	КФ	КФ
<b>650</b>	КФ		КФ	КФ	КФ
<b>800</b>	АГ	АГ	АГ	КФ	КФ
<b>950</b>	АГ		АГ	АГ	АГ
<b>1100</b>	АГ	АГ	АГ	АГ	АГ
<b>C<sub>70</sub></b>					
<b>500</b>	КФ	КФ	КФ	КФ	КФ
<b>650</b>	КФ		АГ	КФ	КФ
<b>800</b>	АГ	АГ	АГ	КФ	КФ
<b>950</b>	АГ		АГ	АГ	АГ
<b>1100</b>	АГ	АГ	АГ	АГ	АГ

Обозначения: КФ – кристаллический фуллерен, АГ – «аморфный» графит.

Наблюдаемые эффекты стабилизации молекул фуллерена атомами металлов можно объяснить на основе известных результатов первопринципного моделирования (например, [6]). Атомы металла могут располагаться в различных позициях внутри молекулы фуллерена или рядом с молекулой. Возникающая ковалентная связь атомов металла и углерода повышает устойчивость молекул фуллерена, что и наблюдается в случае кристаллического фуллерена. В «аморфном» фуллерене молекулы частично разрушены и взаимодействующий с такой молекулой атом металла взаимодействует с меньшим числом атомов углерода и, соответственно, его связь с молекулой фуллерена оказывается недостаточной для сильной стабилизации таких «разрушенных» молекул и сильного повышения температуры

превращения «аморфного» фуллерена в «аморфный» графит.

*б) Образование карбидов.* При взаимодействии карбидообразующих металлов с фуллеренами при температуре спекания 500 °С карбиды еще не образовывались, а выше этой температуры карбиды образовывались только тогда, когда фуллерен уже превратился в «аморфный» графит, т. е. когда в углеродной фазе появились оборванные связи. Поскольку на образование карбидов сильно влияет температура спекания, мы сравнили образование карбидов при одной температуре – 800 °С (табл. 2). Видно, что во всех четырех образцах, имеющих структуру «аморфного» графита (АГ), образовались карбиды железа и алюминия, тогда как в случае со структурой кристаллического фуллерена (КФ) карбиды образовались только в одном из 8 образцов. Это подтверждает более высокую химическую активность «аморфного» графита и согласуется с тем фактом, что при нагревании кристаллический фуллерен превращается в «аморфный» графит.

Таблица 2

Образование карбидов в процессе синтеза при 800 °С и 8 ГПа  
в образцах фуллеренов с металлами [4, 5]

Исходная смесь порошков фуллеренов с металлами											
КФ	КФ	АГ	АГ	КФ	КФ	АГ	АГ	КФ	КФ	КФ	КФ
70	70	70	70	60	60	60	60	70	70	60	60
Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	V	NiCr	V	NiCr
Структура углеродной фазы после синтеза											
КФ	КФ	АГ	АГ	КФ	КФ	АГ	АГ	КФ	КФ	КФ	КФ
Присутствие (+) или отсутствие (-) карбидов после синтеза											
-	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-

*в) Сравнение процессов образования эндо- и экзо-фуллеренов.* Молекулы этих химических соединений

получают при взаимодействии атомов металлов с атомами углерода или с молекулами фуллеренов при взаимном осаждении в вакууме или в результате различных химических реакций [7]. В случае взаимодействия порошков фуллерена и металла, процесс взаимодействия должен проходить намного медленнее, поскольку он лимитируется процессом диффузии атомов металла на микроскопические расстояния и преодолением границ зерен и границ раздела частица фуллерена – частица металла. Вероятно, описанный в настоящей работе процесс является начальной стадией образования металл-фуллеренов.

В. В. Бражкин благодарит РНФ за поддержку по гранту РНФ 19-12-00111-П.

### **Литература**

1. Sundquist B. Carbon under pressure // *Physics Reports* – 2021. – Vol. 909. – P. 73.

2. Borisova P. A., Blanter M. S., Brazhkin V. V., Lyapin S. G., Somenkov V. A., Filonenko V. P. [et al.]. Transformations of the amorphous and crystalline modifications of fullerene C<sub>70</sub> under high pressures and high temperatures // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – Vol. 85. – P. 74–79.

3. Blanter M. S., Borisova P. A., Brazhkin V. V., Lyapin S. G., Filonenko V. P. Phase transformations of fullerene C<sub>70</sub> with metals at high temperatures and pressure // *Materials Letters* – 2020. – Vol. 277. – Art. no 128307.

4. Blanter M. S., Borisova P. A., Brazhkin V. V., Lyapin S. G., Filonenko V. P. [et al.]. The influence of metals on the phase transformations of fullerenes at high pressure and high temperatures // *Materials Letters* – 2022. – Vol. 318. – Art. no 132199.

5. Blanter M. S., Borisova P. A., Brazhkin V. V., Filonenko V. P. [et al.]. Formation of carbides in the interaction of Fe and Al with fullerenes at high pressures and high temperatures // *Materials Letters* – 2021. – Vol. 299. – Art. no 130093.
6. Bao L., Peng P., Lu X. Bonding inside and outside fullerene cage // *Acc. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 51. – P. 810–815.
7. Cerón M.R., Maffei V., Echegoyen L. Endohedral Fullerenes: Synthesis, isolation, mono- and bis-functionalization // *Inorganica Chimica Acta* – 2017. – Vol. 468. – P. 16–27.



**ВЛИЯНИЕ БОРА НА СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИМПАКТНЫХ  
АЛМАЗОВ, СПЕЧЕННЫХ ПОД ВЫСОКИМ  
ДАВЛЕНИЕМ**

**П. А. Витязь<sup>1</sup>, В. С. Урбанович<sup>2</sup>, Н. В. Шипило<sup>2</sup>,  
В. С. Нисс<sup>3</sup>, С. В. Григорьев<sup>4</sup>, В. П. Афанасьев<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Президиум НАН Беларуси, г. Минск

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

<sup>3</sup>НТП БНТУ «Политехник», г. Минск

<sup>4</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск

<sup>5</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия

*Исследовано влияние добавки аморфного бора на спекаемость порошка импактного алмаза под высоким давлением 7 ГПа и изучена микроструктура и абразивный износ полученных нанокompозитов. Использование добавки аморфного бора позволило в 4–5 раз увеличить стойкость нанокompозита к абразивному износу.*

В настоящее время ведутся исследования в области создания новых типов сверхтвердых поликристаллических материалов на основе алмаза для бурового и породоразрушающего инструмента. Использование импактных алмазов Попигаевского месторождения (Россия) с наноразмерной зеренной структурой, имеющих в своем составе как кубический, так и гексагональный (лонсдейлит) алмаз, предпо-

лагают повышение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на их основе.

В качестве неметаллической добавки при спекании порошка импактного алмаза был использован бор, поскольку при высоких температурах он легко диффундирует в графит с образованием карбида бора, имеющим алмазоподобную структуру [1], который при высоких давлениях может активировать процесс алмазообразования, выполняя роль центров кристаллизации [2].

**Методика эксперимента.** В качестве исходной использовалась смесь микропорошка импактных алмазов Попигаевского месторождения зернистостью 100/63 мкм и 2 мас.% порошка аморфного бора размером частиц 75–370 нм. Спекание образцов проводили при давлении 7 ГПа и мощности тока нагрева  $W = 0,6–1,6$  кВт в течение 30 с в области термодинамической стабильности алмаза в АД типа «елочка» [3] на прессовой установке ДО 137А усилием 5 МН. Контроль режимов спекания осуществляли при помощи контроллера КС-5 [4].

Исследования микроструктуры порошков и образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 фирмы «Hitachi» на НПО «Интеграл». Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии EDX. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 (Cu-K $\alpha$  – излучение) с монохроматором из пиролитического графита. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в CCl $_4$ . Микротвердость по Виккерсу HV $0,5$  измеряли на микротвердомере МНТ-240 LECO. Испытания на стойкость к абразивному износу проводили на сверлильном станке ВТМ-13 («Vort», Германия) в течение 5–40 с со скоростью сверления 600 об/мин при усилии 2,7 кг на испытуемый

образец. Абразивный износ определяли по отношению величины потери массы образца при его взаимодействии с абразивным кругом 63С90L к объему снятого материала круга.

**Результаты и обсуждение.** Зерна исходного порошка импактного алмаза имеют как плотную структуру, так и пористую (рис. 1, *а, б*) с поликристаллическим строением. На поверхности зерен видны округлые частицы размером ~ 9–22 нм (рис. 1, *в*), а также микропоры размером от 1,5 до 3 мкм (рис. 1, *г*).

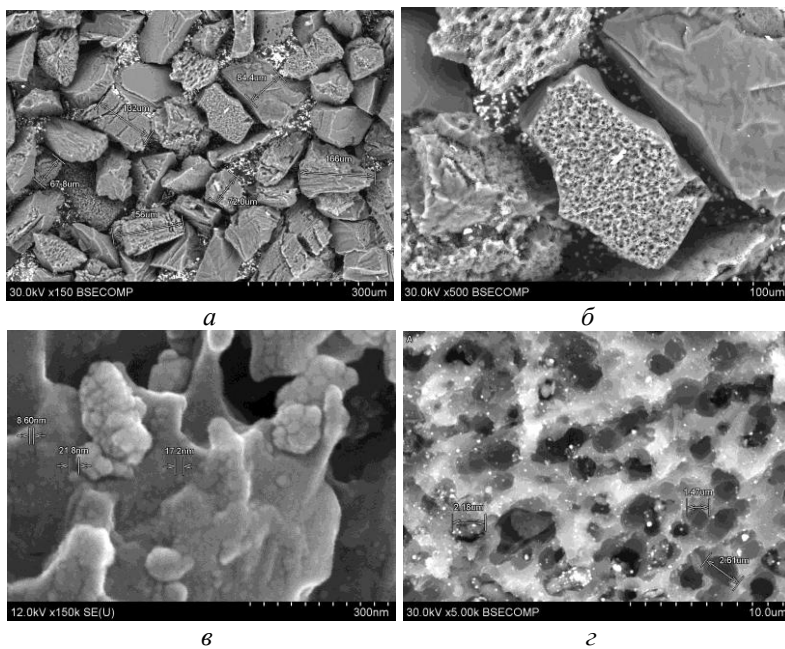


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц порошка импактного алмаза при различном увеличении: *а* – общий вид, *б* – структура поверхности частиц (плотная и с микропорами), *в* – фигуры роста на поверхности частиц, *г* – поверхность зерна с микропорами

Порошок по фазовому составу состоит из кубического алмаза, лонсдейлита и графита. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в порошке кроме углерода, основного элемента, содержится кислород, а также незначительное количество примесей (Si, Fe, Al, Ni и т. д.), выявленных в зернах с микропорами (рис. 1, з). Вероятно, наличие этих элементов может указывать на состав первичных пород, подвергавшихся ударному метаморфизму. В порошке аморфного бора содержалось ~ 0,61 вес. % примеси кислорода.

Плотный беспористый материал с максимальной плотностью  $3,515 \text{ г/см}^3$  получен в узком температурном диапазоне спекания при мощности тока нагрева  $W = 1,3\text{--}1,35 \text{ кВт}$  (рис. 2).

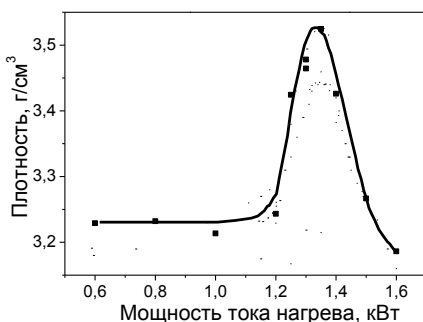


Рис. 2. Зависимость плотности спеченных образцов на основе импактных алмазов с добавкой бора от мощности тока нагрева

В области низких температур спекания ( $W = 0,6\text{--}1,2 \text{ кВт}$ ) материал еще недостаточно уплотняется, а в области высоких температур ( $W$  более  $1,4 \text{ кВт}$ ) – плотность снижается из-за графитизации алмаза. На рис. 3 показано, что с увеличением мощности  $W$  до  $1,35 \text{ кВт}$  интенсивность рефлекса лонсдейлитовой фазы уменьшается, а кубическо-

го алмаза, наоборот, увеличивается вследствие метастабильности лонсдейлита и перехода его в кубический алмаз.

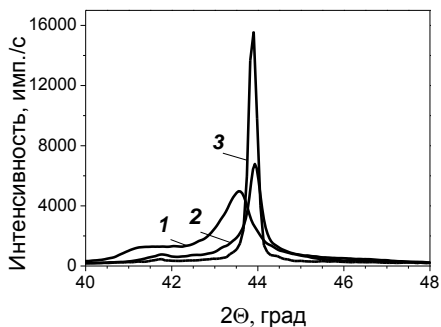


Рис. 3. Положения рефлекса алмаза 111 спеченных образцов с добавкой бора от мощности тока нагрева: 1 – исходный алмазный порошок; 2 – 1,2 кВт; 3 – 1,35 кВт

При спекании импактных алмазов с добавкой бора при  $W = 1,35$  кВт интенсивность рефлексов графита и лонсдейлита на дифрактограммах ниже, а кубического алмаза выше, в отличие от спеченного импактного алмаза без добавок (рис. 4).

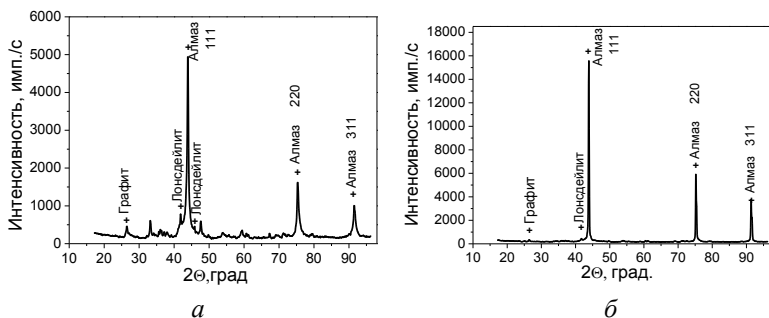


Рис. 4. Дифрактограммы образцов на основе импактных алмазов без добавки (а) и с добавкой аморфного бора (б), спеченных при оптимальной мощности тока нагрева – 1,35 кВт

Таким образом, аморфный бор оказывает существенное влияние, как на фазовый переход лонсдейлит  $\rightarrow$  кубический алмаз, так и на фазовый переход графит  $\rightarrow$  кубический алмаз.

Расчет параметров решетки кубического алмаза по линии 311 этих образцов показал, что введение в исходную алмазную шихту аморфного бора приводит к увеличению параметра  $a$  решетки алмаза от 0,3568 до 0,3573 нм, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора бора в алмазе, как это наблюдалось и при конверсионном спекании графита с бором в работе [1].

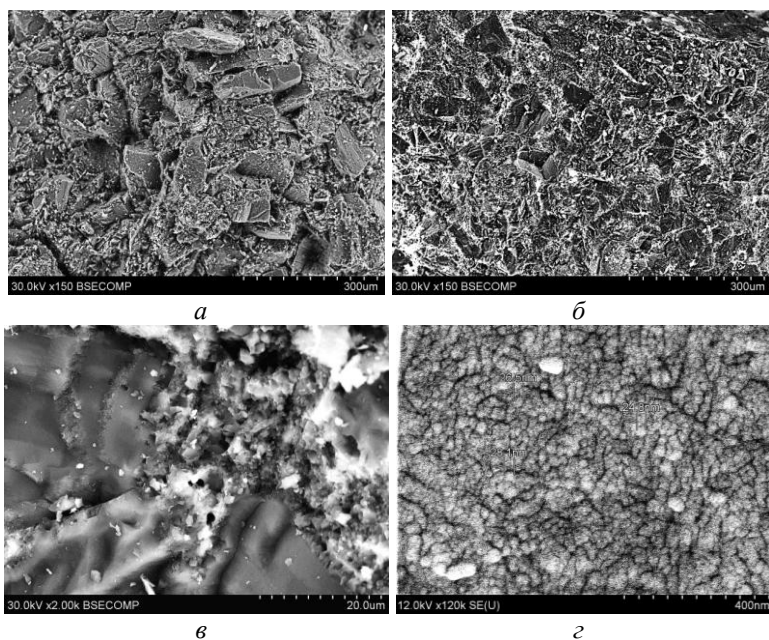


Рис. 5. Фрактограммы образца импактного алмаза после обжигания под высоким давлением 6 ГПа без нагрева (*а*) и нанокompозита, спеченного при мощности тока нагрева 1,3 кВт при различном увеличении (*б, в, г*): *а*  $\times 150$ ; *б*  $\times 150$ ; *в*  $\times 2\ 000$ ; *г*  $\times 120\ 000$

На рис. 5, *a* показана микроструктура образца, обжаренного под давлением 6 ГПа без нагрева, а на рис. 5, *б* – *г* – нанокompозита, спеченного при давлении 7 ГПа и  $W = 1,3$  кВт.

Под действием давления менее плотные зерна исходного порошка раздробились и заполнили пустоты между крупными плотными и прочными поликристаллическими зернами алмаза (рис. 5, *a*). Спеченный нанокompозит имеет сложную микроструктуру, представленную крупными, размером ~60–100 мкм наноструктурированными алмазными зернами в матрице из поликристаллического алмаза (рис. 5, *б*). Нанокристаллическая структура имеет размер зерен ~25–28 нм. Граница раздела крупных алмазных зерен и матрицы показана на рис. 5, *в*, а нанокристаллическая структура крупных зерен – на рис. 5, *г*. Микротвердость таких зерен составляет более 82 ГПа. В материале при спекании практически не наблюдалось укрупнения зеренной структуры за счет рекристаллизации.

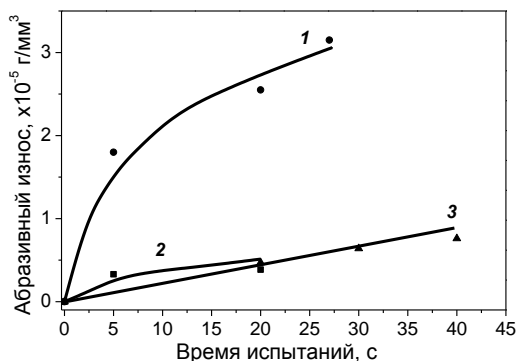


Рис. 6. Зависимость абразивного износа от времени испытания образцов без добавки (1) и с добавкой аморфного бора (2, 3), спеченных при мощности тока нагрева, кВт: 2 – 1,30; 1, 3 – 1,35

Для оценки влияния аморфного бора на абразивную способность были испытаны нанокомпозиты, полученные в одинаковых условиях спекания ( $W = 1,3\text{--}1,35$  кВт) как с добавкой бора, так и без нее. Величина абразивного износа образцов с добавкой бора оказалась в 5 раз ниже, чем без добавки и составляла соответственно  $0,64 \cdot 10^{-5}$  и  $3,15 \cdot 10^{-5}$  г/мм<sup>3</sup> при времени испытания 20–30 с (рис. 6).

При спекании импактных алмазов с добавкой аморфного бора получен высокоплотный нанокомпозит со сложной микроструктурой, которая представлена крупными наноструктурированными алмазными зёрнами в матрице из поликристаллического алмаза. Установлена каталитическая активность аморфного бора в процессе превращения лонсдейлита и графита в кубический алмаз. Добавка аморфного бора позволила в 4–5 раз повысить стойкость нанокомпозита к абразивному износу.

## Литература

1. Мазуренко А. М. Алмазообразование и взаимодействие в системе углерод-бор при высоких температурах / А. М. Мазуренко, Г. В. Гатальский, Э. Б. Ракицкий, Л. И. Ракицкая, А. А. Леусенко, А. И. Олехнович // Неорганические материалы. – 1995. – Вып. 31. – № 1. – С. 51–54.
2. Мазуренко А. М. Синтез поликристаллического композита алмаз-КНБ и его свойства / А. М. Мазуренко, Л. И. Ракицкая, Э. Б. Ракицкий, А. А. Леусенко // Техника и технологии высоких давлений: сб. научн. докладов. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 171–176.
3. Мазуренко А. М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах / А. М. Мазуренко // Эксперимент и техника



ВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ И ТВЕРДОФАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЙ: сб. статей.  
М.: Наука, 1978. – С. 144–147.

4. Urbanovich V. S., Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – Vol. 42. – № 1/2. – P. 19–23.

**САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ НАНОСТРУКТУРЫ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ: ХАРАКТЕРИСТИКИ  
СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ, ПЕРСПЕКТИВЫ  
СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ  
С НОВЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**А. П. Войтович**

Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

Формирование дефектов в твердотельных материалах открывает широкие возможности создания сред с практически ценными свойствами. В качестве нескольких примеров таких сред можно привести металлы с добавлением специальных примесей, полупроводники, активные элементы для твердотельных лазеров. В настоящее время активно проводятся исследования характеристик и разработки технологий изготовления твердотельных материалов с дефектами.

В данной работе рассматриваются формирование наноструктур в ионных кристаллах, последующее создание в них радиационных собственных точечных дефектов, свойства этих дефектов. Эксперименты проводятся с кристаллами фторидов лития, натрия и магния.

Ионные кристаллы с собственными точечными дефектами – центрами окраски (ЦО) – используются для дозиметрии ионизирующего излучения и потоков элементарных частиц, в качестве активных и пассивных лазерных элементов. Их свойства исследовались на протяжении многих лет и хорошо известны [1]. Изучены характеристики их поглощения, фотолюминесценции (ФЛ), возбужде-

ния фотолюминесценции (ВФЛ), термолюминесценции (ТЛ), диффузии подвижных дефектов, электрон-фононного взаимодействия.

Недавно в кристаллах фторидов лития [2, 3], а затем и натрия, магния [4] были созданы собственные точечные дефекты с ранее не наблюдававшимися характеристиками. Дефекты с такими характеристиками сформированы в нанокристаллах (НК), полученных путем механической фрагментации макрокристаллов [2–4], а также в кристаллах, подвергшихся до облучения сжатию или тепловому шоку [5].

В исследуемых кристаллах наблюдалось несколько типов ЦО с присущими каждому типу новыми, неизвестными ранее свойствами. Для каждого типа были определены характерные спектры ФЛ и ВФЛ. Исследованы реакции центров отдельно с электронами и анионными вакансиями. Изучены преобразования центров при нагревании кристаллов. Полученные результаты позволили идентифицировать наличие в кристаллах следующих новых центров:  $F_{K1}$ ,  $F_{K1}^-$ ,  $F_{K2}^+$ ,  $F_{K2}$ ,  $F_{K2}^-$ ,  $F_{K3}^+$  и  $F_{K3}$ . Отметим, что в обозначениях центров цифра в нижнем индексе – это число анионных вакансий, входящих в состав центра, верхние индексы «+» или «-» (отсутствие индекса) означают недостаток или избыток (равенство) числа электронов в центре по сравнению с числом вакансий. Буква «К» в нижнем индексе определяет центр с новыми свойствами. Добавим, что обычные, давно известные центры имеют обозначения, подобные приведенным, но без буквы «К».

В наших статьях (см., например, [4]) показано, что сформировать ЦО с новыми свойствами можно в кристаллах, в которых предварительно созданы наноразмерные структуры, кластеры размерами порядка 5–20 нм. Поэтому в дальнейшем центры окраски с новыми свойствами будут

называться прикластерными (КЦО), и при их обозначениях будет использоваться нижний индекс «К», как это уже сделано в предыдущем абзаце.

Спектры поглощения, ФЛ и ВФЛ для точечных дефектов одинакового состава, давно известных и прикластерных, различаются. Это заключение относится ко всем перечисленным выше типам дефектов, кроме простейших одновакансионных типов  $F_1$  и  $F_1^-$ . Рис. 1 демонстрирует различия спектров ФЛ и ВФЛ для обычных и прикластерных центров одинакового состава.

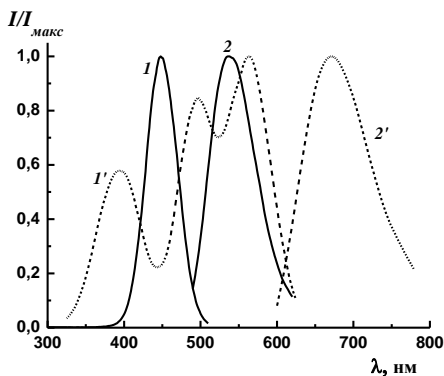


Рис. 1. Спектры ВФЛ ( $I, I'$ ) и ФЛ ( $2, 2'$ ) для обычных ЦО типа  $F_3^+$  ( $1, 2$ ) и КЦО типа  $F_{K3}^+$  ( $1', 2'$ ) во фториде лития

Данные, приведенные на рис. 1 и полученные для центров других составов, позволяют сделать два заключения. Во-первых, во всех изученных кристаллах спектры ВФЛ для КЦО в отличие от спектров ВФЛ для ЦО имеют не одну, а две или три близко расположенные полосы с не сильно различающимися интенсивностями. Во-вторых, спектры ФЛ и ВФЛ для КЦО сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с аналогичными спектрами ЦО.

Причины указанных различий следует искать в различии характеристик (симметрии, величины) кристаллического поля вблизи КЦО и ЦО.

Измерены бесфононные линии в спектрах ЦО и КЦО. С использованием результатов этих измерений, а также данных по сдвигам Стокса для различных типов ЦО и КЦО определены параметры Хуанга-Риса  $S$ , величины которых характеризуют силу электрон-фононного взаимодействия. Получены следующие отношения параметров  $S$  для ЦО и КЦО одинакового состава:  $S(F_2^+)/S(F_{K2}^+) = 0.78$  и  $0.70$ ,  $S(F_2)/S(F_{K2}) = 2.63$  и  $2.28$ ,  $S(F_3^+)/S(F_{K3}^+) = 1.42$  и  $1.48$  для кристаллов LiF и NaF соответственно. Определены фононные частоты и время жизни фононов.

Определялись времена жизни фотолюминесценции центров. Найдено, что отношения времен жизни для центров  $F_2$  и  $F_{K2}$ ,  $F_3^+$  и  $F_{K3}^+$  в кристаллах NaF и LiF лежат в диапазоне примерно  $0.60-0.75$ . Таким образом, в измеренных случаях из двух центров одинакового состава время жизни фотолюминесценции короче в том центре, в котором сильнее электрон-фононное взаимодействие.

Измерения показали, что в кристаллах LiF с кластерами энергия активации диффузии анионных вакансий равна  $1$  эВ, в то время как она равна  $0.6$  эВ в кристаллах без кластеров. В противоположность кристаллам без кластеров, в кристаллах с кластерами при комнатной температуре не наблюдается диффузии дефектов, состоящих из двух вакансий и одного электрона. В результате такой ситуации концентрация таких дефектов в образцах с кластерами при комнатной температуре длительное время остается постоянной.

Необходимо выяснение механизмов, процессов, времен формирования в кристаллах структур, обеспечивающих создание условий для образования КЦО. Для этого

были проведены эксперименты с НК из LiF, MgF<sub>2</sub> и NaF [6]. Один из примеров полученных результатов представлен на рис. 2. Из приведенных данных следует, что в образцах, замороженных сразу после изготовления, ФЛ отсутствует (спектр 1). В НК, претерпевших перед облучением отжиг при комнатной температуре, регистрируется полоса ФЛ (спектр 2), которая принадлежит прикластерным центрам типа F<sub>K2</sub>. Следовательно, в образце, для которого характерен спектр 2 (рис. 2), созданы условия для формирования собственных точечных дефектов с новыми свойствами.

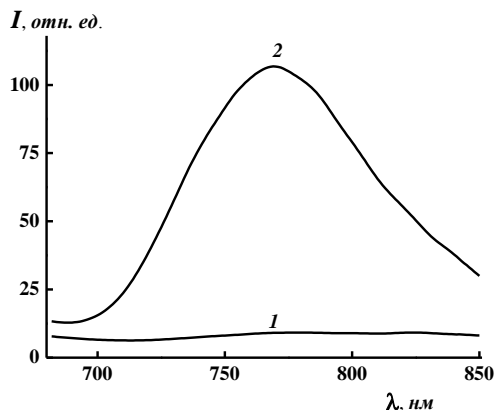


Рис 2. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 540$  нм) для НК из LiF, измеренные без размораживания после облучения при  $T = 77$  K; образец перед облучением охлажден до  $T = 77$  K сразу (1) и через 1 сут (2) после изготовления

Итак, обнаружено влияние температуры и времени хранения нанокристаллов после их изготовления на эффективность последующего образования в них КЦО. Обнаруженные закономерности могут быть объяснены, положив, что для создания наноструктур, необходимых

для последующего формирования прикластерных дефектов, требуются определенные температуры и время. Отсюда следует, что наноструктуры самособираются в кристаллах после создания для этого подходящих условий.

Полученные результаты открывают возможности поиска технологий изготовления материалов с новыми характеристиками.

### **Литература**

1. Agullo-Lopez, F. Point defects in materials / F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend. – London: Academic Press, – 1988. – 445 p.

2. Voitovich A. P. The aggregation and characteristics of radiation-induced defects in lithium fluoride nanocrystals / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, M. V. Korzhik, E. F. Martynovich, L. P. Runets, A. P. Stupak // REDS. – 2013. – Vol. 168, – № 2. – P. 130–136.

3. Voitovich A. P. Near-surface layer radiation color centers in lithium fluoride nanocrystals: luminescence and composition / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, A. P. Stupak, A. N. Novikov, L. P. Runets // J. Lumin. – 2015. – Vol. 157. – P. 28–34.

4. Voitovich A. P. Luminescence properties of radiation induced defects in sodium and magnesium fluorides nanocrystals / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, P. A. Loiko, E. F. Martynovich, X. Mateos, A. N. Novikov, P. P. Pershukevich, L. P. Runets, J. M. Serres, A. P. Stupak // J. Lumin. – 2018. – Vol. 201. – P. 57–64.

5. Voitovich A. P. Radiation-induced color centers with new properties in lithium fluoride crystals subjected to thermal shocks or compression / A. P. Voitovich, O. V. Ignatenko,

V. S. Kalinov, O. E. Kostik, V. V. Mashko, A. N. Novikov // REDS. – 2021. – Vol. 176, № 5–6. – P. 529–537.

6. Voitovich A. P. Luminescence of irradiated lithium, sodium and magnesium fluorides nanocrystals: formation of self-assembled structures and point defects with new properties / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, O. E. Kostik, S. B. Lastovskii, V. V. Mashko, A. N. Novikov, A. V. Pushkarou, A. P. Stupak // J. Lumin. – 2020. – Vol. 224, – 117287. – P. 1–6.



**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ  
ДЛЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ АЛЮМОФЕРРИТА БАРИЯ,  
ПОЛУЧЕННОГО ЦИТРАТНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
МЕТОДОМ**

**Ю. С. Гайдук<sup>1</sup>, Е. В. Коробко<sup>2</sup>, Д. В. Ивашенко<sup>1</sup>,  
А. Е. Усенко<sup>1</sup>, В. В. Паньков<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
Национальной академии наук Беларуси,  
г. Минск

Ферромагнитные порошки различной химической структуры (шпинели, гексаферриты, гранаты) находят применение в качестве компонентов комплексной дисперсной фазы при создании магнитореологических материалов, в том числе магнитореологических жидкостей (МРЖ) для систем управляемых устройств гидроавтоматики. Такие порошки могут иметь различный размер частиц (микро- или нано-), форму, морфологию, параметры кристаллической структуры [1, 2].

В настоящей работе методом золь-гель синтеза был получен замещенный алюминием гексаферрит бария со структурой М-типа, изучена его структура, магнитные свойства, произведена оценка эффективности порошка при использовании в управляемых жидкотекучих суспензиях. Данный феррит исследовался ранее в качестве компонента новых поглощающих и экранирующих материалов

благодаря его благоприятным свойствам поглощения микроволнового излучения [3].

**Методика эксперимента.** Порошок алюмоферрита бария  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  получен цитратным золь-гель методом. Навески нитратов бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (11,92 г), алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (34,24 г), железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (186,0 г) последовательно растворяли в 200 мл дистиллированной воды, затем добавляли 26,24 г лимонной кислоты и перемешивали до полного растворения. Смесь выпаривали и прокаливали до прекращения выделения диоксида азота и сгорания углерода (наблюдался переход черной окраски в коричневую), затем измельчали спек в ступке и обжигали на воздухе при 960 °С на протяжении 3 ч.

Рентгенофазовый анализ порошка производился при помощи дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,179026$  нм).

ИК-спектры записывали с помощью FTIR-спектрометра AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел ( $\nu$ ) 400–700  $\text{см}^{-1}$  с точностью  $\pm 1$   $\text{см}^{-1}$ .

Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420.

Магнитометрические измерения (петли гистерезиса) при температуре 300 К и индукции магнитного поля  $B_{\text{max}} = 8$  Тл получены на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd.

Зависимости напряжения сдвига ( $\tau$ ) суспензий, содержащих 20 мас. % порошка феррита в индустриальном масле Mobil 22, от величины индукции магнитного поля определяли на реометре Physica MCR 301 Anton Paar в режиме постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 8$   $\text{с}^{-1}$  при температуре  $T = 20$  °С.

**Обсуждение результатов.** Данные РФА-анализа (рис. 1, *а*) и ИК-спектроскопии (рис. 1, *б*) подтверждают формирование доминирующей и преобладающей фазы алюмоферрита бария со структурой магнетоплюмбита.

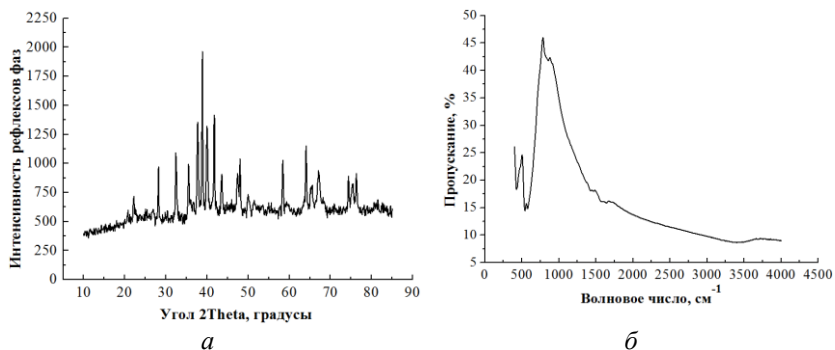


Рис. 1. Спектры РФА (*а*) и ИК-спектр поглощения (*б*) порошка  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (обжиг 960 °С, 3 ч)

На ИК-спектре (рис. 1, *б*) хорошо выражены характеристические полосы поглощения алюмоферрита бария в интервале волновых чисел 430–590  $\text{см}^{-1}$ .

Полоса поглощения вблизи 430  $\text{см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями связи  $\text{Me}-\text{O}$ . Полоса поглощения при 590  $\text{см}^{-1}$  обусловлена симметричными валентными колебаниями связей  $\text{Me}-\text{O}$ . Также на спектре имеются полосы поглощения, обусловленные колебаниями физически и химически адсорбированной воды (колебания связей  $\text{OH}$  около 1636,5  $\text{см}^{-1}$  и 3200–3400  $\text{см}^{-1}$ ).

В соответствии с рис. 2, на котором представлена микрофотография образца, полученная при помощи методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), диаметр частиц преимущественно пластинчатой формы составляет 0,2 ÷ 2,0 мкм.

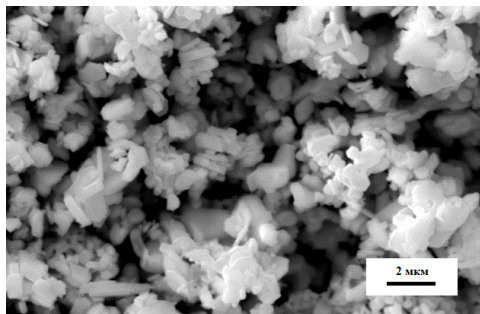


Рис. 2. СЭМ-микрофотография порошка  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (обжиг  $960^\circ\text{C}$ , 3 ч)

На рис. 3 представлена кривая намагниченности порошка  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  при 300 К. Полученное значение максимальной удельной намагниченности  $M = 20,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  существенно меньше, чем у исследованных ранее порошков со структурой шпинели. Величина коэрцитивной силы порошка при 300 К составляет  $\sim 4,8 \text{ кЭ}$ .

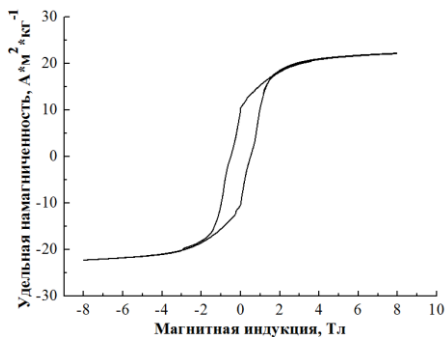


Рис. 3. Кривая удельной намагниченности насыщения порошка  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  при 300 К (обжиг  $960^\circ\text{C}$ , 3 ч)

Считается, что более высокие значения удельной намагниченности повышают магнитоуправляемость

жидкотекучих композиций и позволяют достичь более высоких напряжений сдвига при воздействии магнитного поля. Однако в нашем случае, несмотря на сравнительно невысокие значения удельной намагниченности, наблюдается очень высокое напряжение сдвига в магнито-реологических суспензиях, что, вероятно, следует связывать с высоким фактором формы (пластинки) и монодисперсностью порошка.

На рис. 4 представлена зависимость напряжения сдвига магнито-реологических суспензий, содержащих 20 мас. % магнитных частиц, в магнитном поле.

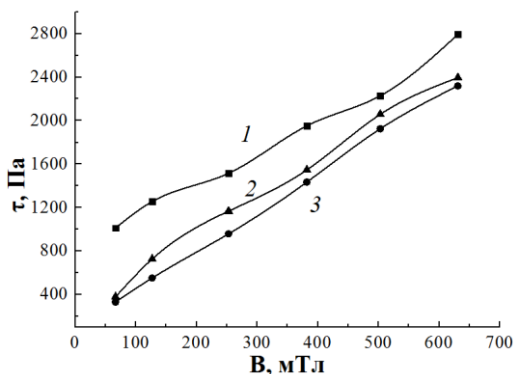


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащих 20 мас. % магнитных наночастиц в магнитном поле при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 8 \text{ с}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (золь-гель) (1),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (2),  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (3)

Полученное напряжение сдвига (увеличение вязкости) заметно более высокое по сравнению с другими ферритами, например, ферритом кобальта и ферритом кобальта-цинка, имеющими шпинельную структуру, рекомендованными для практического применения ранее [2].

Высокое значение напряжения сдвига (2,8 кПа и выше) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (~ 650 мТл) позволяет рассматривать синтезированные цитратным золь-гель методом порошки  $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  перспективным материалом для создания магнитореологических материалов с комплексной дисперсной фазой, эффективно управляемых магнитным полем. В отличие от ферритов на основе шпинели [1, 2] следует также отметить сравнительную простоту золь-гель синтеза порошка, позволяющую упростить масштабирование синтеза и удешевить материал.

### Литература

1. Коробко Е. В. Нанодисперсные наполнители на основе оксида железа для комплексной дисперсной фазы магнитоуправляемых гидравлических жидкостей / Е. В. Коробко, В. В. Паньков, Д. А. Котиков, З. А. Новикова, Е. С. Новик // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2018 г. – С. 69–71.
2. Haiduk Yu. S. Preparation and characterization of cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials / Yu. S. Haiduk, E. V. Korobko, D. A. Kotikov, I. A. Svito, A. E. Usenka, V. V. Pankov // Condensed Matter and Interphases. – 2022. – Vol. 24, № 1.
3. Chen K. Fabrication and absorbing property of microwave absorber based on  $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$  and poly(o-toluidine) / K. Chen, L. Li, G. Tong, R. Qiao, B. Hao, X. Liang // Synthetic Metals. – 2011. – Vol. 161, Is. 21–22. – P. 2192–2198.

## **СИНТЕЗ, БИОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ТЕСТИРОВАНИЕ 1D ПЛАТФОРМ НА ОСНОВЕ НАНОПРОВОЛОКИ ОКСИДА ЦИНКА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ИММУНОСЕНСОРА**

**Ю. М. Гармаза<sup>1</sup>, А. В. Тамашевский<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ГУ «Республиканский научно-практический центр  
трансфузиологии и медицинских биотехнологий»,  
г. Минск, Беларусь, yuliya.harmaza@gmail.com

<sup>2</sup>НаноБиоМедицинский Центр, Университет Адама Мицкевича в  
Познани, Польша, tayzoe@gmail.com

Последние разработки в области нанотехнологии и ее применении в биомедицинском секторе привели к созданию новых методов в области клинической диагностики, оценки здоровья, фармацевтического анализа и др. Несмотря на существование большого разнообразия наноматериалов, большинство из них имеют ряд недостатков по тем или иным важным физико-химическим свойствам. Все это привело к необходимости разработки/синтезу наноструктурированных материалов для применения в аналитических системах, где они могут обеспечить не только высокую чувствительность, но и являться подходящей платформой для анализа одиночных молекул. Синтез таких наноструктурированных материалов (нанокompозитов) с уникальными свойствами и функциональностью положил начало созданию платформ для биосенсоров. Технология биосенсора основана на распознавании биологического объекта и дальнейшей трансформации «биоответа» в физический сигнал. Наиболее перспективными

считаются оптические биосенсоры в силу того, что такие параметры как фотолюминесценция, коэффициент отражения, коэффициенты пропускания и поглощения можно измерить с высокой точностью и высокой их совместимости с биотехнологией [1].

На сегодняшний день одними из широко применяемых материалов для использования в биосенсорах являются наноструктуры одномерных оксидов металлов (в частности, на основе оксида цинка, 1D ZnO). Высокая изоэлектрическая точка (pH 9.5) дает возможность адсорбироваться на поверхности ZnO объектам с более низкой изоэлектрической точкой (например, белкам), а разнообразная структурная морфология таких наноматериалов расширяет возможности использования ZnO для иммобилизации биологических молекул при создании иммунно-сенсоров [2].

Несмотря на эти достоинства, изготовление биосенсоров на основе ZnO с хорошей чувствительностью до сих пор остается большой проблемой. Для возможности прикрепления биомолекул к поверхности наноматериала необходимо добавить различные органические и функциональные группы, чтобы сформировать ковалентное взаимодействие. Такие функционализованные наноконструкты и иммобилизованные на их поверхность биорецепторы (элементы распознавания, например, белки) составляют в итоге биоселективный слой, который служит основой для «захвата» анализируемого биообъекта (например, клетки или белка).

Цель работы – провести синтез нанопроволоки оксида цинка (ZnO NWs), биофункционализацию ее поверхности и тестирование полученной биосенсорной платформы в процессе узнавания онкологических клеток.



**Материалы и методы.** В качестве объекта исследования была выбрана В-лимфобластоидная клеточная линия человека IM-9 (ECACC 86051302), полученная от пациентки с множественной миеломой, которую культивировали в полной среде RPMI-1640 с добавлением 10% инактивированной ЭТС (56 °С, 50 мин), L-глутамина (2 ммоль/л), 100 ед/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина при 37 °С в увлажненной атмосфере, содержащей 5% CO<sub>2</sub>, в течение 14 дней. Далее клетки были фенотипированы на количество В-лимфоцитов по степени связывания с FITC-конъюгированными моноклональными антителами CD19 (клон J3-119) с помощью метода проточной цитофлуориметрии (Guava easyCyte 8HT, Merck).

1D ZnO NWs выращивали методом низкотемпературного водно-химического синтеза.

Морфологию полученных наноструктурированных платформ изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-4800 FE-SEM.

Для изучения параметров фотолюминесценции ZnO NWs использовали твердотельный УФ лазер LGI-21 мощностью излучения 0.4 мВт/см<sup>2</sup>, при  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм. Кинетику эмиссии записывали при комнатной температуре при  $\lambda_{\text{рег}} = 380$  нм с помощью спектрометра HR2000+ (Ocean Optics).

### **Результаты и обсуждение.**

1. Синтез. Для приготовления биосенсорных платформ на основе ZnO NWs использовали кварцевое стекло (в качестве субстрата) размером 6×6 мм. Перед применением его очищали с использованием 96% раствора этанола и воды mQ, после чего обрабатывали плазмой в атмосфере O<sub>2</sub>. Затем методом низкотемпературного водно-химического роста на кварцевой поверхности выращивали нанопроволоку оксида цинка. Этот процесс представляет

собой гидролиз и конденсацию  $Zn^{2+}$  в растворе с заданным pH и ионной силы на субстрате в закрытой емкости при температуре, близкой к 100 °С. На первом этапе получали матрицу для роста ZnO NWs, состоящую из семян ZnO (англ.: seed layer), которая формируется путем термальной декомпозиции ацетата цинка при  $t = 300\text{--}350$  °С. Далее на полученной матрице семян ZnO выращивали наноструктурированный ZnO путем погружения стеклянной подложки в водный раствор-предшественник при  $t = 92\text{--}94$  °С на 5 ч, состоящий из нитрата цинка и гексаметилентетрамина – прекурсоров, приводящих к образованию стержневидных наночастиц оксида цинка. Выращенные ZnO NWs высушивали при 94 °С и проводили их отжиг в муфельной печи при 450 °С. Анализ структуры полученных платформ на основе ZnO NWs с использованием СЭМ выявил, что диаметр выращенной нанопроволоки варьировался в диапазоне 30–70 нм, а длина составляла от 350 до 500 нм.

2. Биофункционализация. Ковалентное связывание белков обычно осуществляется через функциональные группы аминокислот, не влияющие на их ферментативную активность. Для этого поверхность амминируют, а затем с помощью сшивающего агента фиксируют белок. В нашей работе для формирования биоселективного слоя на поверхности ZnO NWs была выбрана процедура силанизации с использованием аминирующего агента (3-аминопропил)-триэтоксисилана (APTES). Далее поверхность «силанизированных» платформ активировали путем выдерживания их (4 °С, 2 ч) в парах глутарового альдегида (бифункциональный сшивающий реагент, который образует Шиффовы основания при реакции с  $NH_2$ -группами). Имобилизацию белка – в нашем случае моноклонального антитела CD19 – проводили путем формирования основания Шиффа между поверхностными  $NH_2$ -группами данного белка и альдегид-

ными группами на химически модифицированной поверхности ZnO NWs. Эксперименты по иммобилизации антител на неактивированную платформу не выявили разницу в интенсивности фотолюминесценции ZnO NWs до и после нанесения CD19 антител, что свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания.

3. Тестирование. Оценку кинетики фотолюминесценции 1D ZnO NWs после ковалентного связывания белка CD19 с поверхностью наноматериала проводили в фосфатно-солевом буфере. Клетки линии IM9 (55–65% CD19<sup>+</sup>-клеток) в диапазоне концентраций от  $6 \cdot 10^4$ /мл до  $6 \cdot 10^5$ /мл последовательно вводили в рабочую камеру, при этом наблюдался концентрационно-зависимый рост интенсивности фотолюминесценции ZnO NWs. Так, при введении в рабочую камеру клеток в концентрации  $6 \cdot 10^4$ /мл происходило увеличение интенсивности фотолюминесценции ZnO NWs в среднем на 10–15% по сравнению с сигналом от поверхности ZnO NWs, находящейся в буфере. При увеличении концентрации клеток до  $6 \cdot 10^5$ /мл происходило увеличение интенсивности фотолюминесценции ZnO NWs в среднем на 45–50% относительно подложки ZnO NWs без клеток. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемая конструкция позволяет связываться В-клеточным рецепторам (кластерам дифференцировки CD19) линии IM-9 со специфическими моноклональными антителами (анти-CD19), иммобилизованными на платформе ZnO NWs. Наличие адгезированных клеток на поверхности ZnO NWs после регистрации кинетики фотолюминесценции было подтверждено с помощью СЭМ.

Установлено, что модификация поверхности 1D ZnO NWs с использованием процедуры силанизации позволяет иммобилизовать специфические белки без значительной потери их функциональных свойств. Показано, что

онкологические В-лимфоциты связываются с биофункционализированной платформой ZnO NWs с высокой селективностью и способны увеличивать фотoluminesцентный сигнал в жидкой ячейке. Более того, увеличение интенсивности фотoluminesценции 1D ZnO NWs коррелировало с количеством CD19-позитивных клеток в линии IM-9.

Таким образом, 1D ZnO NWs обладают физико-химическими свойствами, позволяющими проводить эффективный мониторинг флуоресцентного сигнала от биологической системы ZnO NWs/антитела/клетки.

Данная работа поддержана грантами EU Horizon 2020 research and innovation programme H2020-MSCA-RISE № 778157 (2018–2023) и БРФФИ № Б20МС-029 (2020). Авторы выражают благодарность сотрудникам Латвийского университета PhD R. Viter и Prof. U. Riekstina за предоставленное оборудование для выполнения экспериментов, а также MD D. Evdokimovs за проведение СЭМ-измерений.

## Литература

1. Naresh V. A review on biosensors and recent development of nanostructured materials-enabled biosensors / V. Naresh, N. A. Lee // *Sensors*. – 2021. – Vol. 21. – P. 1109.
2. Tamashevski A. Zinc oxide nanorod based immunosensing platform for the determination of human leukemic cells/ A. Tamashevski [et al.] // *Talanta*. – 2019. – Vol. 200. – P. 378–386.

## **СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ ПОССу-30-1**

**М. В. Гольцев<sup>1</sup>, О. Н. Белая<sup>1</sup>, О. В. Гусакова<sup>2</sup>,  
С. В. Гусакова<sup>2</sup>, В. Г. Шепелевич<sup>2</sup>**

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

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

Сплавы системы ПОССу разработаны на основе сплавов системы ПОС, дополнительно легированных сурьмой до нескольких процентов. Сплав ПОССу-30-1 (30 масс.% Sn, 1 масс.% Sb, остальное – свинец) используется для лужения, пайки холодильного оборудования, в автомобилестроении. Свойства припоя зависят от дисперсности микроструктуры. В связи с этим целесообразно изготавливать данные припои методом сверхбыстрого затвердевания из расплава, позволяющим создать структуру, которая является дисперсной и существенно отличается от структуры, формируемой при традиционных технологиях.

Сплав ПОССу-30-1, содержащий 30 масс.% Sn, 1 масс.% Sb массой 0,2 г расплавлялся и инжестировался на внутреннюю полированную поверхность быстро-вращающегося медного цилиндра. Капля расплава растекалась на поверхности кристаллизатора и закристаллизовалась в виде фольги длиной до 20 см и шириной 10 мм. Для исследования использовались фольги толщиной 30...80 мкм. Скорость охлаждения

расплава превышала  $10^5$  К/с [1]. Исследование структуры быстрозатвердевших фольг выполнено на дифрактометре Rigaku Ultimate IV и растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP. Исследование текстуры проведено методом обратных полюсных фигур, параметры микроструктуры определены методом случайных секущих с относительной погрешностью измерения 10–15% [2].

Рентгенограмма быстрозатвердевшей фольги сплава ПОССу-30-1 представлена на рис. 1. На ней наблюдаются дифракционные отражения олова (200, 101, 220, 221, 201, 420, 411, 312), свинца (111, 200, 220, 311, 222, 331, 420) и слабые отражения соединения SnSb (220, 400, 420, 422).

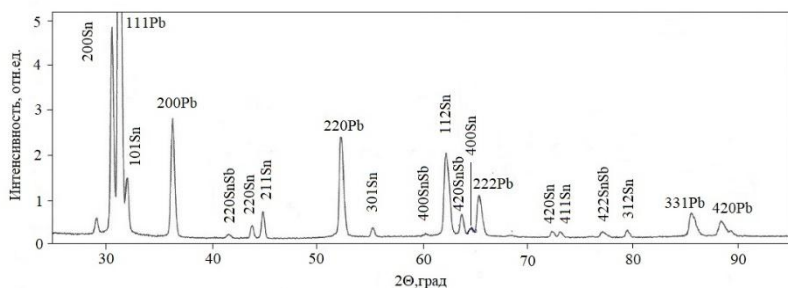


Рис. 1. Рентгенограмма быстрозатвердевшей фольги сплава ПОССу-30-1

Изображение микроструктуры поверхностного слоя А фольги приведено на рис. 2.

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что светлые области соответствуют свинцу, а темные – олову, что подтверждается распределением компонентов вдоль линии сканирования, электронного луча по поверхности фольги (рис. 3).

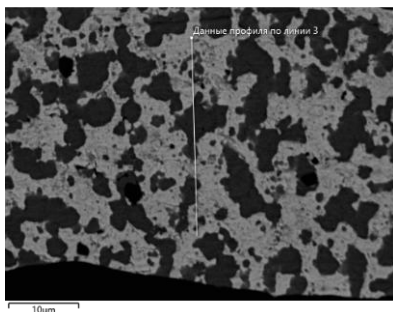


Рис. 2. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплава ПОССу-30-1

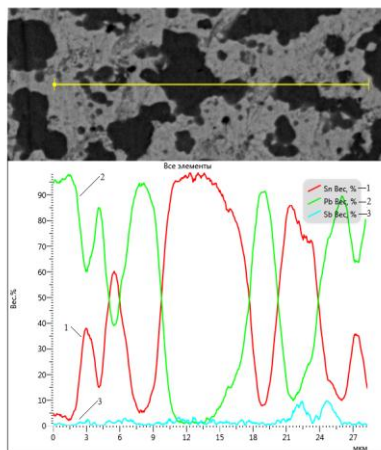


Рис. 3. Распределение компонентов вдоль линии сканирования электронного луча на поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором

Значения параметров микроструктуры быстрозатвердевших фольг после 3 ч и 5 месяцев после их изготовления и выдержки при комнатной температуре представлены в табл. 1.

Выдержка фольги при комнатной температуре приводит к укрупнению выделений, увеличению объемной доли олова и уменьшению объемной доли свинца и удельной поверхности межфазной границы, что объясняется развитием диффузных процессов при комнатной температуре в исследуемом низкотемпературном сплаве.

Таблица 1

Объемная доля фаз, средние хорды случайных секущих на сечениях выделений и межфазная граница в объеме А быстрозатвердевшей фольги

Параметры	Фазы через 3 ч		Фазы через 5 месяцев	
	Sn	Pb	Sn	Pb
Объемная доля, V	0,32	0,66	0,38	0,62
Средняя хорда, мкм	0,52	1,0	1,8	3,0
Удельная поверхность, мкм <sup>-1</sup>	2,31		0,84	

Распределение хорд случайных сечений на сечениях выделений фаз (через 5 ч после изготовления) представлено на рис. 4. Максимальная доля хорд приходится на наименьшую размерную группу от 0 до 0,5 мкм, для олова она равна 0,73, а для свинца – 0,37.

В быстрозатвердевших фольгах исследуемого сплава формируется текстура. В табл. 2 приведены полюсные плотности дифракционных линий при падении



рентгеновского излучения на слои А и В через 3 ч после изготовления фольги.

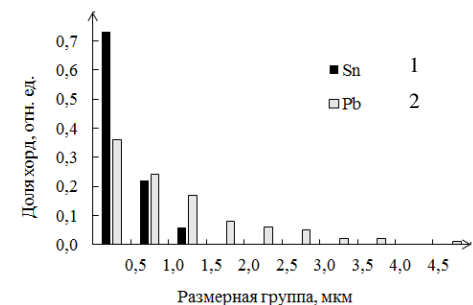


Рис. 4. Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений олова (1) и свинца (2)

Таблица 2

Полюсные плотности дифракционных линий олова и свинца

<b>Дифракционные линии Sn</b>	<b>200</b>	<b>101</b>	<b>220</b>	<b>111</b>	<b>301</b>	<b>112</b>
Полюсные плотности	3,1	0,8	0,3	0,3	0,3	1,0
<b>Дифракционные линии Pb</b>	<b>200</b>	<b>220</b>	<b>311</b>	<b>222</b>	<b>331</b>	<b>420</b>
Полюсные плотности	0,8	0,3	0,4	4,2	0,1	0,1

В быстрозатвердевшей фольге сплава формируется текстура (100) олова и (111) свинца. Аналогичную текстуру наблюдали ранее в сплаве ПОС [3], что обусловлено плотной упаковкой атомов в соответствующих плоскостях.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплава ПОССу-30-1 состоят из дисперсных выделений олова и соединений SnSb, окруженных свинцовой матрицей. В фольгах формируется текстура (100) олова и (111) свинца. Средние хорды случайных секущих на сечениях выделений олова и свинца равны 0,52 и 1,0 мкм<sup>-1</sup> соответственно. Удельная поверхность межфазной границы в фольгах равна 2,31 мкм<sup>-1</sup>. Выдержка фольги при комнатной температуре приводит к укрупнению структуры.

### Литература

1. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. –168 с.
2. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.
3. Белая О. Н. Структура и свойства припоев на основе свинца, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава / О. Н. Белая, В. Г. Шепелевич // Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Сер. физ.-техн. наук. – 2006, № 1. – С. 40–43.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ  
DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНДОЭДРИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОДОКСОРУБИЦИНА**

**Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, Т. В. Безъязычная<sup>1</sup>,  
А. Г. Солдатов<sup>1,2</sup>, С. А. Кутень<sup>3</sup>, С. Г. Стёпин<sup>4</sup>,  
С. Я. Килин<sup>5</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>6</sup>, А. П. Низовцев<sup>5</sup>,  
Л. Ф. Бабичев<sup>7</sup>, Е. А. Акишина<sup>1</sup>, В. И. Поткин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, dikusar@ifoch.bas-net.by, alexp51@bk.ru,  
potkin@ifoch.bas-net.by, tbezyazychnaya@gmail.com

<sup>2</sup>«Научно-практический центр НАН Беларуси  
по материаловедению», г. Минск, ansoldatov@yandex.by

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

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

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

<sup>6</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, shpilevsky@itmo.by

<sup>7</sup>Объединенный институт энергетических и ядерных  
исследований – Сосны, Беларусь, jipnr@sosny.bas-net.by

Проведено DFT-моделирование строения и электронной структуры эндоэдрических производных фуллеренодоксирубицина в качестве агентов терапии онкологических заболеваний.

Кроме традиционной – лучевой терапии (строго дозированных коллимированных пучков заряженных

(электроны, протоны) или нейтральных (гамма-кванты, нейтроны) частиц) [1], в практику клинической радиационной онкологии интенсивно внедряются новые технологии лечения опухолевых заболеваний: адресное введение в организм компонентов, тропных к опухолевым тканям и способных в них селективно накапливаться и уничтожать опухолевые новообразования под действием самопроизвольного радиоактивного распада [2].

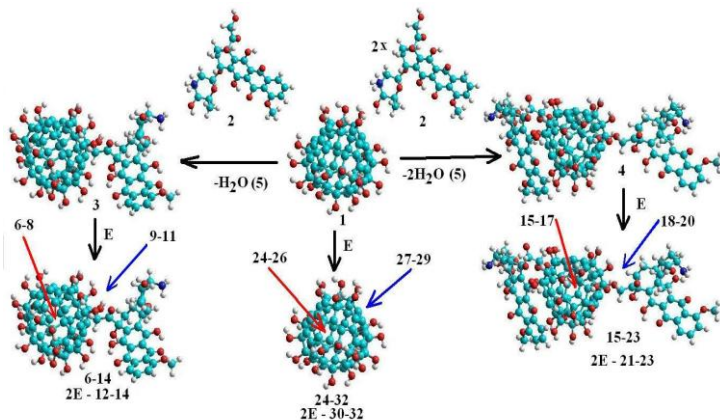
В данном сообщении представлены результаты квантово-химического моделирования [3, 4] строения и электронной структуры фуллереноловых кластерных систем – производных фуллеренола  $[C_{60}(OH)_{24}]$  и доксорубина (рис. 1) [5].

Данные структуры изучаются с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований [6, 7].

Расчеты соединений были проведены методом DFT с применением уровня теории B3LYP1/MIDI с применением программного пакета GAMESS и базисного набора MIDI.

В процессе расчетов проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров конъюгатов. Для соединений были рассчитаны полные энергии систем и такие квантово-химические дескрипторы биологической активности, влияющие на их фармакокинетические свойства, как заряды на атомах, дипольные моменты и локализация граничных орбиталей. Необходимость предварительного квантово-химического моделирования такого рода объектов обусловлена высокой трудоемкостью, стоимостью и сложностью их практического синтеза [8].

Квантово-химическое моделирование позволяет, в частности, сделать выводы об устойчивости и возможности существования фуллеренодоксорубициновых кластеров, распределении в них электронной плотности и наметить пути их практического получения.



$E = {}^{90}\text{Y} (6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30); {}^{210}\text{Po} (7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31);$   
 ${}^{222}\text{Rn} (8, 11, 14, 17, 20, 23, 26, 29, 32);$   
 $E(\text{внутри}) - 6-8, 15-17, 24-26; E(\text{снаружи}) - 9-11, 18-20, 27-29;$   
 $2E(\text{внутри и снаружи}) - 12-14, 21-23, 30-32$

Рис. 1. Метод построения фуллеренодосорубициновых кластеров

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

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

показывает, что термодинамическая устойчивость [9, 10] эндоэдрических фуллереноловых кластерных систем – (@)C<sub>60</sub> примерно на +300 ÷ –600 кДж/моль ниже или выше, чем устойчивость систем, состоящих из «пустых» фуллереноловых кластеров C<sub>60</sub> и изолированных атомов иттрия, полония или радона.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025» и гранта БРФФИ № T22Mn-005 от 04.05.2022 г.

## Литература

1. Mayles P. Handbook of Radiation Therapy Physics: Theory and Practice / P. Mayles, A. Nahum, J. C. Rosenwald. – Taylon & Francis, – 2007. – 1450 p.
2. Vorst A. V. RF / Microwave Interaction with Biological Tissues / A. V. Vorst, A. Rosen, Y. Kotsuka. – IEEE Press, Wiley Interscience, A John Wiley & Sons., Inc., Publ., – 2006. – 346 p.
3. Shmidt M. W. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M. W. Shmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – N 7. – P. 1347–1363.
4. Orlova M. A. Perspective of Fullerene Derivatives in PDT and Radiotherapy of Cancers / M. A. Orlova, T. P. Trofimova, A. P. Orlov [et al.] // British Journal of Medicine & Medical Research. – 2013. – Vol. 3. – № 4. – P. 1731–1756.
5. Acramone F. Doxorubicin: Anticancer Antibiotics / Medicinal chemistry, a series of monographs Academic Press, Elsevier, – 1981. – Vol. 17. – 369 p.
6. Дикусар Е. А. Квантово-химическое моделирование метотрексат-фуллереноловых радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний / Е. А. Дикусар, А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безъязычная и др. // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 163–170.
7. Dikusar E. A. DFT Simulation of Methotrexate Fullerene Radionuclide Agents of Cancer Therapy / E. A. Dikusar, T. V. Bezyazychnaya, V. I. Potkin [et al.] // Nonlinear Dynamics and Application: Proceeding of the 23 Annual Seminar NPC'S'2017. – Vol. 23. Minsk, May 16–19, 2017. – / редкол.: В. И. Кувшинов [и др.]; под ред. В. И. Кувшинова [и др.]; Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2017. – P. 143–149.

8. Sandler S. I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics / S. I. Sandler. – A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 760 p.

9. Demerel Y. Nonequilibrium Thermodynamics / Y. Demerel. – 3rd Ed. Elsevier Science, 2014. – 792 p.

10. Хельтье Х.-Д. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтье, В. Зиппль, Д. Роньян [и др.] – М.: Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.

## OPTICAL PROPERTIES OF g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> THIN FILMS

**Doan Cong Bui, Eugene Chubenko**

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics  
Minsk, Belarus

The effect of temperature on the synthesis and optical properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films deposited on glass and silicon substrates was studied. The films were characterized by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, optical and photoluminescence spectroscopy. It was found that the dependence of the film thickness on synthesis temperature is a concave function with a maximum at 575 – 600 °C. When synthesis temperature reaches 600 °C the film transmittance in the optical range increased by 20 % and the band gap broadened on 0.02 eV. The obtained results are useful for the development of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based electronic and optoelectronic elements.

**Introduction.** Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) is a 2D-material that has attracted much attention and interest in photochemistry, energy conversion, and storage applications with some outstanding advantages such as stability, low cost, and earth-abundance [1]. In recent years, the discovery of graphene has stimulated attention in other 2D materials, which have a layered structure and appear to have different properties between bulk and thin film structures dependent on the number of layers or material thickness. Crystal structure of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is similar to graphite but it has a bandgap of 2.7 eV, optimal for photocatalytic and optoelectronic applications. Commonly used



nitrogen-rich precursors for the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  preparation are melamine, urea, cyanamide, dicyandiamide, and benzoguanamine [2]. Direct thermal polycondensation is the most popular method for synthesizing this material because of its simplicity and cost-effectiveness. Basically, the precursor is heated under vacuum, or in an atmosphere in the temperature range of 300 – 700 °C for several hours to obtain bulk  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . An adjustment of reaction conditions such as reactant amount, temperature, and heating time directly produces nanomaterials such as nano-thin films or quantum dots, often using bottom-up routes. Another approach to obtain this nanomaterial is top-down, namely exfoliation from bulk  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

The synthesis method of interest here is the bottom-up method, which has proven advantageous in the bond between the material thin film and a substrate. This is essential for efficient charge transfer from the thin film to the substrate, in other words, to increase the performance of the thin film in specific applications [3]. In this paper, the chemical vapor deposition at different temperatures was used to find out the change in optical properties of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

**Methods.** The  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  thin films were synthesized from the evaporating melamine. The glass and *p*-type monocrystalline silicon with 290 nm a silicon oxide sublayer were used as substrates. The synthesis temperature range was changed from 550 to 620 °C. The synthesis time for the silicon substrate was 5 min. For the glass substrate it was 3 min. The morphology of the synthesized  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  thin films was studied with Hitachi S-4800 scanning electron microscope (SEM). Atomic composition was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using Bruker QUANTAX 200 EDX spectrometer. The 345 nm monochromatic line for a

photoluminescence (PL) excitation was cut out from the wide spectra of 1 kW Xenon lamp with a Solar TII DM160 monochromator. The PL spectrum was recorded with a Solar TII MS7504i monochromator-spectrograph equipped with a Hamamatsu S7031 silicon CCD detector based digital camera. The transmission and reflection spectra of the samples in the optical range were studied with a Proscan MC121 spectrophotometer.

**Results and discussion.** The films fabricated on both silicon and glass substrates are continuous with layered structure (Fig. 1). The thickness of the film is gradually increased from 860 to 1540 nm with the synthesis temperature growth from 550 to 600 °C and decreases to 873 nm when the temperature reaches 620 °C. At the highest synthesis temperature, the nanoparticles appear on the surface of the film and its roughness increases.

According to the EDX data the films consist of carbon, nitrogen and oxygen and can be considered as g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The concentration of oxygen in the films gradually decreases and the carbon/nitrogen ratio increases with the synthesis temperature. This ratio became equal to 0.677 when the temperature reaches 620 °C.

The PL spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film on the substrates and the different synthesis conditions are shown in Fig. 2. Due to the strong influence of interference during the spectrophotometric measurements, it is difficult to determine the PL maximum position and analyze the spectra. However, it should be noted that a decrease in the PL intensity with increasing synthesis temperature is observed for both types of substrates used as well as slight red shift of the spectra.

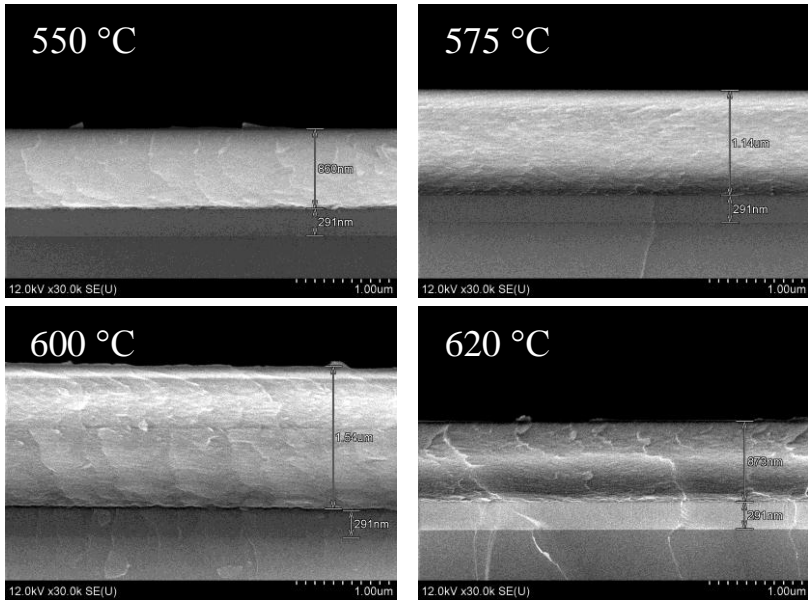


Fig. 1. SEM images  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  thin films deposited at different temperatures

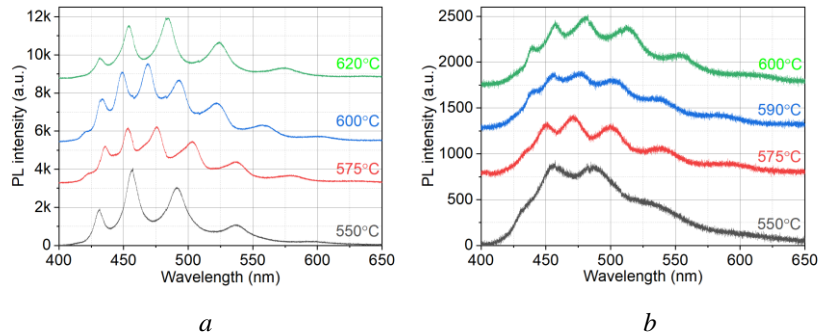


Fig. 2. PL spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  thin films deposited at different temperatures on silicon (a) and glass (b)

Optical transmission of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films were measured for the glass substrates (Fig. 3, *a*) only. Their transmittance increased by 20 % when the synthesis temperature was changed from 550 to 600 °C. Direct and indirect optical bandgap widths were determined using Tauc plots shown in Fig. 3, *b*. It was discovered that direct optical bandgap very little (2.95 – 2.98 eV) while the indirect one remained around 2.79 eV in the studied synthesis temperature range.

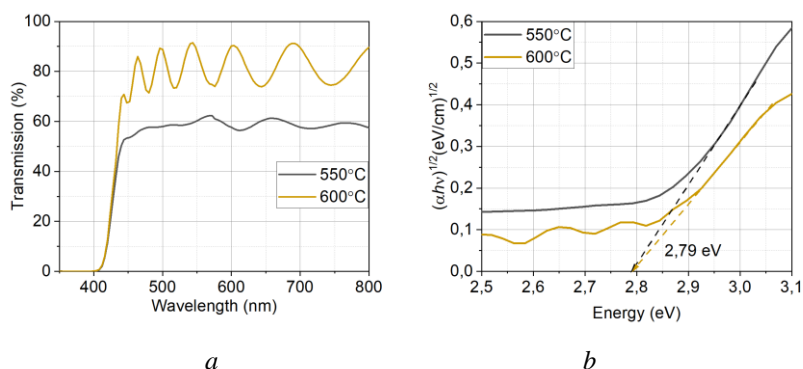


Fig. 3. Transmission spectra (*a*) and absorption spectra in Tauc plots (*b*) of thin films of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deposited onto glass substrates at different temperatures

The refractive index found by the Swanepoel method is within 2.0 – 2.3 range for all samples across. The thickness of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film on the glass substrate found from the transmission spectrum increases from 673 to 1806 nm when the synthesis temperature increases from 550 to 600 °C. Then it decreases to 1336 nm when the temperature reaches 620 °C. Also, the thickness of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the glass substrate deposited at 600 °C during 5 min decreases to 1276 nm.

It was shown that deposition temperature determines most of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> characteristics. We suppose that when the temperature increases from 550 to 600 °C, the evaporation rates of melamine transformation products such as melem, melam and melon, increase. If the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films grow layer by layer forming tri-s-triazine stacked system, it consequently should lead to an increase of their thickness. When the temperature is increased up to 620 °C the rate of concurrent process of thermal decomposition of the triazine rings in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure, causes the appearance of nanoparticles on the surface film, which interferes with the formation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film. In addition, the process of destroying the weak bonds between the layers inside the film may lead to its compression and thickness lowering.

In conclusion, the studied effect of the synthesis conditions during deposition of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films on silicon and glass substrates on their structure and optical properties can be used in the development of photocatalytic coatings, electronic and optoelectronic devices based on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films.

## References

1. Harnessing the Potential of Graphitic Carbon Nitride for Optoelectronic Applications / H. Y. Hoh [et al.] // *Adv. Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 9. – P. 2100146.
2. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / A. Thomas [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 4893–4908.
3. Graphitic carbon nitride films: Emerging paradigm for versatile applications / C. Jia [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12. – P. 53571–53591.

## **МЕТОДИКА ОБОГАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ЭКСТРАКТОРЕ С МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ**

**В. И. Елесина<sup>1</sup>, Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup>, Н. Г. Внукова<sup>1,2</sup>,  
Г. А. Глущенко<sup>1,2</sup>, В. Г. Исакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет,  
г. Красноярск, Россия, victes@iph.krasn.ru

*Приводятся результаты получения фуллереновых смесей и фуллереновых смесей, обогащенных высшими фуллеренами и эндоэдральными металлофуллеренами (ЭМФ) на разработанном нами устройстве, обеспечивающем механоактивационное воздействие на компоненты обрабатываемой смеси. При помощи данного устройства впервые были получены смеси, значительно обогащенные высшими фуллеренами и ЭМФ с У. Описана методика, позволяющая за короткое время получить наибольшее количество высших фуллеренов и ЭМФ.*

Фуллерены и ЭМФ – основа для решения задач в различных областях, от электроники до медицины [1]. Для получения фуллеренов используют различные методики. Наиболее эффективными являются методики, основанные на жидкостной экстракции, отличающиеся низкой температурой проведения процесса, возможностью подбора высокоселективных экстрагентов. Однако фуллерены образуют комплексы с растворителями в твердой фазе (сольваты) [2], осложняющие выделение. При решении данной проблемы важное значение имеет скорость выде-

ления. Конструкция экстракционного аппарата играет важную роль. Например, в аппарате Сокслета полная экстракция занимает значительное время, а большинство экстракторов с механическим воздействием характеризуются неравномерностью протекания процесса, высоким расходом экстрагента и т.д.

Помимо длительного метода хроматографического обогащения фуллереновой смеси содержащимися в ней ЭМФ, а также обогащения методами химического окисления–восстановления [3], популярным является метод обогащения, связанный с комплексообразующими агентами, например с использованием кислоты Льюиса  $TiCl_4$  [4]. Метод основан на образовании комплексов  $TiCl_4$ –металлофуллерен, легко разлагающихся при обработке водой с образованием смеси ЭМФ в нейтральной форме. Однако применение метода в ручном режиме трудоемко и приводит к большим временным затратам, поскольку требует проведения отдельных, довольно продолжительных по времени, процедур фильтрации и промывания в делительной воронке дистиллированной водой.

Анализ литературы показывает отсутствие эффективных методик получения фуллеренов.

Цель данной работы – разработка методики экспресс-выделения и обогащения фуллереновой смеси содержащимися в ней ЭМФ.

**Материалы и методы.** Для экспериментов мы взяли углеродную сажу (сажа), полученную электродуговым методом.

Для выделения использовались разработанное нами устройство с механо-активационным воздействием [5], позволяющее выделить фуллерены из тонкого слоя, существенно сокращая продолжительность процесса экстрак-

ции (экстрактор). Для сравнительного анализа выделение фуллеренов проводилось в аппарате Сокслета по стандартной методике. Использовались растворители: дисульфид углерода, о-ксилол, пиридин. Для этого готовилась суспензия из сажи и соответствующего растворителя из расчета 100 мл на 1 г, которая обрабатывалась в экстракторе в течение 3–5 минут. Раствор фуллеренов одновременно фильтровался и сливался в приемный сосуд, исключая обратную сорбцию фуллеренов частицами сажи.

Далее в экстракторе осуществлялась реакция связывания ЭМФ в нерастворимый комплекс с  $TiCl_4$  для их отделения от полых фуллеренов, растворяющихся в органических растворителях, по аналогии с методикой [4]. Процедура продолжалась 5–7 минут.

**Результаты и обсуждение.** Все полученные растворы фуллереновых смесей фильтровались, растворитель отгонялся на роторном испарителе. Количественное содержание различных фуллеренов в экстракте оценивали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent-1200 с колонкой Cosmosil Вискупрег-М (10 × 250 мм). Результаты ВЭЖХ хроматограмм представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что смеси фуллеренов, полученные на экстракторе всеми выбранными растворителями, содержат более высокий процент высших фуллеренов и ЭМФ.

С использованием дисульфида углерода было выделено наибольшее количество  $C_m$  ( $m > 84$ ) и ЭМФ с  $Y$  как экстрактором (6,19%), так и аппаратом Сокслета (4,34%). Менее эффективна экстракция о-ксилолом 2,19% и 1,08% соответственно. С помощью пиридина на аппарате Сокслета практически не удалось выделить  $C_m$  ( $m > 84$ ) и ЭМФ с  $Y$ , а на экстракторе получено 4,06%.



Таблица 1

Сравнение процентного содержания различных фуллеренов, выделенных из сажи с использованием аппарата Сокслета и экстрактора [6], %

Растворитель	Устройство	Содержание различных типов фуллеренов			
		C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>	C <sub>n</sub> (70<n≤84)	C <sub>m</sub> (m>84) +ЭМФ с Y
Дисульфид углерода	Экстрактор	67,15	21,03	5,63	<b>6,19</b>
	Аппарат Сокслета	67,46	21,68	6,52	4,34
О-ксилол	Экстрактор	71,29	22,17	4,35	<b>2,19</b>
	Аппарат Сокслета	72,68	23,63	2,61	1,08
Пиридин	Экстрактор	79,51	15,23	1,20	<b>4,06</b>
	Аппарат Сокслета	78,75	18,92	2,22	0,11

Стандартное отклонение значений измерений составляло  $\pm 0,04 - \pm 0,06$ .

Из табл. 2 видно, что фракция 1 содержит 0,4% ЭМФ с Y, что существенно меньше, чем было (1,3%) в исходном образце (фракция 0). Фракция 2, полученная в результате разложения TiCl<sub>4</sub>-ЭМФ содержит 9,4% ЭМФ с Y.

Таблица 2

Относительное содержание различных фуллеренов в растворе смеси фуллеренов, полученной в процессе реакции связывания ЭМФ в комплекс с  $TiCl_4$  [6], %

Тип фуллеренов		Фракция 0 (исходный образец)	Фракция 1 (полые фуллерены)	Фракция 2 (смесь, обогащенная ЭМФ)
$C_{60}$	$C_n$ , где $60 \leq n \leq 80$	67,4±0,1	55,6±0,1	60,9±0,1
$C_{70}$		23,2±0,1	31,7±0,1	14,6±0,1
$C_{76}$		2,2±0,1	2,9±0,1	1,7±0,1
$C_{78}$		0,8±0,1	1,8±0,1	2,5±0,1
$C_{80}$		0,2±0,1	0,6±0,1	1,3±0,1
$C_{84}$	$C_n$ , где $n > 80$ + ЭМФ с Y	3,1±0,1	5,15±0,1	3,2±0,1
Другие фуллерены		1,9±0,1	2,0±0,1	6,5±0,1
Фуллерены + ЭМФ с Y		<b>1,3±0,1</b>	<b>0,4±0,1</b>	<b>9,4±0,1</b>

Использование экстрактора позволило в едином технологическом цикле с небольшими временными затратами (менее 0,5 ч) по сравнению с традиционными методиками (12–16 ч) не только выделить смеси фуллеренов с высоким содержанием ЭМФ, но и обогатить их ЭМФ-ми. Полученные нами результаты объясняются тем, что поскольку скорость экстракции зависит от скорости массопереноса вещества между двумя фазами, то для ускорения массопереноса необходимо увеличить скорость перемешивания фаз. Использование экстрактора позволяет увеличить массоперенос от поверхности частиц к растворителю.

## Литература

1. Popov A. A. Endohedral Fullerenes / A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // *Chemical Reviews*. – 2013. – № 113 (8). – P. 5989–6113.
2. Vanin A. A. Investigation of Fullerene Solutions by the Molecular Dynamics Method / A. A. Vanin, E. M. Piotrovskaya, L. B. Piotrovsky // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2008. – № 16 (5). – P. 555–562.
3. Lu X. Selective reduction and extraction of Gd@C<sub>82</sub> and Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> from soot and the chemical reaction of their anions / X. Lu, H. Li, B. Sun [et al.] // *Carbon*. – 2005. – № 43. – P. 1546–1549.
4. Akiyama K. Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with TiCl<sub>4</sub> Lewis Acid / K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – № 134. – P. 9762–9767.
5. Чурилов Г. Н. Устройство для разделения вещества на растворимую и нерастворимую части / Г. Н. Чурилов, В. И. Елесина // Патент № RU 2744434, зарегистрирован 20.01.2021. МПК В01D29/33, В01D29/15, В01D11/02 (заявка № 2020110791 от 14.03.2020).
6. Elesina V. I. Mechanical activation of fullerene containing soot during extraction of higher and endohedral metallofullerenes / V. I. Elesina, G. N. Churilov, G. A. Glushenko [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2022. – № 30 (5). – P. 553–558.

## **СЛАБАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ И АНТИЛОКАЛИЗАЦИЯ В ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**В. А. Зайцев, Д. А. Подрябинкин, В. В. Мельникова,  
А. Л. Данилюк, С. Л. Прищепа**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Магнитосопротивление (МС) и квантовые поправки, характеризующие слабую локализацию (WL) и слабую антилокализацию (WAL), являются важными параметрами для управления электронными спинами в двумерных материалах, таких как графен, диалкогениды переходных металлов, топологические изоляторы и другие, что представляет большой интерес как для фундаментальной физики, так и для приложений в спинтронике. МС в графене во многом регулируется спин-орбитальным взаимодействием (СОВ), которое является релятивистским эффектом, описывающим взаимодействие спинового магнитного момента электрона с магнитным полем, возникающим вследствие движения электрона в неоднородном электрическом поле. СОВ в чистом графене слабое из-за относительно низкой скорости электронов в атомах углерода. Кроме того, первый порядок атомной спин-орбитальной связи исчезает из-за регулярного расположения атомов углерода [1]. Усиление СОВ в графене позволяет генерировать и управлять спиновым током. Усиление СОВ в графене осуществляется за счет примеси атомов тяжелых элементов, магнитных примесей, расположения графена на подложках ферромагнетиков,

создания локальных градиентов магнитного поля за счет микромагнитов [2].

Топологические изоляторы (ТИ) характеризуются защищенными поверхностными и краевыми состояниями, которые формируются в диэлектрических материалах с инвертированной зонной структурой, обусловленной сильным СОВ. Поверхностные состояния трехмерных ТИ имеют спиральную спиновую структуру Дирака и устойчивы к возмущениям, инвариантны к обращению времени. Это экстраординарное свойство ярко иллюстрируется отсутствием обратного рассеяния на немагнитных примесях и WAL фермионов Дирака [3]. Нарушение симметрии обращения времени легированием магнитными элементами создает топологические магнитоэлектрические эффекты, которые объясняются единой картиной эволюции фазы Берри с энергетической щелью, индуцируемой магнитными примесями [4].

Целью данной работы является моделирование процессов слабой локализации и антилокализации в таких двумерных материалах как графен и ТИ.

**Модель.** Количественно соотношение WL/WAL в графене вызвано взаимодействием различных механизмов рассеяния, обычно включающих скорость рассеяния с нарушением фазы  $\tau_\phi^{-1}$  (расфазировка), скорость междолинного рассеяния  $\tau_i^{-1}$  и скорость рассеяния с нарушением внутрислоидной симметрии  $\tau_*^{-1}$ .

При наличии СОВ учитывается скорость спин-орбитального рассеяния  $\tau_{SO}^{-1}$ . Квантовая поправка с учетом СОВ для проводимости графена записывается в виде [5]:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{-e^2}{2\pi h} \left[ -F\left(\frac{B}{B_\phi + B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_\phi + B_{so}}\right) + 4F\left(\frac{B}{B_\phi + B_* + B_{so}}\right) + 2F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_i + B_{so}}\right) + F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_*}\right) \right], \quad (1)$$

здесь  $e$  – элементарный заряд,  $h$  – постоянная Планка,  $F(z) = \ln(z) + \psi(1/2 + 1/z)$ ,  $\psi$  – дигамма-функция,  $B_x = h/8\pi e D \tau_x$ ,  $x = \phi, *, i, so$ ,  $D$  – коэффициент диффузии,  $B$  – индукция внешнего магнитного поля.

В ТИ слабая локализация и антилокализация описывается формулой LSS (Lu- Shi-Shen) [6]

$$\Delta\sigma(B) = \sum_{i=0,1} \frac{\alpha_i e^2}{\pi h} \left[ \psi\left(\frac{l_B^2}{l_{\phi i}^2} + \frac{1}{2}\right) - \ln\left(\frac{l_B^2}{l_{\phi i}^2}\right) \right], \quad (2)$$

здесь  $l_B = [\hbar/(4eB)]^{1/2}$  – магнитная длина,  $1/l_{\phi i}^2 = 1/l_\phi^2 + 1/l_i^2$ ,  $l_\phi$  – длина фазовой когерентности, коэффициенты  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ , и корректирующие длины  $l_0$ ,  $l_1$  являются явными функциями соотношения  $\Delta/2E_F$ , где  $\Delta$  – щель в поверхностных состояниях, индуцируемая магнитными примесями,  $E_F$  – энергия Ферми, отсчитываемая от точки Дирака. В пределе WAL  $\alpha_0 = 0$ ,  $\alpha_1 = -0,5$ , а в пределе WL  $\alpha_0 = 0,5$ ,  $\alpha_1 = 0$ . Значения параметров  $l_i$ ,  $\alpha_i$  связаны следующими соотношениями [6]:

$$\begin{aligned} l_0^2 &= l_e^2 a^4 (a^4 + b^4 - a^2 b^2) \left[ b^4 (a^2 - b^2)^2 \right]^{-1}, \\ l_1^2 &= l_e^2 (a^4 + b^4)^2 \left[ a^2 b^2 (a^2 - b^2)^2 \right]^{-1}, \\ \alpha_1 &= -a^4 b^4 \left[ (a^4 + b^4)(a^4 + b^4 - a^2 b^2) \right]^{-1}, \\ \alpha_0 &= (a^4 + b^4)(a^2 - b^2)^2 \left[ 2(a^4 + b^4 - a^2 b^2)^2 \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $l_e$  – длина свободного пробега,  $a = \cos(\theta/2)$ ,  $b = \sin(\theta/2)$ ,  $\cos(\theta) = \Delta/2E_F$ . Система уравнений (3) приводит к тому, что квантовая поправка (2) определяется только соотношением  $\Delta/2E_F$  и очень слабо зависит от длин  $l_e$  и  $l_\phi$ .

**Результаты расчетов.** Квантовые поправки к проводимости графена в единицах  $e^2/h = 38,64$  мкСм ( $\mu\text{S}$ ) получены с использованием выражения (1) для различных соотношений между характерными временами. Установлено, что при относительно большом времени спин-орбитального рассеяния  $\tau_{SO}$ , не менее  $10^{-10}$  с, оно не влияет на поправку к проводимости, и ее значение определяется временем расфазировки и временами междолинного и внутримолинового рассеяния. При этом, если  $\tau_\phi \ll \tau_i, \tau_*$ , наблюдается характерное подавление WL в магнитном поле и отрицательное MC, т. е. проявляется WAL. При  $\tau_\phi = 10^{-12}$  с и отсутствии междолинного рассеяния (большое  $\tau_i$ ) время  $\tau_*$  не оказывает существенного влияния вплоть до  $10^{-12}$  с. При  $\tau_* = 10^{-13}$  с возникает кроссовер от WL к WAL при  $B \approx 0,1$  Тл. Другое поведение поправки наблюдается при уменьшении  $\tau_i$ , если  $\tau_* > \tau_\phi$ . В этом случае происходит только снижение WAL, но WL не возникает.

Влияние времени спин-орбитального рассеяния  $\tau_{SO}$  заключается в подавлении WAL, рис. 1. Оно приводит к перевороту спина электрона проводимости при упругом рассеянии, и интерференционная картина WL усложняется за счет перемешивания спиновых состояний. Знак квантовой поправки зависит от того, какое спиновое состояние дает больший вклад. Зависимость проводимости от магнитного поля существенно различна для синглетного и триплетного спиновых состояний. В слабом магнитном поле основную роль играет синглетный вклад, что дает WL. По мере роста напряженности магнитного поля и

насыщения полевой зависимости синглетного вклада возрастает роль триплетного вклада, что приводит к появлению сначала экстремума в МС, а затем WAL.

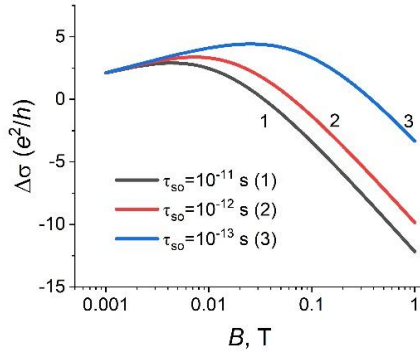


Рис. 1. Квантовые поправки к проводимости графена при  $\tau = 10^{-12}$  с,  $\tau_i = 10^{-9}$  с,  $\tau_* = 10^{-12}$  с :  $\tau_{SO} = 10^{-11}$  с (кривая 1),  $\tau_{SO} = 10^{-12}$  с (кривая 2),  $\tau_{SO} = 10^{-13}$  с (кривая 3)

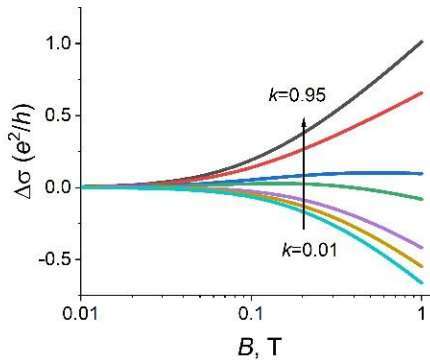


Рис. 2. Квантовые поправки к проводимости ТИ при  $l_e = 90$  нм,  $l_\phi = 100$  нм и отношении  $k = 0,01-0,95$



Расчеты квантовых поправок для ТИ проведены с помощью выражений (2), (3) при значениях  $l_e = 90$  нм,  $l_\phi = 100$  нм в зависимости от соотношения  $k = \Delta/2E_F$ , рис. 2. Как можно видеть, при  $\Delta \rightarrow 0$ , т. е. в отсутствии щели, наблюдается WAL. Появление щели в поверхностных состояниях ТИ ведет к подавлению WAL. При  $k = \Delta/2E_F = 0,95$  превалирует WL, а при промежуточных величинах  $k = \Delta/2E_F = 0,22-0,27$  наблюдается кроссовер WL/WAL с ростом индукции магнитного поля.

В работе изучены закономерности проявления слабой локализации и антилокализации в графене с усиленным СОВ, а также в топологическом изоляторе со щелью в поверхностных состояниях, индуцируемой магнитными примесями. Установлены параметры, характеризующие проявление слабой локализации, антилокализации и кроссовера между ними.

## Литература

1. Wakamura T. Novel transport phenomena in graphene induced by strong spin-orbit interaction / T. Wakamura, S. Guéron, H. Bouchiat // *Comptes Rendus Physique*. – 2021. – Vol. 22, Is. S4. – P. 145–162.
2. Wakamura T. Spin-orbit interaction induced in graphene by transition metal dichalcogenides / T. Wakamura [et al.] // *Phys. Rev.* – 2019. – В 99, Is. 24. – P. 245402.
3. Zhang T. Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry / T. Zhang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 103. – P. 266803.

4. Liu Q. Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator / Q. Liu [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102, Is. 15. – P. 156603.

5. McCann E.  $z \rightarrow -z$  symmetry of spin-orbit coupling and weak localization in graphene / E. McCann, V. I. Fal'ko // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108. – P. 166606.

6. Lu H .Z. Competition between Weak Localization and Antilocalization in Topological Surface States / H. Z. Lu, J. R. Shi, S. Q. Shen // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107, Is. 7. – P. 076801.

## **СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО РАЗРЯДА В ВОДЕ**

**К. Ф. Зноско, В. В. Тарковский, И. Г. Сергиенко**

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

В последние годы наноматериалы нашли широкое применение в науке, технике, производстве [1, 2]. Одним из перспективных методов получения наноматериалов является электровзрывной разряд [2, 3]. Через тонкий проводник, закрепленный между двумя электродами в жидкости, пропускается импульсный ток. Материал проводника нагревается, плавится, испаряется и ионизируется. В жидкости зажигается электровзрывной разряд. Образование наноструктур происходит на стадии рекомбинации остывающей сильно неравновесной плазмы. Окружающая разрядный канал жидкость аккумулирует образовавшиеся частицы, и получается наносuspension.

Целью настоящей работы является исследование морфологии и размерных распределений наноструктур Ni-Cr сплава и биметалла Cu-Ag, полученных в плазме электровзрывного разряда в дистиллированной воде.

**Методика экспериментов.** Экспериментальная установка была создана на концептуальной основе систем возбуждения электроразрядных эксимерных лазеров и ламп [4–7]. Используемая в установке накопительная емкость имела величину 24 нФ. Рабочее напряжение составляло 6, 8, 10, 12 кВ.

В экспериментах использовался Ni-Cr сплав и биметалл Cu-Ag. Ni-Cr сплав имел диаметр 0,6 мм. Биметалл представлял собой медный проводник диаметром 0,4 мм в оболочке из серебра толщиной 0,05 мм. Межэлектродное расстояние составляло 80 мкм.

Исследования морфологии и размерных распределений полученных наноматериалов проводилось на атомно-силовом микроскопе NT-206 (АСМ). Для АСМ исследований наносuspензии в виде капель наносились на предметные стёкла. Вода испарялась, а содержащиеся в наносuspензии частицы осаждались на предметные стёкла.

**Результаты и их обсуждение.** Представленные ниже результаты являются развитием исследований описанных в работах [8–10]. При электровзрыве Ni-Cr сплава в дистиллированной воде была получена наносuspензия глянцево-черного оттенка.

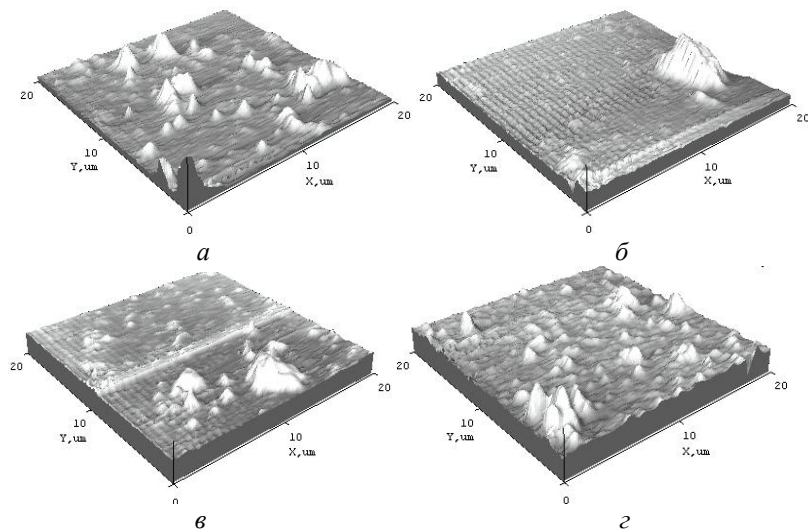


Рис. 1. 3D АСМ-изображения наноструктур Ni-Cr сплава. Рабочее напряжение: *a* – 6 кВ, *б* – 8 кВ, *в* – 10 кВ, *г* – 12 кВ

На рис. 1 представлены боковые 3D АСМ-изображения наноструктур Ni-Cr сплава, осажденных из полученных наносuspензий. Они показывают наличие наноструктур как правильной, так и неправильной формы. В поле сканирования АСМ наноструктуры расположены хаотично. Основное их количество находится в размерном диапазоне 40–100 нм. На фоне мелких рассеянных частиц видно наличие крупных частиц субмикронного уровня, а также конгломератов. Наблюдаются также пирамидальные и конусообразные образования.

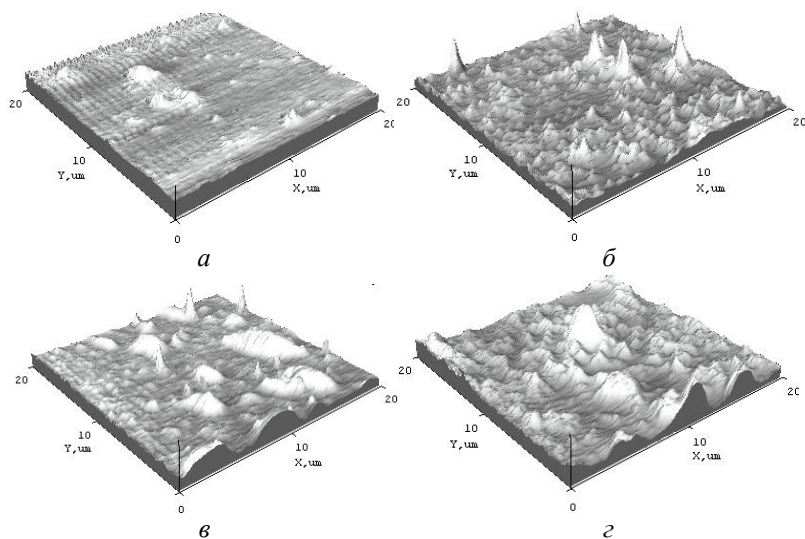


Рис. 2. 3D АСМ-изображения наноструктур Cu-Ag.  
Рабочее напряжение: *а* – 6 кВ, *б* – 8 кВ, *в* – 10 кВ, *г* – 12 кВ

При электровзрыве биметалла Cu-Ag были получены наносuspензии серо-медного оттенка. На рис. 2 приведены боковые 3D АСМ-изображения наноструктур Cu-Ag, осажденных из полученных наносuspензий. На 3D изо-

бражениях видны россыпи наночастиц, хаотично заполняющие поля сканирования АСМ. Видно присутствие крупных частиц субмикронного уровня, а также конгломератов. Основное количество наноструктур находится в размерном диапазоне 20–60 нм. Наблюдаются одиночные достаточно крупные, вытянутые вверх конусообразные структуры. Характерным является наличие на АСМ-изображениях овальных структур. Конгломераты могли образоваться как на стадии выпаривания воды с предметного стекла при осаждении на него наноструктур, так и в самой наносуспензии.

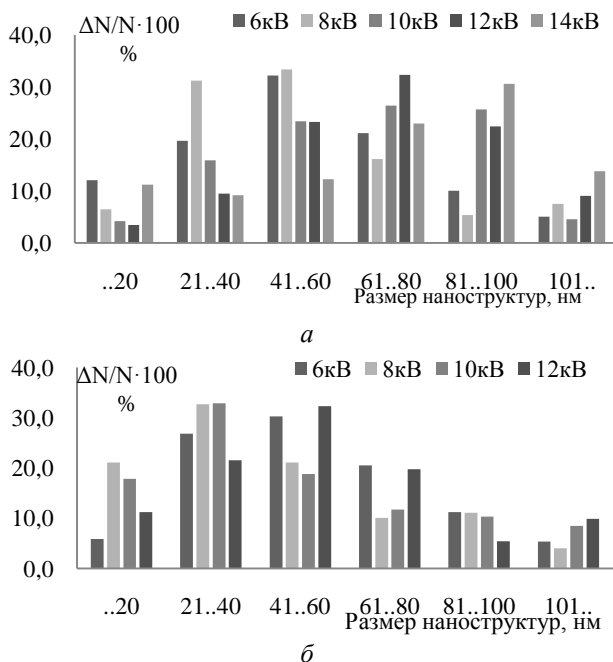


Рис. 3. Распределения размерных характеристик наноматериалов Ni-Cr сплава при различных рабочих напряжениях

На рис. 3, *а* представлены распределения размерных характеристик наноматериалов Ni-Cr сплава при различных рабочих напряжениях. Видно, что рост вкладываемой в электровзрывной разряд энергии приводит к росту размеров наноструктур и смещению максимума размерного распределения в правую сторону.

На рис. 3, *б* представлены распределения размерных характеристик наноструктур биметалла Cu-Ag от рабочего напряжения. Максимум распределений находится в размерном диапазоне 20-60 нм. Более 50% наноструктур приходится на этот размерный диапазон. Строгой зависимости положения максимума размерного распределения от напряжения не наблюдается.

Таким образом, полученные наноматериалы не имеют явной системы в их группировании и распределении на поверхности предметных стёкл АСМ. Морфологическое разнообразие наноматериалов Ni-Cr сплава несколько большее, чем наноматериалов биметалла Cu-Ag. Наноструктуры Ni-Cr сплава имеют большие размеры, а профиль размерного распределения зависит от вкладываемой в электровзрывной разряд энергии. Они в целом имеют большие размеры, большее отклонение от сферичности и большую угловатость. Наноструктуры Cu-Ag имеют меньшие размеры, а форма размерного распределения не имеет явной зависимости от вкладываемой энергии. Изменение условий разряда путем изменения энергии электрического импульса приводит к слабому изменению морфологии этих наноматериалов.

## Литература

1. Майер Г. Г. Объемные наноструктурные материалы: современные методы создания и исследования / Г. Г. Майер. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2013. – 32 с.
2. Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / О. Б. Назаренко; под ред. А. П. Ильина. – Томск: Изд-во ПТУ, 2005. – 148 с.
3. Взрывающиеся проволоочки / пер. с англ.; под ред. А. А. Рухадзе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 342 с.
4. Зноско К. Ф. ХеСl-эксилампы ёмкостного разряда / К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарм., выліч. тэхніка і кіраванне. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 102–112.
5. Зноско К. Ф. Конструкция и характеристики ХеСl-эксилампы с возбуждением импульсным разрядом / К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2019. – Т. 9, – № 2. – С. 81–91.
6. Ануфрик С. С. Влияние параметров LC-контура на энергию генерации ХеСl-лазера // С. С. Ануфрик, К. Ф. Зноско, А. Д. Курганский // Квантовая электроника. – 1989. – Т. 16, – № 11. – С. 2228–2231.
7. Anufrik S. S. Influence of the preionization system on the lasing energy of a ХеСl laser / S. S. Anufrik, A. P. Volodenkov, K. F. Znosko // Journal of Optical Technology. – 2000. – Vol. 67, No. 11. – P. 961–967.
8. Сергиенко И. Г. Получение наноразмерных частиц методом электроразрядного разрушения материалов в жидкости и исследование их свойств / И. Г. Сергиенко, К. Ф. Зноско, В. В. Тарковский // Веснік ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2017. – Т. 7, – № 1. – С. 56–65.
9. Сергиенко И. Г. Получение наночастиц и суспензий на их основе методом электроразрядного разрушения в



жидкости при микросекундном импульсе / И. Г. Сергиенко, К. Ф. Зноско, В. В. Тарковский // Веснік ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2018. – Т.8, – №1. – С.50–61.

10. Сергиенко И. Г. Влияние временного фактора на поведение наночастиц меди и суспензий на их основе, полученных методами импульсной лазерной абляции и электроразрядного разрушения / И. Г. Сергиенко, К. Ф. Зноско, С. Д. Лещик // Веснік ГрДУ імя Я. Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2017. – Т. 7, – № 2. – С. 47–57.

## **ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ НАНОГЕНЕРАТОРОВ**

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

Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

Исследования последних лет показывают, что допирование углеродных нанотрубок (УНТ) азотом приводит к существенному изменению их электрических и химических свойств [1–3]. Так, встраивание в УНТ азота графитового типа, замещающего атомы углерода в гексагональной решётке нанотрубки, приводит, как правило, к увеличению ее проводимости за счет дополнительного свободного электрона азота [1]. Встраивание азота пиридинового типа, замещающего атом углерода с образованием вакансии, приводит к значительному повышению химической и каталитической активности УНТ [4]. Встраивание азота пиррольного типа, замещающего атом углерода с образованием дефекта-пятиугольника в гексагональной решетке, приводит к формированию бамбукообразных дефектов и возникновению значительного пьезоэлектрического эффекта ( $d_{33}$  до 200 пм/В) [5, 6].

Ранее нами был установлен механизм формирования пьезоэлектрического эффекта в допированных азотом УНТ, связанный с искривлением графеновой плоскости, образующей бамбукообразную «перемычку» в полости нанотрубки, и формированием дипольного момента за счет асимметричного перераспределения электронной плотно-

сти в ней [6]. Также было показано, что значением пьезоэлектрического модуля УНТ можно управлять путем изменения концентрации азота пиррольного типа, являющегося причиной образования бамбукообразных дефектов [6, 7]. Проявление пьезоэлектрического эффекта в допированных азотом УНТ в совокупности с высокими значениями механической прочности и упругости открывает широкие перспективы их использования для пьезоэлектрических наногенераторов (ПЭНГ). Так, единичная вертикально ориентированная УНТ, испытывающая деформацию около 1%, может генерировать мощность до 33 нВт [6]. При этом генерируемый ток и, следовательно, мощность, будут возрастать пропорционально количеству нанотрубок в массиве вертикально ориентированных УНТ, что позволит формировать ПЭНГ мощностью до единиц мВт. В рамках данной работы была исследована стабильность генерации тока в допированной азотом УНТ в условиях окружающей среды и постоянного вибрационного шума.

В качестве образца выступал массив вертикально ориентированных УНТ, выращенных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках ацетилена и аммиака в соотношении 1:3. Температура роста составляла 645 °С. Толщина каталитического слоя никеля 5 нм. В качестве подслоя использовалась пленка молибдена толщиной 100 нм. Ранее нами было установлено, что подслои молибдена обеспечивают наибольшую концентрацию азота, в частности пиррольного типа, за счет слабого химического взаимодействия аммиака с молибденом в процессе роста УНТ [7]. Исследования образца методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что концентрация азота в УНТ составляла 11,5%, 39% из которых приходилось на азот пиррольного типа. За счет высокой концентрации азота диаметр УНТ дости-

гал 95 нм, а высота составляла около 6,6 мкм (рис. 1, *а*). Исследования величины и длительности тока, генерируемого в процессе деформации/вибрации УНТ, проводились с помощью осциллографа, встроенного в систему сканирующей зондовой нанолaborатории Ntegra (NT-MDT SI, Россия). Деформация УНТ осуществлялась путем прижима зонда марки NSG10/TiN к вершине УНТ с силой 1,7 мкН (рис. 1, *б*). Величина тока детектировалась в условиях окружающей среды и в условиях постоянного вибрационного шума (около 45 дБ).

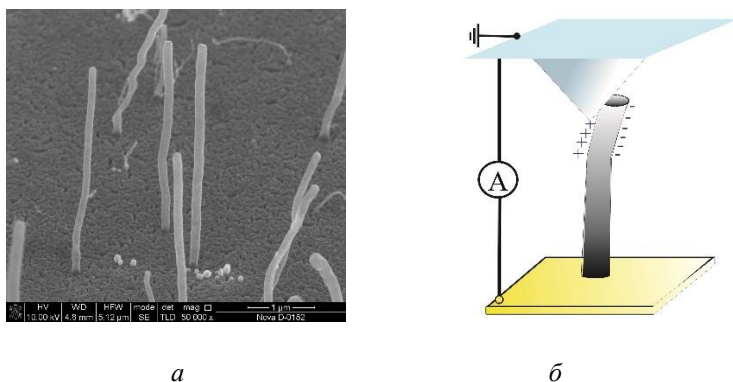


Рис. 1. Изображение растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследуемых УНТ (*а*) и схема измерения тока, генерируемого в процессе деформации УНТ (*б*)

В результате исследований было установлено, что в условиях окружающей среды генерация тока наблюдалась в течение 1,5 ч. Средняя величина тока уменьшалась от  $-33$  нА до 0 (рис. 2, *а*). При этом в процессе генерации отрицательного тока, вызванного деформацией изгиба УНТ, наблюдались всплески положительного тока до 23 нА, вызванные хлопанием двери, шагами и разговорами сотрудников. В условиях вибрационного шума деформированная

УНТ генерировала положительный ток (со средним значением 33 нА) на протяжении 72 ч без тенденции к снижению тока. Необходимо отметить, что амперметр АСМ линейно работал в диапазоне от 10 до  $-10$  нА, а для больших значений тока включалось логарифмическое преобразование. На рис. 2, б представлены значения, не пересчитанные с учетом нелинейности амперметра.

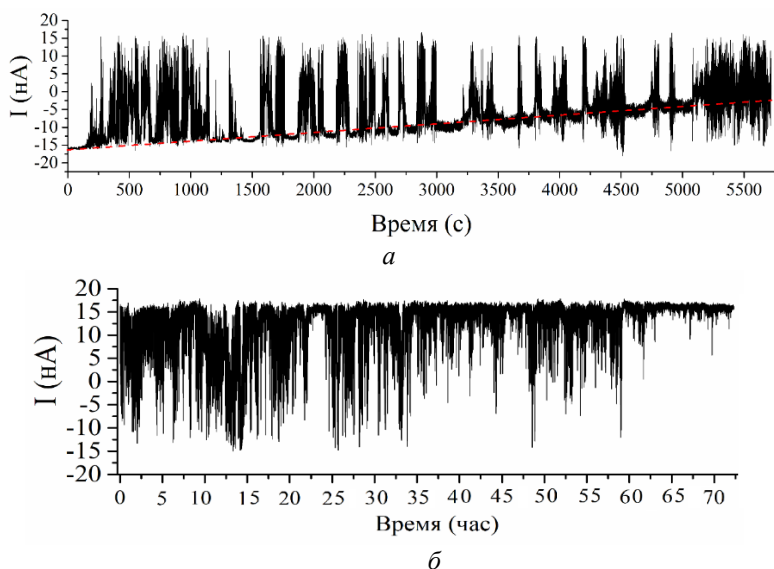


Рис. 2. Генерация тока деформированной УНТ в условиях окружающей среды (а) и вибрационного шума (б)

На основе полученных закономерностей можно сделать вывод, что пьезоэлектрические свойства УНТ позволяют эффективно преобразовывать микро- и наноразмерные деформации (в том числе под действием разговоров и шагов человека) и вибрации в ток. Кроме того, при повторном измерении тока после воздействия на УНТ вибра-

ционного шума в течение 3 суток, генерируемый ток становился положительным и увеличивался до 240 нА без тенденции к снижению в течение 2 суток. Этот факт позволяет сделать вывод, что УНТ способны не только преобразовывать механическое воздействие в электрический ток, но и накапливать и сохранять пьезоэлектрический заряд по аналогии с конденсатором. Накопление заряда, вероятно, происходит в бамбукообразных «перемычках» в полости нанотрубки. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования допированных азотом УНТ при разработке энергоэффективных пьезоэлектрических наногенераторов.

Данные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-79-00284) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; государственное задание в области научной деятельности № FENW-2022-0001.

## Литература

1. Podyacheva O. Y. [et al.]. Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: Composition, structure, electrical conductivity and capacity properties // Carbon, – 2017. – Vol. 122. – P. 475–483.
2. Bulusheva L. G. [et al.]. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – № 37. – P. 23741–23747.
3. Inagaki M. [et al.]. Nitrogen-doped carbon materials // Carbon, – 2018. – Vol. 132. – P. 104–140.
4. Faisal S. N. [et al.]. Pyridinic and graphitic nitrogen-rich graphene for high-performance supercapacitors and metal-

free bifunctional electrocatalysts for ORR and OER // RSC Adv., – 2017. – Vol. 7. – № 29. – P. 17950–17958.

5. Il'ina M. V. [et al.]. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes // J. Mater. Chem. C., – 2021. – Vol. 9. – № 18. – P. 6014–6021.

6. Il'ina M. [et al.]. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes // Carbon, – 2022. – Vol. 190. – P. 348–358.

7. Il'ina M. V. [et al.]. Sublayer material as a critical factor of piezoelectric response in nitrogen-doped carbon nanotubes // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 126. – № April. – P. 109069.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ  
И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DLC-  
ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ He<sup>+</sup>  
С ЭНЕРГИЕЙ 500 кэВ**

**С. В. Константинов<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>,  
И. Н. Пархоменко<sup>2</sup>, И. В. Чижов<sup>2</sup>**

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

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

*Проведены исследования радиационной стойкости DLC-покрытий при облучении ионами гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  $4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Установлены изменения в структуре, концентрации атомов с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией, а также механических свойствах после облучения.*

Алмазоподобные DLC-покрытия (diamond-like coatings) прочно зарекомендовали себя как твердый износостойкий материал для множества применений в технике [1]. Их активно применяют для минимизации изнашивания на режущем инструменте, в парах трения, на гильзах цилиндров в двигателях внутреннего сгорания [2]. Кроме того, интерес вызывают исследования оптических свойств алмазоподобных покрытий. В некоторой тени интереса ученых остается вопрос радиационной стойкости DLC-покрытий. В этой связи актуальными являются исследования по моделированию корпускулярного облуче-



ния DLC-покрытий в первую очередь на предмет их уязвимости к графитизации в таких условиях.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводились на образцах DLC-покрытий, сформированных методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения. Облучение сформированных покрытий проводилось на ускорительном комплексе AN 2500 ионами гелия  $\text{He}^+$  с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $2 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$ ,  $4 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$  и  $6 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$ . Плотность ионного тока при облучении не превышала 5 мкА/ $\text{см}^2$  для исключения возможности перегрева образцов. Анализ фазового состава покрытий проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием спектрометра «Ramanog U1000» в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения сигнала использовался непрерывный Nd-твердотельный лазер (532 нм, мощность излучения 50 мВт). Излучение лазера фокусировалось на поверхности образца объективом 20×. Обратное рассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Спектральная калибровка осуществлялась по линиям газоразрядной лампы. В качестве фотоприемника использовался охлаждаемый ФЭУ. Снимки оптической микроскопии были сделаны с использованием микроскопа Nikon Eclipse LV150. Исследования микромеханических свойств DLC-покрытий производились методом наноиндентирования. Был использован прибор Nano Hardness Tester (NHT2) фирмы CSM Instruments (Швейцария) с алмазным индентором Берковича.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены усредненные спектры КРС с вычтенным фоном для всех исследуемых образцов. На всех спектрах присутствуют две широкие полосы при  $1512 - 1570 \text{ см}^{-1}$  (*G*-полоса) и  $\sim 1280 - 1350 \text{ см}^{-1}$  (*D*-полоса). Процентное содержание

атомов углерода с  $sp^3$  алмазными связями оценивалось при использовании разложения спектра с помощью функции Лоренца. За величину интенсивности полос  $I_D$  и  $I_G$  принимались соответствующие значения в максимуме.

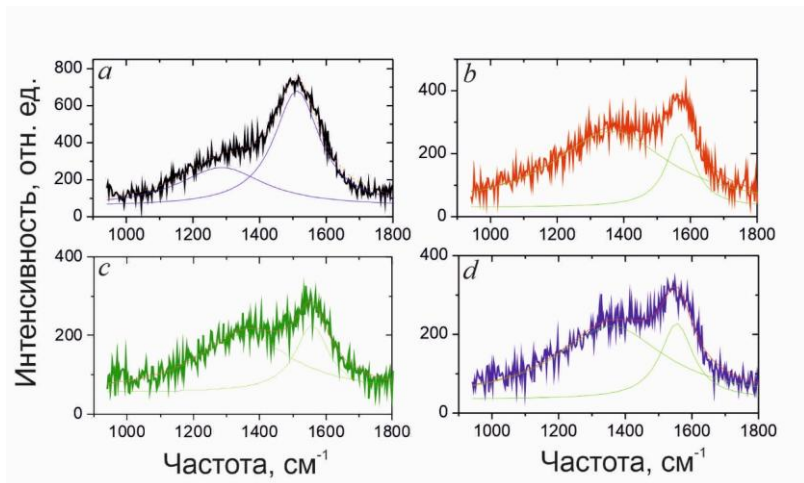


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния алмазоподобной пленки до (a) и после облучения ионами гелия:  $2 \cdot 10^{16}$  ион/ $cm^2$  (b),  $4 \cdot 10^{16}$  ион/ $cm^2$  (c) и  $6 \cdot 10^{16}$  ион/ $cm^2$  (d)

На рис. 2 представлены снимки поверхности покрытия до и после облучения гелием в различных режимах.

Известно, что положение G-полосы зависит от структуры материала и, в частности, возрастает при переходе от структуры аморфного углерода к нанокристаллическому графиту [3]. D-полоса соответствует разупорядоченному углероду: чем выше отношение интенсивностей полос  $I_D/I_G$  и ширина полос, тем выше степень разупорядочения [3]. Для исходного необлученного покрытия положение G-полосы  $\sim 1512$   $cm^{-1}$  и отношение  $I_D/I_G \sim 0,4$  соответствует структуре аморфного углерода с 17–20%  $sp^3$ -

гибридизацией. Ионная бомбардировка приводит к существенному увеличению отношения  $I_D/I_G$  до  $\sim 1$  и к сдвигу положения  $G$ -полосы в высокочастотную область, что свидетельствует об увеличении степени разупорядочения углеродного слоя.

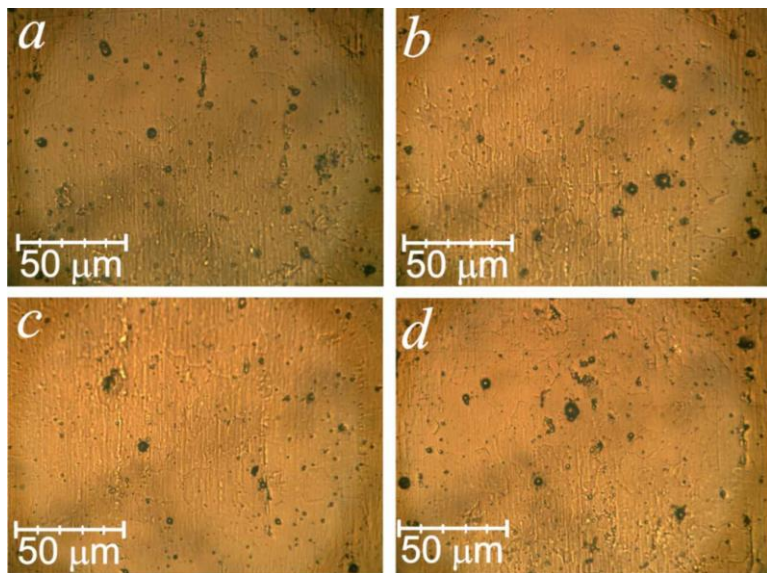


Рис. 2. Снимки поверхности алмазоподобной пленки до (а) и после облучения ионами гелия:  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (b),  $4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (c) и  $6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (d)

Основываясь на «траектории аморфизации углерода» [1], можно отметить, что для облученных структур концентрация углерода с  $sp^3$ -гибридизацией уменьшается: 7–10% ( $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>), 9–11% ( $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) и 10–11% ( $6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Таким образом, облучение ионами гелия покрытия приводит к структурному переходу от аморфного углерода к нанокристаллическому графиту. Стоит отметить, небольшую тенденцию к увеличению содержания

атомов с  $sp^3$ -гибридизацией при увеличении дозы облучения.

На рис. 3 приведена зависимость нанотвердости и модуля Юнга DLC-покрытий как функция флюенса облучения.

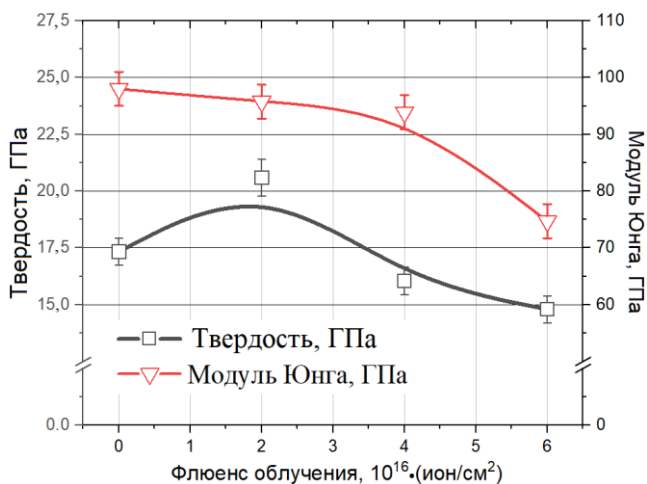


Рис. 3. Зависимость нанотвердости и модуля Юнга DLC-покрытий от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ

По данным оптической микроскопии не выявлено существенных изменений поверхностной морфологии DLC-покрытий после облучения ионами гелия. Существенным является отсутствие признаков блистеринга или флекинга покрытий после облучения.

По результатам исследования микромеханических свойств установлено, что облучение вызывает снижение нанотвердости DLC-покрытий с небольшим увеличением с 17,5 ГПа до 20,5 ГПа в исходном состоянии и при флюенсе  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

Установлено, что исходное DLC-покрытие представляет собой аморфный углерод с небольшим содержанием атомов с  $sp^3$ -гибридизацией (17–20%). При последующем облучении ионами гелия степень разупорядочения возрастает, и концентрация атомов с  $sp^3$ -гибридизацией снижается до 7–11%. При увеличении флюенса облучения выше  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается снижение нанотвердости покрытий с возможной частичной графитизацией.

### Литература

1. Robertson J. / Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. – R. 37 –2002. – P. 129–281.
2. Dalibón E. L., Czerwiec T. C., Trava-Airoldi V. J., Ghafoor N., Rogström L., Odén M., Brühl S.P. / Characterization of DLC coatings over nitrated stainless steel with and without nitriding pre-treatment using annealing cycles // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Is. 8 (2) – P. 1653–1662.
3. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous nanostructured diamond-like carbon and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2004. – Vol. 362. – P. 2477–2512.

## **ЗАДАЧА СТЕФАНА О ЗАТВЕРДЕВАНИИ РАСПЛАВА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ НАНОРАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА**

**В. А. Кот**

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

Задача Стефана, описывающая фазовый переход при плавлении твердых тел либо затвердевании расплавов, является одной из основных задач с подвижной границей. Это требует решения уравнений для температуры для двух фаз: жидкой и твердой, при этом положение межфазной границы определяется из граничного условия Стефана [1, 2]. Данная задача допускает точное решение в декартовом одномерном случае при вполне определенном задании граничных условий на поверхности [3]. Классическая задача Стефана получила в настоящее время множество модификаций в основном за счет учета таких новых физических явлений как, например, переохлаждение расплава либо влияние кривизны поверхности на температуру фазового перехода [4–6].

Благодаря экспериментальным исследованиям процесса затвердевания кремниевых нанопленок и нанопроволок был подтвержден эффект уменьшения коэффициента теплопроводности материала по мере уменьшения размера физической системы [7, 8]. Можно считать общепризнанным сам факт существенного отличия теплопроводности материалов при очень малых масштабах [9, 10]. В этой связи имеется значительное число теоретических моделей, расширяющих закон Фурье на тела с учетом нелокальных

(наномасштабных) эффектов, которые становятся доминирующими в масштабах длин, сравнимых со средней длиной свободного пробега фононов [11–13].

В зависимости от объекта исследования: описание поведения отдельных теплоносителей, эволюции их распределения или связанные макроскопические величины (температура, тепловой поток), – существующие модели можно разделить на микро-, мезо- либо макромоделли. К числу наиболее популярных макроскопических моделей можно отнести закон Максвелла-Каттанео [14], модель термомассы [15, 16], уравнение Гайера-Крумхансла [17, 18] и некоторые другие. В работе [11] получена модель теплового потока с эффективной теплопроводностью, зависящей от размера физической системы. Данная модель позволила уловить действие нелокальных эффектов и показала хорошее согласие с экспериментом. Сравнительно недавно была предложена формулировка задачи Стефана с включением эффективного коэффициента теплопроводности, зависящего от размера [19]. В работе [11] на основе теории расширенной термодинамики [12, 13] было предложено аналитическое выражение для эффективной теплопроводности в зависимости от размера физической системы:

$$\lambda = \frac{2\lambda_0 L^2}{l^2} \left( \sqrt{1 + \frac{l^2}{L^2}} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $\lambda_0$  – коэффициент теплопроводности материала,  $L$  – толщина пленки,  $l$  – длина свободного пробега фононов [12]. Отношение  $l/L = \text{Kn}$  представляет собой число Кнудсена и определяет преобладание нелокальных эффектов в переносе тепла. В пределе  $L \ll l$  ( $\text{Kn} \gg 1$ ) соотношение (1) сводится к

$\lambda = 2\lambda_0 L/l$ , что согласуется с экспериментальными данными. С другой стороны, при  $L \gg l$  ( $\text{Kn} \ll 1$ ) имеем  $\lambda \approx \lambda_0$ . В рассматриваемой задаче будем исходить из того предположения, что масштаб времени определяется толщиной затвердевшей зоны  $s$ . Тогда для удельного теплового потока  $q$  имеем

$$q = -\lambda_{\text{эфф}}(s) \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2)$$

Принимая во внимание закон сохранения энергии в виде

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x}, \quad (3)$$

из (2) и (3) мы приходим к дифференциальному уравнению

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\text{эфф}}(s) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (4)$$

**Математическая модель.** Рассмотрим жидкость, имеющую равновесную температуру затвердевания  $T_f$ , занимающую пространство  $x \geq 0$ . Пусть температура поверхности ( $x = 0$ ) внезапно понижается до  $T_c < T_f$ . Образующаяся твердая фаза начинает расти, занимая собой пространство  $0 < x < s(t)$ . Температура в твердой фазе  $T(x, t)$  описывается дифференциальным уравнением

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda(s(t)) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < s(t), \quad (5)$$



где  $\rho$  – плотность,  $c$  – удельная теплоемкость,  $\lambda(s(t))$  – эффективный коэффициент теплопроводности. Отсюда

$$\lambda(s(t)) = \frac{2\lambda_0 s(t)^2}{l^2} \left( \sqrt{1 + \frac{l^2}{s(t)^2}} - 1 \right). \quad (6)$$

Запишем граничные условия:

$$T(0, t) = T_c, \quad T(s(t), t) = T_f. \quad (7)$$

Для межфазной границы  $s(t)$  имеем условие Стефана

$$\rho\Lambda \frac{ds}{dt} = \lambda(s(t)) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=s(t)}, \quad (8)$$

где  $\Lambda$  – скрытая теплота плавления. В безразмерной постановке с переменными

$$\bar{T} = -\frac{T - T_f}{T_c - T_f}, \quad x = \frac{x}{l}, \quad t = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{t}{l^2}, \quad s = \frac{s}{l}, \quad \text{Ste} = \frac{c(T_c - T_f)}{\Lambda},$$

рассматриваемая задача принимает следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 2s \left( \sqrt{s^2 + 1} - s \right) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < s(t), \quad (9)$$

$$T(0, t) = -1, \quad T(s(t)) = 0, \quad (10)$$

$$2s\left(\sqrt{s^2+1}-s\right)\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=s} = f(s)\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=s} = \frac{1}{\text{Ste}}\frac{ds}{dt}, \quad (11)$$

$$s(0) = 0, \quad (12)$$

где Ste – число Стефана. В классической постановке задачи Стефана ее решение имеет вид [1, 2]

$$T(x,t) = -1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right)\left[\operatorname{erf}(\alpha)\right]^{-1}, \quad s(t) = 2\alpha\sqrt{t}, \quad (13)$$

где  $\alpha$  – корень трансцендентного уравнения

$$\sqrt{\pi}\alpha\operatorname{erf}(\alpha)\exp(\alpha^2) = \text{Ste}. \quad (14)$$

**Решение методом граничных характеристик.** Для решения задачи (9)–(12) применим описанный в [20, 21] метод граничных характеристик с введением в рассмотрение интегрального оператора второго порядка

$$L_2 = \int_{s(t)}^0 dx \int_{s(t)}^x (\cdot) dx. \quad (15)$$

Применив его для уравнения (9), после некоторых преобразований мы приходим к интегральному соотношению

$$\int_s^0 T(x,t)x dx + \frac{s(t)^2}{2\text{Ste}} = \Gamma(s(t)) = \int_0^t f(s(t))dt. \quad (16)$$

Решение задачи зададим полиномом

$$T(x,t) = a \left(1 - \frac{x}{s}\right) - (1+a) \left(1 - \frac{x}{s}\right)^2. \quad (17)$$

Тогда из (16) и (17) получаем температурный профиль

$$T = \left(1 + \frac{6}{\text{Ste}} - \frac{12\Gamma(s)}{s^2}\right) \left(1 - \frac{x}{s}\right) - \left(2 + \frac{6}{\text{Ste}} - \frac{12\Gamma(s)}{s^2}\right) \left(1 - \frac{x}{s}\right)^2 \quad (18)$$

или в ином виде

$$T(x,t) = -\frac{s'}{\text{Ste} f(s)} x \left(1 - \frac{x}{s}\right) - \left(1 - \frac{x}{s}\right)^2. \quad (19)$$

Подстановка (19) в (11) дает определяющее уравнение

$$f(s(t)) \left(1 + \frac{6}{\text{Ste}} - \frac{12\Gamma(t)}{s^2}\right) + \frac{s's}{\text{Ste}} = 0. \quad (20)$$

Данное уравнение может быть решено приближенно (для относительно малых времен) посредством разложения искомой функции  $s(t)$  в степенной. Положив  $s(t) = \alpha t^p$ , из (20) при  $t \rightarrow 0$  и  $\sqrt{1+s^2} \approx 1 + s^2/2$  получаем уравнение

$$48\alpha^3 + 4\alpha^4 - 96\alpha^2 \text{Ste} + 8\alpha^3 \text{Ste} = 0, \quad (21)$$

откуда находим

$$\alpha = \sqrt{(\text{Ste} + 6)^2 + 24\text{Ste}} - (\text{Ste} + 6). \quad (22)$$

В [18] получено точное решение для  $\alpha$  в виде уравнения

$$\sqrt{\pi\alpha} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\alpha}/2\right) \exp(\alpha/4) = 2\operatorname{Ste}. \quad (23)$$

При  $\operatorname{Ste} = 0.05, 0.2, 1$  и  $5$  из (23) находим, соответственно,  $\alpha = 0.09837, 0.3756, 1.5379$  и  $4.4917$ . Расчет по приближенной формуле (22) дает значения (и ошибки расчета)  $\alpha = 0.09837$  (0.002%),  $0.3757$  (0.03%),  $1.5440$  (0.39%) и  $4.5241$  (0.72%).

**Результаты вычислений и их обсуждение.** На рис. 1 представлена зависимость от времени относительного параметра  $f(t)$ , определяемого формулой

$$f(s(t)) = 2s(t) \left( \sqrt{s(t)^2 + 1} - s(t) \right). \quad (24)$$

Мы отмечаем, что параметр  $f(t)$  увеличивается медленнее в том случае, когда уменьшается число Стефана. Это предполагает, что нелокальные (наноразмерные) эффекты будут в данном случае (при меньших числах  $\operatorname{Ste}$ ) доминировать в теплопереносе в течение более длительного времени. Поэтому мы можем предположить, что при меньших числах Стефана отличие неклассической задачи от классической должно проявляться в большей степени.

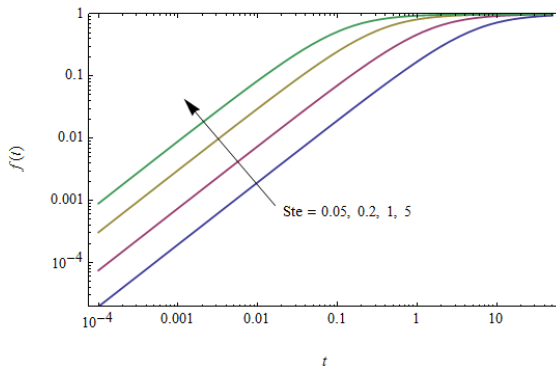


Рис. 1. Изменение со временем эффективной теплопроводности для различных значений числа Стефана  $\operatorname{Ste}$

На рис. 2 представлены графики для положения межфазной границы  $s(t)$  в зависимости от времени при разных числах Стефана  $Ste$ . Отмечаем существенное замедление процесса теплопередачи в неклассической задаче (5)–(8). Это связано с тем, что на ранних стадиях эффективная теплопроводность  $f(t)$  значительно меньше единицы. С другой стороны, при  $s = 2$  имеем  $f(s) = 2s(\sqrt{s^2 + 1} - s) \approx 0.95$ , т. е. при достаточно больших значениях  $s(t)$  неклассическая задача Стефана постепенно сводится к классическому решению Неймана (рис 2).

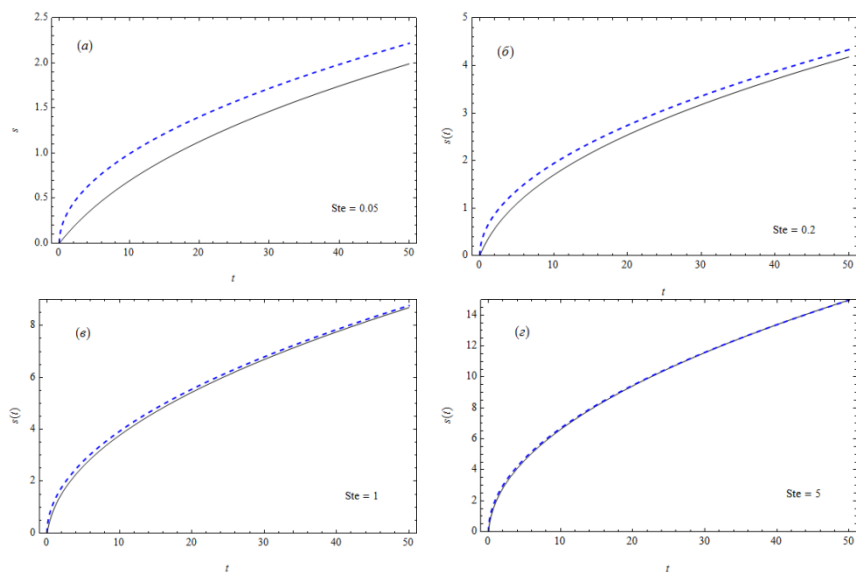


Рис. 2. Положение фронта затвердевания в зависимости от времени для классической задачи Стефана (пунктирная линия) и задачи Стефана с размернозависимой теплопроводностью (сплошная линия) при числах Стефана  $Ste = 0.05$  (а),  $0.2$  (б),  $1$  (в) и  $5$  (г)

Графики, описывающие распределение температуры в затвердевшей корке в зависимости от времени (рис. 3), подтверждают запаздывание теплопереноса в неклассической задаче при действии наноразмерного эффекта по сравнению с классической задачей при  $f(t)=1$ . Как можно заметить, с уменьшением числа Стефана процесс запаздывания теплопереноса проявляется в более сильной мере (рис. 3, а, б). Однако, как можно видеть, при достаточно больших числах Стефана ( $Ste = 1, 5$ ) температурные фронты в двух сравниваемых задачах Стефана (классическая и неклассическая) становятся весьма близкими (рис. 3, в, г) и почти сливаются при числах Стефана  $Ste \geq 5$ .

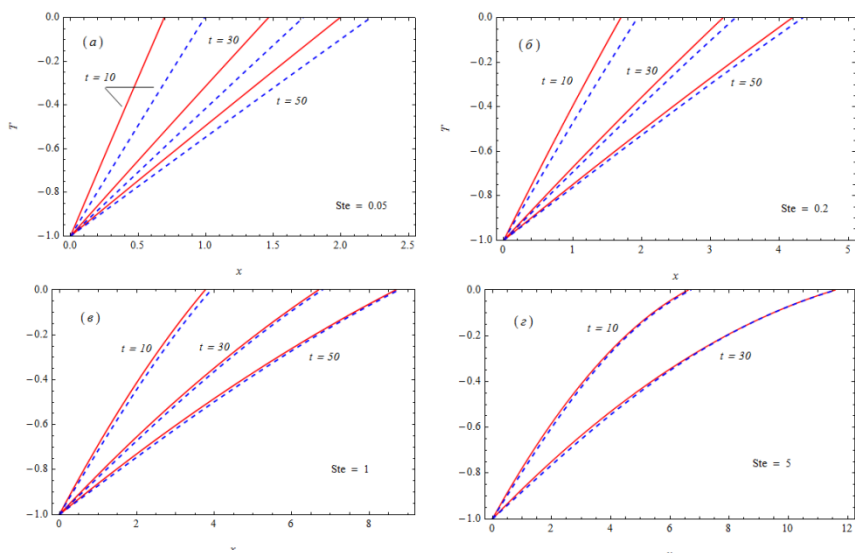


Рис. 3. Температурные профили в разные моменты времени для задачи Стефана с размерно-зависимым коэффициентом теплопроводности (сплошная линия) и классической задачи Стефана (пунктирная линия) при числах Стефана  $Ste = 0.05$  (а),  $0.2$  (б),  $1$  (в) и  $5$  (г)

Получено высокоточное приближенное решение задачи Стефана о затвердевании жидкой фазы с проявлением эффектов нелокальности, которые учтены благодаря введению в рассмотрение эффективного коэффициента теплопроводности, зависящего от размера и описываемого формулой

$$\lambda = \frac{2\lambda_0 L^2}{l^2} \left( \sqrt{1 + \frac{l^2}{L^2}} - 1 \right).$$

Показано, что для нахождения приближенного решения данной неклассической задачи Стефана при постоянной во времени температуре поверхности вполне достаточно ограничиться полиномом второй степени

$$T(x, t) = -\frac{s'}{\text{Ste} f(s)} x \left( 1 - \frac{x}{s} \right) - \left( 1 - \frac{x}{s} \right)^2$$

и при этом применить известный интегральный метод граничных характеристик. Численное исследование полученных полиномиальных решений показало запаздывание процесса теплопередачи в неклассической задаче с размерно-зависимой теплопроводностью по сравнению с классической задачей Неймана с постоянным коэффициентом теплопроводности. Отмечено, что с уменьшением числа Стефана рассогласование решений указанных двух задач возрастает. С другой стороны, при  $\text{Ste} \geq 5$  процессы теплопереноса в данных задачах становятся очень близкими, что отражается на практическом слиянии температурных профилей в решении Неймана и в решении задачи с учетом действия наноразмерного эффекта.

## Литература

1. Alexiades V. Mathematical Modelling of Melting and Freezing Processes / V. Alexiades, A. D. Solomon. – Washington, 1993. – 340 p.
2. Gupta S. C. The Classical Stefan Problem: Basic Concepts, Modelling and Analysis / S. C. Gupta. – Elsevier, Amsterdam, 2003. – 404 p.
3. Carslaw H. Conduction of Heat in Solids / H. Carslaw, J. Jaeger. – Oxford University Press, 1973. – 510 p.
4. Wu B. Single phase limit for melting nanoparticles / B. Wu, S. W. McCue, P. Tillman, J. M. Hill // Appl. Math. Modell., 2009. – Vol. 33, No 5. – P. 2349–2367.
5. Sunderland J. E. Phase change problems with temperaturedependent thermal conductivity / J. E. Sunderland, S. H. Cho // J. Heat Transfer, 1974. – Vol. 96, No 2. – P. 214–217.
6. Evans J. D. Asymptotic results for the Stefan problem with kinetic undercooling / J. D. Evans, J. R. King // Quart. J. Mech. Appl. Math., 2000. – Vol. 53, No 3. – P. 449–473.
7. Li D. Thermal conductivity of individual silicon nanowires / D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar // Appl. Phys. Lett., 2003. – Vol. 83, No 14. – P. 2934–2936.
8. Liu W. Phononboundary scattering in ultrathin single-crystal silicon layers / W. Liu, M. Asheghi // Appl. Phys. Lett., 2004. – Vol. 84, No 19. – P. 3819–3821.
9. Дмитриев А. С. Введение в нанотеплофизику. – М.: БИНОМ, 2015. – 790 с.
10. Дмитриев А. С. Тепловые процессы в наноструктурах. – М.: Изд. дом МЭИ, 2012. – 302 с.
11. Alvarez F. X. Memory and nonlocal effects in heat transport: From diffusive to ballistic regimes / F. X. Alvarez,



D. Jou // *Appl. Phys. Lett.*, 2007. – Vol. 90, No 8. – 083109. – doi:10.1063/1.2645110.

12. Jou D. A phenomenological scaling approach for heat transport in nano-systems / D. Jou, J. Casas-Vazquez, G. Lebon, M. Grmela // *Applied Mathematics Letters*, 2005. – Vol. 18, No 8. – P. 963–967.

13. Jou D. *Extended Irreversible Thermodynamics* / D. Jou, G. Lebon, J. Casas-Vazquez. – Netherlands, Springer, 2010. – 457 p.

14. Cattaneo C. A form of heat conduction equation which eliminates the paradox of instantaneous propagation / C. Cattaneo // *Compte Rendus*, 1958. – Vol. 247, No 4. – P. 431–433.

15. Wang M. General heat conduction equations based on the thermomass theory / M. Wang, B.-Y. Cao, Z.-Y. Guo // *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, 2010. – Vol. 1. – P. 1–8.

16. Dong Y. Generalized heat conduction laws based on thermomass theory and phonon hydrodynamics / Y. Dong, B.-Y. Cao, Z.-Y. Guo // *J. Appl. Phys.*, 2011. – Vol. 110, No 6. – <https://doi.org/10.1063/1.3634113>.

17. Guyer R. A. Solution of the Linearized Phonon Boltzmann Equation / R. A. Guyer, J. A. Krumhansl // *Phys. Rev.*, 1966. – Vol. 148, No 2. – P. 766–778.

18. Guyer R. A. Thermal Conductivity, Second Sound, and Phonon Hydrodynamic Phenomena in Nonmetallic Crystals / R. A. Guyer, J. A. Krumhansl // *Phys. Rev.*, 1966. – Vol. 148, No 2. – P. 778–788.

19. Font F. A one-phase Stefan problem with size-dependent thermal conductivity / F. Font // *Appl. Math. Model.*, 2018. – Vol. 63. – P. 172–178.

20. Kot V. A. Integral Method of Boundary Characteristics: The Dirichlet Condition. Principles / V. A. Kot // *Heat Trans. Res.*, 2016. – Vol. 47, No 10. – P. 927–944.

21. Кот В. А. Интегральный метод граничных характеристик в решении задачи Стефана: условие Дирихле / В. А. Кот // ИФЖ, 2016. – Т. 89, № 5. – С. 1301–1327.

## **ЗАДАЧА СТЕФАНА О ПЛАВЛЕНИИ ТЕЛ ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ НАНОРАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА**

**В. А. Кот**

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

Задача Стефана (задача с движущейся границей), описывающая процесс фазового перехода, является одной из интересных и важных задач с математической и практической точек зрения благодаря нелинейности и наличию движущейся межфазной границы. Движущаяся граница (фронт) является неотъемлемой частью решения, и поэтому ее необходимо рассчитывать из условия баланса энергии (условие Стефана). Существует множество процессов, описываемых задачей с подвижной границей: замерзание льда, плавление материала, перекристаллизация металлов, накопление тепловой энергии, процесс диффузии кислорода и многое другое. Математические модели классических задач с подвижной границей, их решения и практические приложения хорошо описаны [1–3].

Задачи со свободной (подвижной) границей в материалах с новыми теплофизическими свойствами привлекали многих исследователей [4–6] в прошлом веке, и их можно рассматривать как своеобразную модификацию классических задач Стефана. В работе [7] описана и решена задача с подвижной границей при теплопроводности, зависящей от времени и температуры. В работе [8] обсуждается задача с фазовым переходом с температурно-

зависимой теплопроводностью, при этом было представлено точное решение для частного случая. Задача Стефана с включением зависимости от температуры удельной теплоемкости и теплопроводности описана в работе [9]. В 2005 г. Джоу с соавторами [10] рассмотрели зависимость от размера физической системы теплопроводность твердого тела с привлечением теории расширенной необратимой термодинамики [11]. Основываясь на данном исследовании, в работах [12, 13] была представлена математическая модель для задачи с подвижной границей, в которой учитывается изменение теплопроводность как функции подвижной межфазной границы. Задача решена методом возмущения, а также на основе численного метода. В работе [14] рассмотрена та же задача при задании на поверхности периодического закона изменения температуры поверхности. Задача решена исключительно численным методом.

В настоящей работе рассматривается задача Стефана с переменной теплопроводностью, зависящей от положения границы раздела. Мы будем предполагать линейное либо периодическое граничное условие на поверхности тела, ранее рассматриваемое многими исследователями [15–17]. Следует отметить, что точное решение краевой задачи с подвижной свободной границей при линейном и периодическом граничном условии недоступно даже для простейших случаев. Поэтому мы применим при решении данной задачи хорошо зарекомендовавший себя интегральный метод граничных характеристик [18]. Как было показано, данный метод способен успешно конкурировать со многими численными вычислительными схемами. При этом отметим, что метод граничных характеристик, примененный для решения задачи Стефана с условиями Дирихле и Неймана, дает гораздо более точные решения задачи Стефана по сравнению с другими интегральными методами.

**Математическая модель.** Рассмотрим жидкость, имеющую равновесную температуру затвердевания  $T_f$ , занимающую пространство  $x \geq 0$ . Пусть температура поверхности ( $x = 0$ ) внезапно понижается до уровня  $T_c < T_f$ , в результате чего жидкость начинает затвердевать. В результате новая твердая фаза начинает расти, занимая собой пространство  $0 < x < s(t)$ , где  $s(t)$  представляет собой положение фронта затвердевания и одновременно размер твердой фазы. Температура твердой фазы  $T(x, t)$  описывается дифференциальным уравнением

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda(s(t)) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < s(t), \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность,  $c$  – удельная теплоемкость,  $\lambda(s(t))$  – коэффициент теплопроводности, зависящий от толщины слоя образовавшегося расплава  $L = s(t)$  согласно (1). Отсюда

$$\lambda(s(t)) = \frac{2\lambda_0 s(t)^2}{l^2} \left( \sqrt{1 + \frac{l^2}{s(t)^2}} - 1 \right). \quad (2)$$

Для граничных условий имеем

$$T(0, t) = T_c, \quad T(s(t), t) = T_f. \quad (3)$$

Для межфазной границы запишем также условие Стефана

$$\rho\Lambda \frac{ds}{dt} = \lambda(s(t)) \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=s(t)}, \quad (4)$$

где  $\Lambda$  – скрытая теплота плавления. В переменных

$$\bar{T} = -\frac{T - T_f}{T_c - T_f}, \quad x = \frac{x}{l}, \quad t = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{t}{l^2}, \quad s = \frac{s}{l}$$

задача принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = f(s) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < s(t), \quad (5)$$

$$T(0, t) = h(t), \quad T(s(t)) = 0, \quad (6)$$

$$-f(s) \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=s} = \frac{1}{\text{Ste}} \frac{ds}{dt}, \quad (7)$$

$$s(0) = 0, \quad (8)$$

где

$$f(s) = 2s(\sqrt{s^2 + 1} - s), \quad (9)$$

Ste – число Стефана. Безразмерная теплопроводность  $f(s)$  принимает значения от нуля ( $s = 0$ ) до единицы ( $s \rightarrow \infty$ ).

**Решение задачи методом граничных характеристик.**  
Перепишем дифференциальное уравнение (5):

$$\frac{\partial T}{\partial t} \frac{ds}{ds} = f(s) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \rightarrow \left( \frac{ds}{dt} \right) \frac{\partial T}{\partial s} = f(s) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (10)$$

Из условия Стефана (7) определим производную  $\dot{s}$ :

$$\frac{ds}{dt} = -\text{Ste} f(s) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=s}. \quad (11)$$

Подстановка (11) в (10) дает дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial T(x, s)}{\partial s} = \left( -\frac{1}{\text{Ste} T'(x, s)|_{x=s}} \right) \frac{\partial^2 T(x, s)}{\partial x^2}. \quad (12)$$

Проинтегрируем уравнение (12) по области  $\Omega_x = [0, s]$ . С учетом (7) и (8) получаем новое интегральное соотношение

$$\text{Ste} \frac{d}{ds} \int_0^s T(x, s) = \frac{T_x(x, s)|_{x=0}}{T_x(x, s)|_{x=s}} - 1. \quad (13)$$

Получим еще одно интегральное соотношение, применив для ДУ (12) интегральный оператор [18]

$$L_2 = \int_{s(t)}^0 dx \int_{s(t)}^x (\cdot) dx. \quad (14)$$

Проведя интегрирование по частям, получаем

$$\text{Ste} \frac{d}{ds} \int_0^s T(x, s) x dx + s = -\frac{h(t)}{T_x(x, s)|_{x=s}}. \quad (15)$$

Решение задачи будем искать в виде полинома

$$T(x, t) = \left(1 - \frac{x}{s}\right) \left(h(t) + a \frac{x}{s} + b \frac{x^2}{s^2}\right). \quad (16)$$

Подстановка (16) в (15) приводит к уравнению

$$\frac{\text{Ste}}{30} (5a + 3b + 10h(t)) = -\frac{a+b}{a+b+h(t)}. \quad (17)$$

Для нахождения коэффициентов  $a$  и  $b$  воспользуемся граничным условием Стефана (7) и новым дополнительным граничным соотношением, вытекающим из условия выполнения дифференциального уравнения (5) в точке  $x = 0$ :

$$f(s) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = h'(t). \quad (18)$$

Отсюда для (16) получаем систему уравнений

$$s s' = \text{Ste}(a + b + h(t)) f(s), \quad 2(b - a) f(s) = h'(t) s^2, \quad (19)$$

из которой находим коэффициенты

$$a = \frac{1}{2f(s)} \left( \frac{s s'}{2\text{Ste}} - \frac{s^2}{4} h'(t) \right) - \frac{h(t)}{2}, \quad (20)$$

$$b = \frac{1}{2f(s)} \left( \frac{s s'}{2\text{Ste}} + \frac{s^2}{4} h'(t) \right) - \frac{h(t)}{2}.$$



Подстановка (20) в (17) дает определяющее уравнение

$$\text{Ste} \left( \frac{f(s)}{s s'} - \frac{1}{5} \right) h(t) + s \frac{\text{Ste} s h'(t) - 8 s'}{60 f(s)} = 1. \quad (21)$$

При  $h(t) = 1$  из (21) получаем уравнение

$$\frac{2\text{Ste}(\sqrt{s^2+1}-s)}{s'} - \frac{s'}{15(\sqrt{s^2+1}-s)} = 1 + \frac{\text{Ste}}{5}. \quad (22)$$

Положив для  $t \rightarrow 0$   $s(t) = \alpha t$ , что соответствует точному решению [12], из (22) при  $\sqrt{s^2+1} \approx 1 + s^2/2$  имеем уравнение

$$\alpha^2 + 3(5 + \text{Ste})\alpha - 30\text{Ste} = 0, \quad (23)$$

из которого находим

$$\alpha = \frac{3}{2} \left( \sqrt{(\text{Ste} + 5)^2 + \frac{40}{3}\text{Ste}} - (\text{Ste} + 5) \right). \quad (24)$$

В [13] получено точное решение для параметра  $\alpha$  :

$$\sqrt{\pi\alpha} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}/2) \exp(\alpha/4) = 2\text{Ste}. \quad (25)$$

При  $\text{Ste} = 0.05, 0.2$  и  $1$  из (23) находим, соответственно,  $\alpha = 0.09837, 0.3756$  и  $1.5379$ . Расчет по приближенной формуле (24) дает значения (с ошибками расчета)  $\alpha = 0.09837$  ( $\sim 0\%$ ),  $0.3756$  ( $\sim 0\%$ ) и  $1.5357$  ( $0.14\%$ ).

При  $\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = k t$  и  $\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = k t^2$ , положив при  $t \rightarrow 0$   $s(t) = \alpha t^p$ , из (22) находим, соответственно,  $\alpha = k Ste$  и  $\alpha = 2/3 k Ste$ , что в пределе ( $t \rightarrow 0$ ) дает  $s(t) = (k Ste)t^2$  и  $s(t) = 2/3(k Ste)t^3$ .

**Результаты расчетов и их обсуждение.** Исследуем решение задачи при изменении во времени температуры поверхности по линейному и периодическому (гармоническому закону) законам:

$$1) \quad h(t) = 1 - \frac{t}{k}, \quad 2) \quad h(t) = 1 + \varepsilon \sin(\omega t). \quad (26)$$

Здесь  $\varepsilon$  и  $\omega$  – амплитуда и частота соответственно.

1) При линейном временном изменении температуры поверхности  $h(t) = 1 - t/k$  (рис. 1, а) из (21) получаем следующее определяющее дифференциальное уравнение:

$$\left(1 - \frac{t}{k}\right) \left(\frac{f(s)}{s s'} - \frac{1}{5}\right) = 1 + \frac{s}{60 k f(s)} \left(s + \frac{8k}{Ste} s'\right). \quad (27)$$

Расчет функции  $f(t)$ , характеризующей собой относительную теплопроводность, показал, что на начальных стадиях процесса плавления данный параметр возрастает достаточно быстро, однако затем с течением времени изменение параметра  $f(t)$  начинает происходить весьма медленно. Эта закономерность отвечает процессу стабилизации режима плавления с течением времени и постепенному переходу от режима с  $f(s) = 2s(\sqrt{s^2 + 1} - s)$  к классическому режиму с постоянной теплопроводностью

$f(s)=1$ . Рассчитанные на основе (27) и (9) графики изменения во времени коэффициента теплопроводности  $f(t)$  для разных значений  $k=2, 4, 6, 8$  и  $10$  при  $Ste = 0.5$  представлены на рис. 1, а. Обращает внимание быстрое возрастание  $f(t)$  в диапазоне  $0 < t < 2$  с дальнейшей стабилизацией.

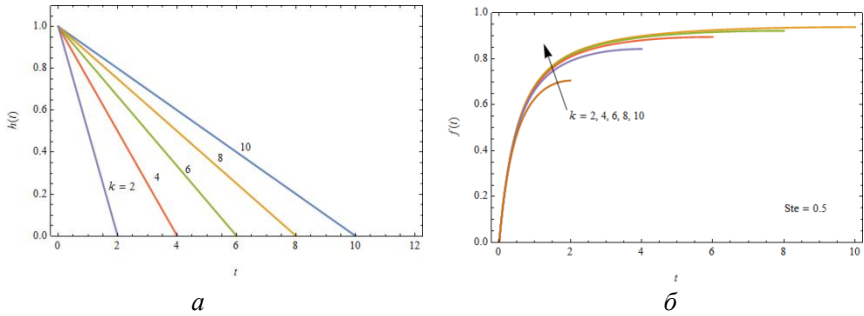


Рис. 1. Изменения температуры поверхности согласно линейному закону  $h(t) = 1 - t/k$  (а) и изменение со временем эффективной теплопроводности  $f(t)$  при  $h(t) = 1 - t/k$  и  $Ste = 0.5$  при разных  $k$  (б)

Графики положения межфазной границы  $s(t)$ , рассчитанные на основе численного решения уравнения (27) при задании значений числа Стефана  $Ste=0.2$  и  $0.5$ , приведены на рис. 2. Данные графики характеризуют собой существенное отставание процесса плавления, когда мы учитываем посредством введения в рассмотрение формулы для удельной теплопроводности (2) наноразмерный эффект. Мы можем отметить, что данное отставание процесса плавления (в случае введения в задачу Стефана размерно-чувствительной теплопроводности) по сравнению с классическим случаем стефановской задачи с постоянной теплопроводностью  $f(s)=1$  выражено в более сильной мере

именно при меньших числах Стефана. Также обращает внимание тот факт, что к концу процесса плавления (момент времени  $t_1 = k$ ) с достижением температуры  $T(0, t_1) = 0$  отличие между фронтами  $s(t)$  и  $s^*(t)$  в виде  $|s(t_1) - s^*(t_1)|$ , которые отвечают случаям  $f(s) = 2s(\sqrt{s^2 + 1} - s)$  и  $f(s) = 1$ , достигает примерно одинаковой величины, причем независимо от значения коэффициента  $k$ .

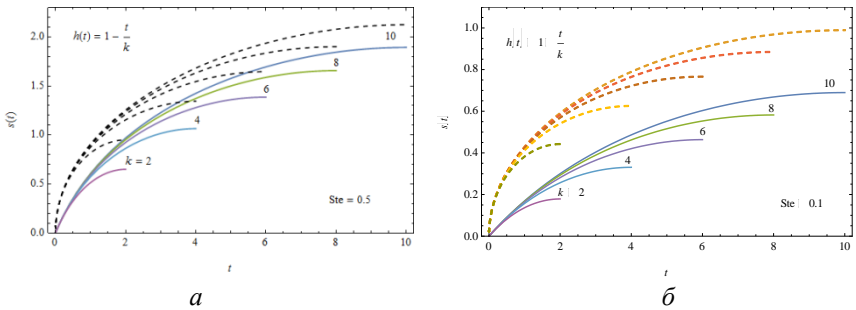


Рис. 2. Положение фронта  $s(t)$  при  $h(t) = 1 - t/k$  для классической задачи Стефана (пунктирная линия) и неклассической задачи с учетом наноразмерного эффекта (сплошная линия) при разных коэффициентах  $k$  и числах Стефана  $Ste = 0.5$  (а),  $0.1$  (б)

2) При изменении температуры поверхности по периодическому закону  $h(t) = 1 + \varepsilon \sin(\omega t)$  зададим  $Ste = 0.1$  и  $0.5$  с параметрами  $\varepsilon = 0.5$  и  $\omega = \pi/2$ . Отсюда определяющее уравнение (21) принимает вид

$$\left(1 + \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} t\right)\right) \left(\frac{\sqrt{s^2 + 1} - s}{s'} - \frac{1}{10}\right) + \frac{\pi \cos\left(\frac{\pi}{2} t\right) s - 64s'}{960(\sqrt{s^2 + 1} - s)} = 1. \quad (28)$$

Результаты численного решения уравнения (28) представлены на рис. 3, *а*. Для сравнения приведен также график для межфазной границы  $s^*(t)$ , отвечающей классической задаче Стефана с  $f(s)=1$  [1–3]. Как и при линейном законе  $f(t)=1-t/k$ , здесь также имеет место эффект запаздывания процесса плавления (в данном случае подразумевается формирование и перемещение межфазной границы  $s(t)$ ) по сравнению с плавлением, описываемым классической задачей Стефана. С уменьшением числа Стефана эффект запаздывания становится более сильным.

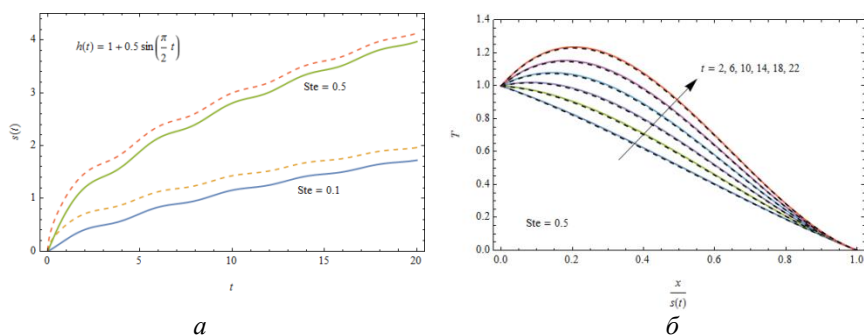


Рис. 3. Положение фронта  $s(t)$  при периодическом изменении температуры поверхности для классической задачи Стефана (пунктирная линия) и неклассической задачи с учетом наноразмерного эффекта (сплошная линия) при  $Ste = 0.1$  и  $0.5$  (*а*) и температурные профили в зависимости от времени (*б*)

На рис. 3, *б* представлены температурные профили задачи Стефана при периодическом законе изменения температуры поверхности в различные моменты времени для двух случаев, т. е. задачи Стефана с постоянной теплопроводностью ( $f(t)=1$ ) и задачи Стефана с

теплопроводностью, зависящей от размера расплавленной зоны ( $f(t) = f(s(t))$ ). Из рис. 3, а видно, что переменная теплопроводность  $f(s(t))$  практически не оказывает сколь-нибудь существенного влияния на температурный профиль задачи (в пересчете на безразмерную относительную координату  $x/s(t)$ ) по сравнению с классической задачей с постоянной теплопроводностью  $f(t) = 1$ .

**Заключение.** В настоящей работе успешно применен приближенный интегральный метод граничных характеристик, описанный в работе [18], для получения аналитического решения задачи Стефана о плавлении материала с теплопроводностью, зависящей от размера (толщины) образовавшегося тонкослойного расплава.

### Литература

1. Alexiades V. Mathematical Modelling of Melting and Freezing Processes / V. Alexiades, A. D. Solomon. – Washington, 1993. – 340 p.
2. Gupta S. C. The Classical Stefan Problem: Basic Concepts, Modelling and Analysis / S. C. Gupta. – Elsevier, Amsterdam, 2003. – 404 p.
3. Hill J. M. One-Dimensional Stefan Problems: An Introduction / J. M. Hill. – Longman Sc & Tech, 1987. – 204 p.
4. Briozzo A. C. Existence of an exact solution for a one-phase Stefan problem with nonlinear thermal coefficients from Tirskiis method / A. C. Briozzo, M. F. Natale, D. A. Tarzia // Nonlinear Anal., 2007. – Vol. 67, No 7. – P. 1989–1998.
5. Broadbridge P. The Stefan solidification problem with nonmonotonic nonlinear heat diffusivity / P. Broadbridge,

B. Pincombe // *Math. Comput. Model.*, 1996. – Vol. 23, – P. 87–98.

6. Briozzo A. C. One-phase Stefan problem with temperature-dependent thermal conductivity and a boundary condition of Robin type / A. C. Briozzo, M. F. Natale // *J. Appl. Anal.*, 2015. – Vol. 21, No 2. – P. 89–97.

7. Kumar A. A Stefan problem with temperature and time dependent thermal conductivity / A. Kumar, A. K. Singh, Rajeev // *J. King Saud Univ. Sci.*, 2020. – Vol. 32. – P. 97–101.

8. Ceretani A. N. An exact solution to a Stefan problem with variable thermal conductivity and a Robin boundary condition / A. N. Ceretani, N. N. Salva, D. A. Tarzia // *Nonlinear Anal.*, 2018. – Vol. 40. – P. 243–259.

9. Kumar A. A moving boundary problem with variable specific heat and thermal conductivity / A. Kumar, A. K. Singh, Rajeev // *J. King Saud Univ. Sci.*, 2020. – Vol. 32. – P. 384–389.

10. Sellitto A. A phenomenological study of pore-size dependent thermal conductivity of porous silicon / A. Sellitto, D. Jou, V. Cimmelli // *Acta Appl. Math.*, 2012. – Vol. 122, No. 1. – P. 435–445.

11. Abourabia A. M. The unsteady Boltzmann kinetic equation and non-equilibrium thermodynamics of an electron gas for the Rayleigh flow problem / A. M. Abourabia, T. Z. Abdel Wahid // *Can. J. Phys.*, 2010. – Vol. 88, No 7. – P. 501–511.

12. Font F. A one-phase Stefan problem with size-dependent thermal conductivity / F. Font // *Appl. Math. Model.*, 2018. – Vol. 63. – P. 172–178.

13. Calvo-Schwarzwalder M. Non-local effects and size-dependent properties in Stefan problems with Newton cooling / M. Calvo-Schwarzwalder // *Appl. Math. Model.*, 2019. – Vol. 76. – P. 513–525.

14. Kumar A. A Stefan problem with moving phase change material, variable thermal conductivity and periodic boundary

condition / A. Kumar, Rajeev // *Appl. Math. Comput.*, 2020. – Vol. 386. – 125490.

15. Rizwan-uddin. One-dimensional phase change with periodic boundary conditions / Rizwan-uddin // *Numer. Heat Transf., Part A*, 1999. – Vol. 35, No 4. – P. 361–372.

16. Savovi'c S. Finite difference solution of one-dimensional Stefan problem with periodic boundary conditions / S. Savovi'c, J. Caldwell // *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2003. – Vol. 46, No 15. – P. 2911–2916.

17. Ahmed S. G. A new algorithm for moving boundary problems subject to periodic boundary conditions / S. G. Ahmed // *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow*, 2006. – Vol. 16, No 1. – P. 18–27.

18. Кот В. А. Интегральный метод граничных характеристик в решении задачи Стефана: условие Дирихле / В. А. Кот // *ИФЖ*, 2016. – Т. 89, № 5. – С. 1301–1327.



## КОМПОЗИТЫ ПОЛИПАРАКСИЛИЛЕН–ОЛОВО: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

**Е. П. Криничная<sup>1</sup>, И. В. Клименко<sup>1</sup>, Б. М. Румянцев<sup>1</sup>,  
Б. А. Логинов<sup>2</sup>, Т. С. Журавлева<sup>1</sup>, С. А. Завьялов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля  
РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>НИУ МИЭТ, АО «Завод Протон», г. Зеленоград, Россия

<sup>3</sup>НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия  
elkrina@mail.ru

Одним из перспективных направлений современной химической технологии является создание наноструктурированных композиционных полимерных покрытий, функциональные свойства которых определяются химической природой, концентрацией, дисперсностью наночастиц наполнителя в объеме полимерной матрицы, структурой поверхности, толщиной осажденной пленки и материалом подложки [1–3].

В настоящей работе сообщаются результаты исследований влияния концентрации олова ( $C_{Sn} = 4\div 12$  об. % и 100 об. %) на структурные, оптические и электрические свойства пленочных нанокпозиционных материалов поли-*n*-ксилилен – олово (ППК–Sn) с целью определения закономерностей и корреляции в изменениях характеристик.

Наноструктурированные пленки ППК–Sn (толщиной ~0.2 и 0.5 мкм) получены методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП) – соконденсацией паров мономера *n*-ксилилена (пиролиз парациклофана при температуре

600 °С) и паров Sn (термическое испарение) на охлаждаемые подложки из монокристаллического кремния, полированного кварца и ситалла (77 К) в вакуумном реакторе ( $10^{-6}$  Торр) [4, 5]. При разогреве соконденсата до комнатной температуры происходит полимеризация *n*-ксиллена и агрегация молекул Sn. В результате формируются сплошные качественные( ) покрытия нанокomпозиционных пленок ППК–Sn с различной объемной долей олова в поли–*n*-ксилленовой матрице. В результате сильного взаимодействия поли–*n*-ксилленовой матрицы и наночастиц Sn ( $C_{Sn} = 4 \div 12$  об. %) на поверхности пленок наблюдается последовательность структурно-фазовых превращений (рис. 1).

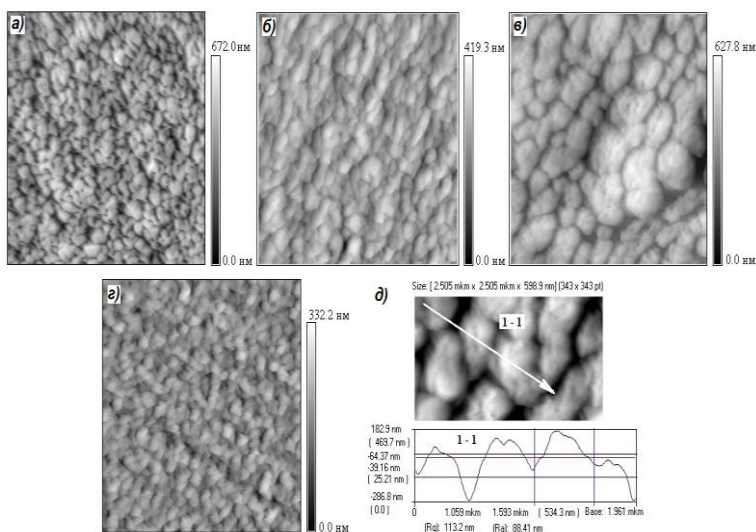


Рис. 1. Микрофотографии (СММ–2000, Россия) композитных пленок ППК–Sn: а) ППК – 5 об. % Sn, б) 8 об. % Sn, в) 9 об. % Sn и г) 12 об. % Sn, д) профиль сечения поверхности ППК – 9 об. % Sn. Область сканирования: а), б), в) и г) –  $5 \times 5$  мкм; д)  $2.5 \times 2.5$  мкм. Материал подложки – Si

Происходит формирование более плотных упорядоченных элементов структурной организации приповерхностного активного слоя полимерной матрицы в виде выступающих фракталоподобных образований, состоящих из наноглобул и их кластеров с характерными латеральными размерами  $70 \div 550$  нм и высотой до  $\sim 500$  нм.

Согласно спектральным исследованиям (рис. 2), олово при  $C_{Sn} \leq 9$  об. % в композите находится в окисленном состоянии  $SnO_2$ , а при  $C_{Sn} = 12$  об. % – в металлическом.

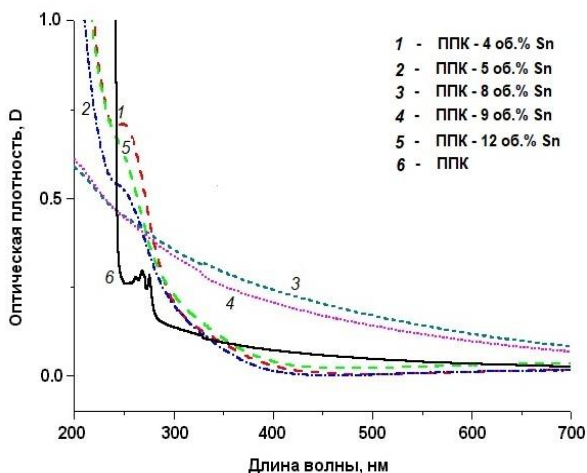


Рис. 2. Спектры оптического поглощения нанокompозитных пленок ППК-Sn при разных концентрациях наполнителя Sn

С увеличением  $C_{Sn}$  от 4 до 12 об. %. наблюдается возрастание проводимости нанокompозитов более чем на 7 десятичных порядков с резким изменением в области  $C_{Sn} \sim 9 \div 12$  об. % (рис. 3).

Подробно оптические и электрические свойства пленочных нанокомпозитов ППК-Sn изучены нами в работе [6].

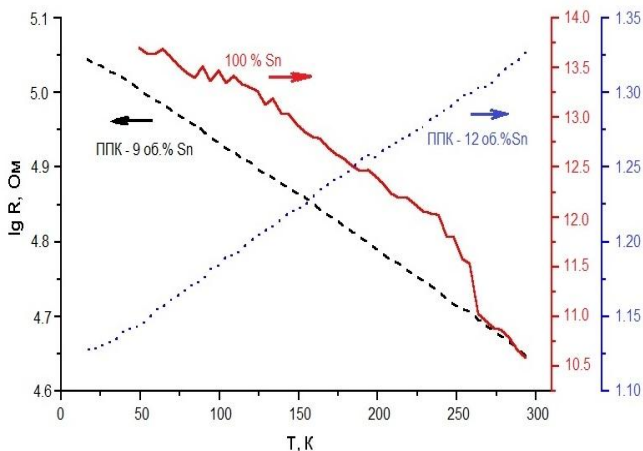


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления  $R$  нанокомпозитных пленок ППК-Sn при разных концентрациях наполнителя Sn

Для количественной оценки степени шероховатости (развитости) поверхности с помощью программного обеспечения Scan Master Morphology по каждому изображению были рассчитаны значения величин фрактальной размерности ( $D_f$ ) и среднеквадратичной шероховатости ( $R_q$ ). Экспериментальные данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что  $C_{Sn} = 9$  об. % является критической для модификации поверхности поли- $n$ -ксилиленовых пленок наночастицами олова. Наименьшими значениями среднеквадратичной шероховатости ( $R_q = 45.96$  нм) и фрактальной размерности ( $D_f = 2.031031 \pm 0.002026$ ) обладает поверхность пленок ППК – 12 об. % Sn.

Количественные значения фрактальной размерности, средне-квадратичной шероховатости и проводимости нанокомпозитных пленок ППК–Sn с разной концентрацией Sn

Наименование образца, ППК- Sn	$D_f^*$	$R_q^*$ (нм)	$\sigma$ ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ )
4 об. %	2.053823±0.003391	53.33	$3.5 \times 10^{-8}$
5 об. %	2.082682±0.004365	103.4	$1.3 \times 10^{-8}$
8 об. %	2.042551±0.002606	51.65	–
9 об. %	2.076879±0.004110	137.5	$4.4 \times 10^{-4}$
12 об. %	2.031031±0.002026	39.58	0.9
100 об. %	–	–	$1.7 \times 10^{-8}$

\*) Значения величин  $D_f$  и  $R_q$  рассчитаны по площади для области сканирования  $2.5 \times 2.5$  мкм

Анализ полученных экспериментальных данных исследования свойств полимерных композитов ППК–Sn с разным содержанием наполнителя показал, что:

1) особенности формирования и роста тонкопленочных нанокомпозитов ППК–Sn свидетельствуют о влиянии наночастиц Sn на кинетику полимеризации и частичной кристаллизации поли-*n*-ксилиленовой матрицы;

2) наиболее значительные изменения свойств и структуры поверхности нанокомпозитных пленок ППК–Sn наблюдаются при концентрации  $C_{Sn} = 9$  об. %, которая, по-видимому, является порогом перколяции;

3) изменения спектров поглощения нанокомпозитов при варьировании содержания наполнителя от 4 до

12 об. % Sn коррелируют с изменениями электрических свойств, а появление металлоподобной проводимости при  $C_{Sn} = 12$  об. % сопровождается качественным изменением морфологии поверхности пленок (уменьшение размеров элементов структурной организации матрицы).

Установленные закономерности влияния наночастиц олова позволят контролировать процесс формирования и роста пленки ППК–Sn, прогнозировать ее морфологию, нанокристаллическую структуру, оптические и электрические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ им. Н. М. Эмануэля РАН (№01201253304).

### Литература

1. Трахтенберг Л. И., Герасимов Г. Н., Григорьев Е. И. Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства. // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. № 2. – С. 264–276.

2. Гусев А. В., Маилян К. А., Пибалк А. В., Рыжиков И. А., Чвалун С. Н. Перспективы применения наноструктурированных полимерных и нанокомпозитных пленок на основе поли-*n*-ксилилена для микро-, опто- и наноэлектроники // Радиотехника и электроника. – 2009. – Т. 54. №7. – С. 875–886.

3. Zavyalov S. A., Pivkina A. N., Schoonman J. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 147. № 3–4. – P. 415–419.

4. Григорьев Е. И., Завьялов С. А., Чвалун С. Н. ГПП синтез поли-*n*-ксилилен – металл (полупроводник) нано-

композиционных материалов для химических сенсоров // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т.1. № 1–2. – С. 58–70.

5. Озерин С. А., Завьялов С. А., Чвалун С. Н. Синтез, структура и свойства металлополимерных нанокомпозитов на основе серебра и поли-*n*-ксилилена. // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 43. № 11. – С. 1993–2000.

6. Завьялов С. А., Криничная Е. П., Клименко И. В., Журавлева Т. С. Влияние содержания наполнителя на морфологию и свойства пленок нанокомпозитов ППК-Sn. // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т.13. № 3–4. – С. 16–20.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО–МЕДЬ–УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

**И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа, Л. К. Кушнер**

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

*В работе представлены результаты исследования влияния частиц ультрадисперсного алмаза и параметров импульсного тока на кинетику электроосаждения сплавов на основе олова при формировании бессвинцовых паяемых покрытий. Установлено влияние УДА на катодную поляризацию, предельный ток, ток обмена, коэффициент переноса и параметры зародышеобразования.*

Для паяемых материалов критична проблема окисления олова, сохранения смачивания покрытий припоем длительное время. На качество образующегося паяного шва влияет состав сплава, т. е. непосредственно олово и образующиеся интерметаллические соединения, обладающие хрупкостью, и топология образующихся осадков. Управлять структурой поверхности покрытий и, как следствие, функциональными свойствами возможно, изменяя технологические условия электроосаждения [1]. Перспективным представляется для повышения прочности паяных соединений, улучшения электрических свойств модифицировать электролиты для сплавообразования углеродными наночастицами (ультрадисперсный алмаз, фуллерен, фуллеренол, нанотрубки).



Установлено влияние импульсного тока на кинетику электроосаждения сплавов олово–медь и олово–медь–УДА.

При электроосаждении покрытий использован сульфатно-тиомочевинный электролит. Для формирования трехкомпонентного сплава магнитной мешалкой формировалась электролит-суспензия содержащая синтетический ультрадисперсный алмаз марки УДА-ВК. Кинетические закономерности процесса изучены методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» при линейной скорости развертки потенциала 5 мВ/с.

Потенциал рабочего электрода измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитан относительно стандартной водородной шкалы.

По поляризационным кривым, снятым в потенциодинамическом режиме, найден предельный ток. Значения тока обмена  $j_0$  и коэффициента переноса  $\alpha$  рассчитаны с использованием графического представления уравнений Тафеля. Рассчитан катодный выход по току (ВТ). Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 и 2.

Максимальное значение катодного выхода по току на импульсно-реверсированном токе наблюдается при частоте 90,9 Гц для двухкомпонентного и трехкомпонентного сплавов соответственно 76% и 74,2%. Снижение частоты приводит к увеличению выхода осадков по току.

Поляризационные кривые, полученные при различных режимах электролиза, представлены на рис. 2. Стационарный потенциал поверхности образца независимо от условий электролиза составлял  $0,400 \pm 0,005$  В.

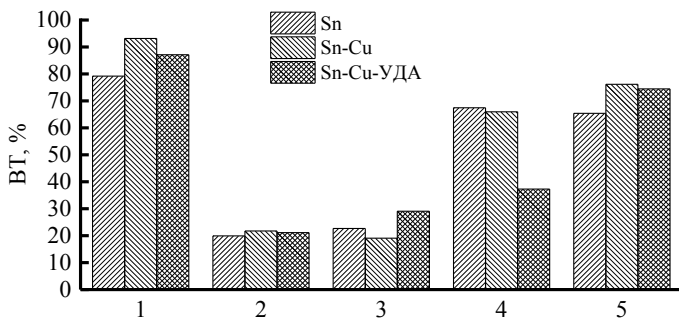


Рис. 1. Влияние режима электроосаждения на катодный выход по току: 1 – постоянный ток (ПТ), 2 – импульсный (ИТ),  $\tau_{\text{импульса}} : \tau_{\text{паузы}} = 30:70$  мс, 3 – ИТ  $\tau_{\text{импульса}} : \tau_{\text{паузы}} = 00:700$  мс, 4 – импульсно-реверсированный (РТ),  $\tau_{\text{прямого импульса}} : \tau_{\text{обратного импульса}} = 10:1$  мс, 5 – РТ,  $\tau_{\text{прямого импульса}} : \tau_{\text{обратного импульса}} = 100:10$  мс

Процесс электроосаждения сплава подчиняется законам смешанной кинетики. В составе электролитов присутствуют поверхностно-активные вещества, которые образуют пассивирующую пленку на поверхности катода. Для вольт-амперных характеристик характерно образование «плато», когда происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Значения предельного тока при формировании сплава выше, чем для чистого олова, и равны  $3,2 \cdot 10^{-2}$  и  $2,8 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> соответственно. Введение частиц УДА-ВК повышает величину предельного тока до  $5 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>.

Колебания потенциала катода при импульсном электролизе в более отрицательную и более положительную сторону позволяют управлять входом величины  $E(t)$  в область значений потенциала нулевого заряда. Это дает возможность управлять адсорбцией/десорбцией ПАВ, а также катодной поляризацией и количеством олова и

меди в покрытии. Импульсный электролиз не изменяет механизм разряда ионов олова и меди в исследуемом электролите.

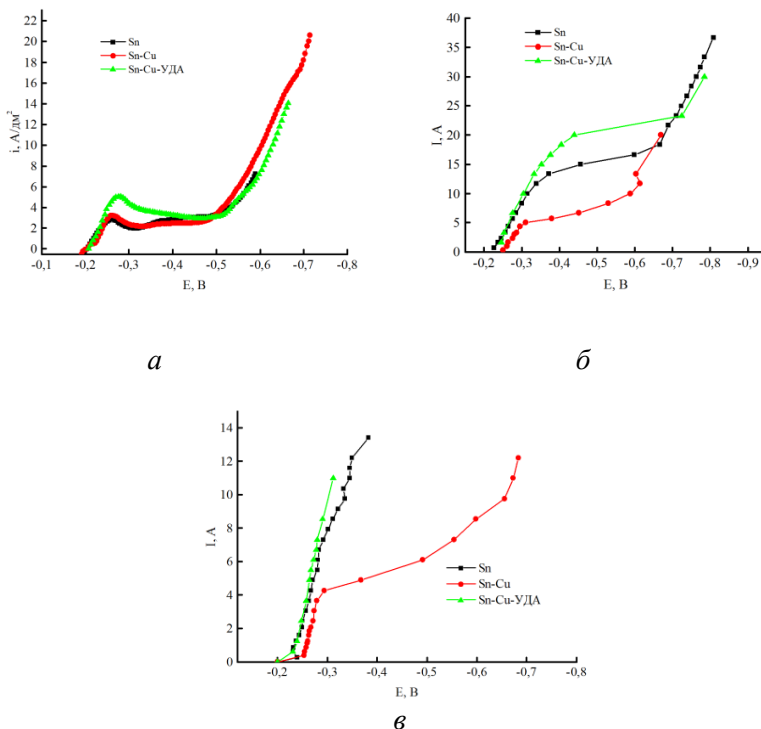


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные при различных условиях осаждения: *а* – постоянный ток, *б* – импульсный ток, *в* – реверсированный ток

Лимитирующей стадией в катодном процессе при импульсном электролизе, как и в случае с постоянным током, является скорость электрохимической реакции. Однако абсолютное значение скоростей электродных

реакций при импульсном электролизе выше, чем при стационарном режиме. Значение тока обмена увеличивается как для оловянных покрытий, так и для сплава олово–медь. Введение частиц УДА-ВК активизирует электродные процессы и влияет на симметричность катодных и анодных процессов. Ток обмена возрастает с увеличением частоты поляризирующего тока от 10 до 100 Гц при униполярном импульсном токе, но уменьшается при реверсированном.

Таблица 1

Кинетические характеристики процесса электроосаждения

Форма тока	Ток обмена, $j_0$ , А/см <sup>2</sup>			Коэффициент переноса, $\alpha$		
	Sn	Sn-Cu	Sn-Cu-УДА	Sn	Sn-Cu	Sn-Cu-УДА
ПТ	0,086	0,016	25,35	0,300	0,630	0,424
ИТ	0,264	0,231	12,33	0,320	0,371	0,431
РТ	0,182	0,679	15,8	0,488	0,430	0,648

Методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» сняты хронопотенциограммы, анализ которых позволил выделить данные для последующих вычислений энергии зародышеобразования  $E_3$ , межфазной поверхностной энергии  $\sigma$ , скорости образования  $N$  и радиуса зародышей  $R_3$  для исследуемых электролитов. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий электролиза на параметры зародышеобразования покрытий на основе олова

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	олово – медь		олово – медь – ультрадисперсный алмаз	
	$R_z$ , нм	$N$ , м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	$R_z$ , нм	$N$ , м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>
0,5	0,662	0,59	0,550	$1,87 \cdot 10^{16}$
1,0	0,620	143,12	0,536	$7,09 \cdot 10^{16}$
2,0	0,509	$2,53 \cdot 10^8$	0,516	$4,61 \cdot 10^{17}$
3,0	0,277	$3,23 \cdot 10^{21}$	0,499	$2,17 \cdot 10^{18}$
4,0	0,273	$5,56 \cdot 10^{21}$	0,481	$1,11 \cdot 10^{19}$
6,0	0,268	$1,14 \cdot 10^{21}$	0,448	$2,42 \cdot 10^{20}$
$E_z$ , В	4,354		3,368	
$\bar{\sigma}$ , Н/м	0,864		0,728	

Установлено, что частицы ультрадисперсного алмаза активируют поверхность и становятся центрами зародышеобразования, что приводит к снижению энергии нуклеации, изменению скорости образования зародышей и их размера.

### Литература

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

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛО-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПЕСТИЦИДА КАРБЕНДАЗИМА МЕТОДОМ ГКР**

**О. С. Кулакович**

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

*Разработаны метало-диэлектрические структуры, процедура пробоподготовки и экспериментальные параметры для детекции пестицида карбендазима методом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), а также подобраны экспериментальные параметры для минимизации побочных процессов фотодеструкции карбендазима и уменьшения фонового сигнала от серебряной подложки. Установлено, что положение колебательных полос в ГКР-спектре карбендазима зависит от природы применяемого растворителя вследствие различной ориентации карбендазима относительно поверхности пленки наночастиц серебра. Адсорбция из раствора в хлороформе предпочтительнее для ГКР-анализа карбендазима, чем из водного раствора, поскольку случайная адсорбция молекул пестицида на поверхности серебра обеспечивает более надежную идентификацию, что проявляется в большем количестве колебательных полос в спектре ГКР, более высоким соотношением «сигнал-шум», и замедлением процессов фотодеструкции карбендазима.*

Карбендазим является широко применяемым в настоящее время фунгицидом для борьбы с грибковыми заболеваниями растений, который может негативно влиять на репродуктивную систему животных и человека [1]. Анализ содержания пестицидов обычно выполняют с помощью дорогостоящих и трудоемких инструментальных методов, наиболее распространенный из них – газовая

хроматография с масс-спектрометрической детекцией [2]. Помимо высокой стоимости данный метод предполагает значительные требования к предварительной очистке реактивов и к обработке пробы. В этой связи, метод гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света представляет интерес с точки зрения высокой чувствительности (вплоть до одиночных молекул) [3] и невысокой стоимости анализа.

**Эксперимент.** Гидрозоль серебра был синтезирован восстановлением нитрата серебра цитратом натрия. Стеклоподложки предварительно покрывали положительно заряженным полиэлектролитом и затем осаждали наночастицы серебра в течение 24 ч [4]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) и ГКР регистрировались в спектральном диапазоне 100–1700  $\text{см}^{-1}$  с использованием спектрометра NanoFlex (Solar LS, Беларусь), оснащенного аргоновым лазером, излучающим на длине волны 488 нм (максимальная мощность на образце – 0.02 мВт), оптическим микроскопом и дифракционной решеткой 1200 шт/мм. Измерения спектров проводилось в режиме кинетик с накоплением сигнала 5 с по 10 сканов.

**Результаты.** При анализе спектров КР, полученных с поверхности подложек в отсутствие аналита, было обнаружено, что происходит возбуждение колебаний цитрат-ионов и полиэлектролитов, которые использовались для синтеза наночастиц серебра и их последующего электростатического осаждения. Обработка в течение 4 мин подложки аргоновым лазером мощностью 30 мВт и последующее промывание водно-спиртовым раствором способствовали исчезновению мешающих колебательных полос подложки в области 200–1000  $\text{см}^{-1}$  [4]. Именно на область до 1000  $\text{см}^{-1}$ , часто называемую областью «отпечатков пальцев», приходится большинство

деформационных колебаний, позволяющих проводить однозначный молекулярный анализ и различать даже структурно близкие гомологи и изомеры.

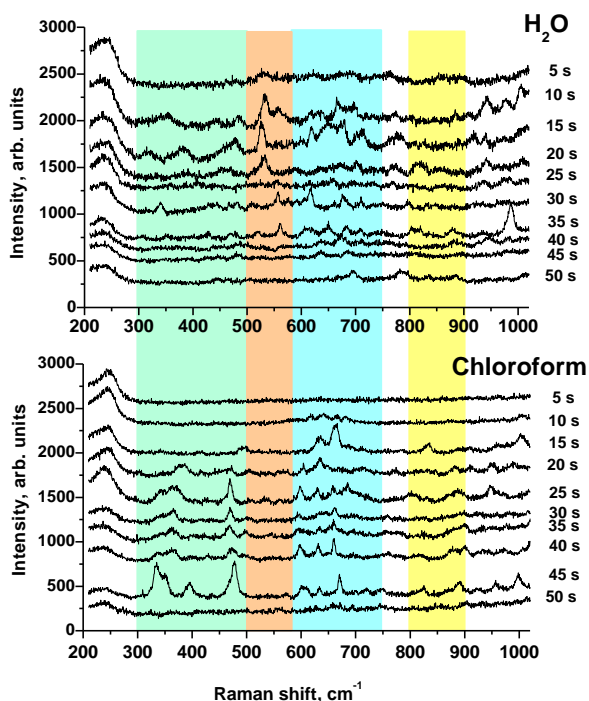


Рис. 1. ГКР спектры карбендазима, осажденного из водного раствора и раствора хлороформа на серебряную подложку ( $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ,  $t = 5 \text{ s}$ )

Анализ кинетик ГКР (рис. 1) показал, что наиболее интенсивный сигнал ГКР карбендазима, нанесенного из водного раствора, наблюдается в течение первых 20 с, затем фотохимические процессы в молекулах



карбендазима способствуют смещению полос, появлению новых и уменьшению интенсивности исходных полос в спектре. ГКР сигнал карбендазима, осажденного из хлороформа растет с 15 по 45 с облучения, а далее также падает. В обоих случаях происходит процесс фотоактивации – 15 с для карбендазима, осажденного из хлороформа, и 10 с в случае нанесения карбендазима из водного раствора, и деструктивный фотохимический процесс протекает медленнее в первом случае.

Спектры ГКР карбендазима, нанесенные из разных растворителей различаются. Так, например, полосы в области  $510\text{--}560\text{ см}^{-1}$  проявляются только при нанесении карбендазима из водного раствора. В обоих случаях наблюдаются смещения положения пиков по сравнению с КР спектром карбендазима. Это обусловлено тем, что при нанесении капель на подложки скорость высыхания для разных растворителей отличается, что приводит к разной ориентации молекул относительно металлических наночастиц. Это подтверждается квантово-химическими расчетами колебательных полос карбендазима: полосы  $510\text{--}560\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям бензимидазольного кольца, связанного с серебром через атомы азота имидазольной и карбаматной группы одновременно [4]. В нашем эксперименте значительно быстрее высыхала капля раствора на основе хлороформа. В случае нанесения из водного раствора при адсорбции карбендазима может происходить необходимая ориентация молекул вследствие электростатического и координационного взаимодействия, в то время как из хлороформа карбендазим адсорбируется на серебро случайным образом.

В настоящей работе разработаны металло-диэлектрические структуры, процедура пробоподготовки и экспериментальные параметры для детекции пестицида

карбендазима методом ГКР, а также подобраны экспериментальные параметры для минимизации побочных процессов фотодеструкции карбендазима.

Так, предварительная обработка металлизированных подложек с помощью лазерного излучения и спиртового раствора является важным этапом для минимизации проявления колебательных полос от самой подложки, связанных с наличием органических стабилизаторов и продуктов их фотохимических реакций. Подобраны условия регистрации ГКР спектров карбендазима и выявлены характеристические колебательные частоты в области  $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . Обнаружено, что положение полос в спектре ГКР пестицида зависит от растворителя, из которого наносится карбендазим. Например, при адсорбции из водного раствора наблюдаются ГКР-полосы в области  $510\text{--}560\text{ нм}$  ( $\delta(\text{skeletal})$  колебания бензимидазольного кольца), отсутствующие в случае адсорбции из хлороформа, что связано с различной ориентацией молекул карбендазима при адсорбции из растворителей, отличающихся физико-химическими свойствами. Адсорбция из раствора хлороформа является предпочтительнее, т.к. при равной концентрации карбендазима обеспечивает более высокое соотношение «сигнал/шум» в спектрах ГКР и процессы фотодеструкции происходят медленнее. Таким образом, плазмонные наночастицы на подложке способствуют не только усилению комбинационного рассеяния молекулами карбендазима, но и термо- или каталитическому разрушению пестицида. Вследствие этого, возможное ускорение фотохимических реакций в присутствии наночастиц серебра является нежелательным конкурирующим процессом для регистрации ГКР.

## Литература

1. Gawande M. R., Murali N., Binjhade A., Shrivastava V. // International Journal of Biological Technology. – 2010, – №1. – P. 6.
2. Cserhati T., Szogyi M. Chromatographic Determination of Pesticides in Foods and Food Products // J. Nutr. Food Sci. – 2012.– № 2. – P. 126.
3. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R. R. and Feld M. S. Single molecule detection using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) // Phys. Rev. Lett. – № 78(9). 1997 – P. 1667–1670.
4. Kulakovich O. S., Matsukovich A. S., Trotsiuk L. L. Challenges in SERS detection of pesticide carbendazim and ways to overcome (in press).

## **НАНОКОМПЛЕКСЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ С МЕРОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ БИОЗОНДОВ**

**А. А. Луговский<sup>1</sup>, А. Л. Гурский<sup>1</sup>, Д. С. Тарасов<sup>2</sup>,  
Г. А. Гусаков<sup>2</sup>, М. П. Самцов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Учреждение БГУ «Республиканский центр проблем человека»,  
г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, г. Минск, Беларусь

В настоящее время ультрадисперсные алмазы (УДА) являются перспективными материалами для применения в области доставки лекарственных средств и визуализации биологических процессов [1]. Интерес к УДА обусловлен их высокой биосовместимостью, химической стабильностью и большой удельной поверхностью. Кроме того, малый размер частиц и их низкая токсичность делают УДА безопасными при внутривенном введении. Эффективность УДА в качестве платформы флуоресцентного зонда уже была показана нами ранее при связывании УДА с трикарбоцианиновыми красителями.

Также ряд синтезированных ранее бензтиазоловых красителей стирилового ряда показал чувствительность сигнала флуоресценции к присутствию амилоидных фибрилл [2]. Таким образом, было предложено модифицировать УДА стироловым красителем (бромидом 1-(3-карбоксыпропил)-2-метилбензтиазолия) для увеличения стабильности и биосовместимости флуоресцентного комплекса для детекции амилоидных фибрилл.

В качестве исходного материала использовался порошок марки УДА-ГО производства ЗАО «Синта» (г. Минск). Предварительная обработка УДА заключалась в проведении окислительного процесса поверхности УДА с целью максимального накопления на ней функциональных карбоксильных групп. Окисление поверхности нанодIAMAZOV производилось путем термообработки на воздухе при температуре 450 °С. Длительность отжига варьировалась от 10 мин до 7,5 ч. В процессе отжига контролировалось изменение массы образцов. Для последующей модификации во избежание образования циклических амидов на поверхности УДА, которые в дальнейшем неактивны к образованию ковалентных связей, было предложено модифицировать УДА производным гексаметилендиамина – N-(6-аминогексил)-трифторацетамидом с защищенной одной аминогруппой.

Снятие трифторацетатной защиты в дальнейшем позволяет получить свободную аминогруппу, удаленную от поверхности УДА на 6 метиленовых звеньев. В последующем свободная аминогруппа связывалась с карбоксильной группой бензотиазолового стирилового красителя с образованием амида. Промежуточные образцы УДА и конечный продукт исследовались методами колебательной ИК-спектроскопии, спектроскопии поглощения и флуоресценции.

Получение амида на поверхности УДА подтверждается появлением характеристических полос  $1660\text{ см}^{-1}$  (амид I) и  $1573\text{ см}^{-1}$  (амид II), а также характерной для гексаметилендиамина группы полос в области  $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . При этом интенсивность амидных характеристических полос возрастает при ковалентном привитии стирилового красителя, что свидетельствует о связывании стирилового красителя с поверхностью УДА.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства водных растворов нового мероцианинового красителя и его наноккомплексов с УДА. Данный краситель является модификацией синтезированного ранее бензотиазольного красителя транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлорат (ДМАСЭБТ), который, в свою очередь, является новым аналогом широко используемого для обнаружения амилоидных фибрилл флуоресцентного зонда тиофлавина Т (ThT). Предыдущие исследования показали, что данный краситель имеет сходный с ThT механизм связывания с фибриллами и улучшенные спектральные свойства по сравнению с ThT. Спектры ДМАСЭБТ сдвинуты примерно на 100 нм ближе к «прозрачному окну» биологических тканей, чем у ThT. Эти моменты делают ДМАСЭБТ перспективным инструментом для тестирования амилоидных фибрилл и изучения их структуры. Исходный ДМАСЭБТ был видоизменен путем замены этильного заместителя на атоме азота четырехуглеродным линкером, содержащим карбоксильную группу, что обеспечивает возможность дальнейшей прививки красителя на поверхность наноалмаза (рис. 1).

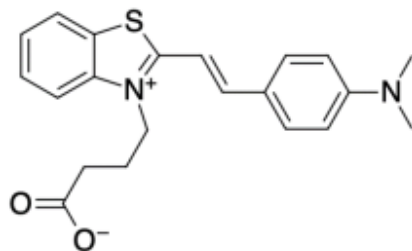


Рис. 1. Структура мероцианинового красителя с карбоксильным линкером

Основная полоса электронного поглощения исследованного красителя в воде деформируется при изменении концентрации. С увеличением концентрации наблюдается смещением максимума поглощения с 516 нм при 9,1 мкМ до 486 нм при 817 мкМ, что сопровождается уменьшением молярного коэффициента экстинкции с  $1,89 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  до  $1,80 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . В серии спектров поглощения в диапазоне концентраций 9,1–817 мкМ наблюдаются 2 достаточно выраженные изобестические точки на длинах волн 447 нм и 575 нм. Это указывает на то, что молекулы красителя в воде распределены между двумя поглощающими центрами – предположительно мономерами и агрегатами красителя. Новый краситель имеет в своей структуре карбоксильную группу, благодаря которой возможно образование молекулярных агрегатов за счет водородных связей. Такое наблюдается для различных соединений с карбоксильными группами.

Максимум флуоресценции нового красителя располагается на длине волны 600 нм. При этом форма спектра флуоресценции постоянна при сканировании длины волны возбуждения в пределах основной полосы поглощения, полуширина составляет 64 нм. Кинетика затухания флуоресценции красителя аппроксимируется одной экспонентой, длительность затухания красителя составляет 0,013 нс. Следовательно, в растворе наблюдается один флуоресцирующий центр. Степень поляризации флуоресценции красителя при комнатной температуре достигает предельного значения – 0,5, что согласуется с коротким временем жизни его возбужденного состояния. В тоже время, это указывает на низкий квантовый выход флуоресценции. Примечательно, что исходный краситель без карбоксильного линкера имеет близкие характеристики флуоресценции [3]. Справедливо утверждать, что модификация

структуры красителя не привела к значительному изменению его спектрально-люминесцентных свойств в воде.

Спектр возбуждения флуоресценции исследованного красителя в воде не зависит от длины волны регистрации, а его форма не повторяет форму спектра поглощения. Максимум спектра возбуждения флуоресценции располагается на длине волны 514 нм. Представляется разумным предположение, что в воде происходит частичная агрегация молекул красителя, при этом флуоресцируют только его мономеры.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств наноконплекса УДА с новым мероцианиновым красителем не выявил проявления агрегации. Форма спектра поглощения постоянна при изменении концентрации наноконплекса и в значительной степени совпадает с формой спектра поглощения разбавленного водного раствора красителя с максимумом на длине волны 514 нм. Спектр флуоресценции красителя не изменился при связывании с УДА, его форма не зависит от длины волны возбуждения, максимум спектра расположен на длине волны 600 нм. Кинетика затухания флуоресценции наноконплекса УДА с красителем аппроксимируется двумя экспонентами с временами 0,14 нс (весовой коэффициент 98,3%) и 11,1 нс (1,7%). Второй флуоресцирующий центр обусловлен испусканием УДА, т.к. совпадает с временем затухания для чистого УДА в воде. Несмотря на то, что спектры поглощения и флуоресценции красителя не изменились, увеличение на порядок длительности затухания флуоресценции красителя с УДА свидетельствует об их конплексообразовании.



## Литература

1. Terada D., Genjo T. [et al.] Nanodiamonds for bioapplications – specific targeting strategies // *BBA – General Subjects*. – 2020. – Vol. 1864. – P. 129354.
2. Stsiapura V., Maskevich A. [et al.] Effect of substituents on tick rate in thioflavin t based fluorescent molecular rotors // *Int. Journal of Nanoscience*. – 2019. – Vol. 18, № 3–4. – P. 1940046.
3. Sulatskaya A. I. [et al.] Trans-2-[4-(dimethylamino)styryl]-3-ethyl-1, 3-benzothiazolium perchlorate – New fluorescent dye for testing of amyloid fibrils and study of their structure // *Dyes and Pigments*. – 2018. – T. 157. – С. 385–395.

## **КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ**

**Н. А. Магдалинова<sup>1</sup>, Н. Н. Смирнов<sup>2</sup>, М. В. Ключев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»,  
г. Иваново, Россия, mn2408@mail.ru, klyuev@inbox.ru

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-  
технологический университет», г. Иваново, Россия,  
nnsmi@mail.ru

Одним из наиболее распространенных катализаторов жидкофазного гидрирования различных органических соединений является палладий, нанесенный на активированные угли (Pd/C). Эти катализаторы обладают рядом преимуществ: высокой удельной поверхностью, устойчивостью к действию кислотных и щелочных сред и влаги, низкой стоимостью извлечения драгоценных металлов при утилизации. У активированных углей отсутствуют собственные сильнокислые или основные центры, что явно снижает вероятность ряда побочных реакций [1]. Однако они имеют невысокую механическую прочность, а также низкую удельную активность и селективность, связанную с неопределенной структурой активированного угля и доступностью металлоцентров для реагентов только на поверхности носителя [2].

Изначально, поверхность угля покрыта различными функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, лактонными, фенольными, олефиновыми и др.), которые плохо удерживают металлический палладий [1, 3].

Введение аминогрупп на поверхность угля должно способствовать закреплению палладия, а, следовательно, и улучшению таких характеристик катализатора, как активность, стабильность и селективность. Ранее [4] нами были описаны каталитические свойства ряда палладийсодержащих углеродных материалов, в том числе и модифицированных аминными функциональными группами, в реакциях жидкофазного гидрирования различных органических соединений.

Целью данной работы было получение 1 мас.% палладий содержащего активированного угля марки РНО М200, модифицированного этилендиамином (1% Pd/C(ЭДА)), и изучение его каталитических характеристик в модельных реакциях жидкофазного гидрирования нитробензола, циклогексена и хлорбензола в мягких условиях:  $P_{H_2} = 1$  атм,  $T = 45$  °С, растворитель – этанол.

Предварительно активированный уголь марки РНО М200 сушили при 110 °С. Навеску активированного угля 10 г обрабатывали ультразвуком в бутаноле-1 при температуре 28 °С в течение 1 ч. Затем добавляли 75 мл этилендиамина (ЭДА) и кипятили с обратным холодильником при температуре 117 °С и постоянном перемешивании. Осадок С(ЭДА) отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали этанолом и сушили на воздухе. Далее навеску 0.1667 г соли PdCl<sub>2</sub> растворяли в 30 мл 1н HCl. К этому раствору добавляли полученный ранее С(ЭДА) и перемешивали на магнитной мешалке 1–1.5 ч при температуре 20–25 °С. Затем катализатор 1% Pd/C(ЭДА) отфильтровывали, промывали 100 мл воды, 30 мл ацетона и сушили на воздухе.

С помощью прибора для измерения удельной поверхности и пористости дисперсных материалов (СорбимС, ЗАО «МЕТА», Россия, 2016, Г-146) определили

величины удельной поверхности использованных и полученных материалов (табл. 1). Согласно полученным данным величина удельной поверхности исходного активированного угля резко падает после обработки этилендиамином. Затем слегка увеличивается при закреплении палладия и практически возвращается к исходной величине после активации.

Таблица 1

Величины удельной поверхности и содержание некоторых элементов в использованных и полученных материалах

Материал	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	O	N	Pd	Cl
РНО М200 (С)	879.0±19.7	11.8	-	-	0.1
С(ЭДА)	277.2±3.6	9.6	20.3	-	0.1
1% Pd/С(ЭДА)	332.2±18.3	10.2	7.5	0.7	1.8
1% Pd/С(ЭДА) активир.	722.0±11.7	18.8	20.4	1.5	0.2

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA 3 SBH с приставкой для элементного анализа и распылительной установкой для нанесения углеродного покрытия (TESCAN, Чехия. 2016 г.) подтверждены процессы обработки М200 ЭДА и закрепления палладия (рис. 1). Так, в образцах С(ЭДА) по сравнению с исходным С уменьшается содержание кислорода и появляется азот. В 1% Pd/С(ЭДА) появляются палладий и хлор, а после активации содержание хлора становится практически как в исходном М200.

Реакции жидкофазного гидрирования (схема) проводили в стеклянном реакторе, снабженном рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания.

вания (скорость перемешивания подбирали таким образом, чтобы процесс протекал в кинетической области), под слой этанола (10 мл) помещали 30 мг катализатора и 10 мг  $\text{NaBH}_4$  и перемешивали содержимое реактора в течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата и вели гидрирование при  $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1\text{ атм}$ .

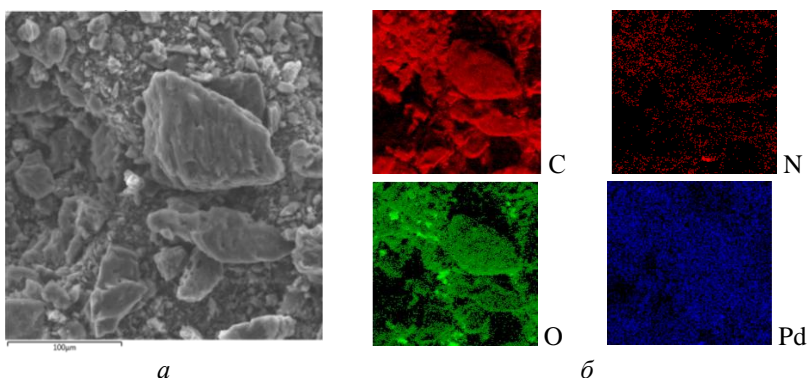
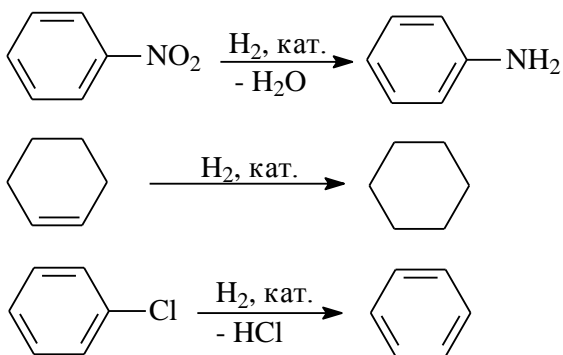


Рис 1. Изображение СЭМ (а) и картирование элементов (б) катализатора 1% Pd/C(ЭДА)

Схема 1



Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В идентичных условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов можно использовать значение частоты оборотов реакции (ТОФ, мин<sup>-1</sup>), которое показывает, сколько моль субстрата превращается в минуту в пересчете на 1 моль металла [5].

Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ( $\Phi = 0.8-3.0 \cdot 10^{-5}$ ), что, безусловно, свидетельствует о протекании изученных реакций в кинетической области. В табл. 2 представлены полученные результаты, сопоставленные с 1 % Pd/C в аналогичных условиях.

Таблица 2

Pd-содержащие катализаторы в гидрировании нитробензола, циклогексена и гидродегалогенировании хлорбензола

Субстрат	Катализатор	к, л/(моль·с)	ТОФ, мин <sup>-1</sup>
Нитробензол	1% Pd/C(ЭДА)	336	60.7
	1% Pd/C*	256	43.4
Циклогексен	1% Pd/C(ЭДА)	255	46.1
	1% Pd/C*	237	39
Хлорбензол	1% Pd/C(ЭДА)	209	21
	1% Pd/C*	75	14.3

Условия реакций: 30 мг катализатора, 10 мг NaBH<sub>4</sub>, 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата. \*Результаты взяты из работы [6]. Ошибка определения константы скорости и частоты оборотов реакции не превышает 5%.

По сравнению с промышленным 1% Pd/C в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена и нитробензола, а также в гидродегалогенировании хлорбензола 1% Pd/C(ЭДА) в аналогичных условиях оказался активнее.

Таким образом, функционализация этилендиамином активированного угля оказывает влияние на активность полученного на его основе палладийсодержащего катализатора.

## Литература

1. Лисицын А. С. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 50. – № 4. – С. 140–154.

2. Ефремов Е. В. Физико-химические свойства палладиевых адсорбентов как катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации / Е. В. Ефремов, Д. В. Филиппов, А. В. Барбов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 3. – С. 272–277.

3. Radovic L. R. Carbon Materials in Catalysis / L. R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso. In: Chemistry and Physics of Carbon. Ed. P.A. Throver. Vol. 25. – N.Y.: Marsel Dekker, – 1997. – P. 243–358.

4. Ключев М. В. Палладийсодержащий графеновый материал: синтез и каталитические свойства / М. В. Ключев, А. А. Арбузов, Н. А. Магдалинова, П. А. Калмыков, Б. П. Тарасов // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90. – № 9. – С. 1331–1335.

5. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига». – 2004. – 679 с.

6. Калмыков П. А. Гидрирование органических соединений в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов Дис. канд. хим. наук: 02.00.03: защищена 12.12.16 / Калмыков Павел Алексеевич – Иваново, 2016. – 133 с.



**DFT SIMULATION OF INDIRECT  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$   
J-COUPLING TENSORS  
IN DIAMOND CLUSTERS HOSTING THE NV CENTER**

**A. Nizovtsev<sup>1,2</sup>, A. Pushkarchuk<sup>2,3</sup>, S. Kuten<sup>4</sup>,  
D. Michels<sup>5</sup>, D. Lyakhov<sup>5</sup>, N. Kargin<sup>2</sup>, A. Gusev<sup>2</sup>, S. Kilin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Physics, Minsk, Belarus, apniz@dragon.bas-net.by

<sup>2</sup>National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow, Russia

<sup>3</sup>Institute of Physical and Organic Chemistry, Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk

<sup>5</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology  
(KAUST), Thuwal, Saudi Arabia.

*Using the ORCA 5.0.2 software package we have simulated for a first time the full tensors  ${}^nJ_{KL}$  ( $K,L=X,Y,Z$ ), describing  $n$ -bond  $J$ -coupling of  $^{13}\text{C}$  nuclear spins in  $H$ -terminated diamond-like clusters  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (adamantane) and  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$  as well as in the cluster  $\text{C}_{33}[\text{NV}]\text{H}_{36}$  hosting the negatively charged NV center.*

In the past decade there was rapid progress in development of quantum magnetic sensing technology based on nitrogen-vacancy (NV) color centers in diamond (see, e.g. [1, 2] for recent reviews). Magnetometer based on single NV center can have nanometer-scale spatial resolution and exceptional sensitivity (up to  $\sim\text{Hz}$ ) allowing to detect target single  $^{13}\text{C}$  nuclear spins or coupled  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  pairs located within the diamond which can be used as long-lived quantum memory [3]. Moreover, NV-based magnetometer allows to distinguish (by their chemical shifts) inequivalent nuclear spins of molecules lo-

cated at diamond surface [4], thus enabling new exciting research area of single-spin nuclear magnetic resonance (NMR) for investigating important issues ranging from determination of molecular structures of inorganic/biological compounds up to medical imaging for therapeutic matters. In these respects, predicting of high-resolution NMR characteristics for studied spin systems is essential. Among them, those of indirect nuclear spin–spin coupling (the  $J$ -coupling), that arise due to second-order hyperfine interactions, are important.

**Results.** Here we are presenting the results of simulation of *full tensors*  ${}^n\mathbf{J}_{KL}$  ( $K,L=X,Y,Z$ ) describing the  $J$ -couplings of nuclear spins  ${}^{13}\text{C}$  in H-terminated diamond-like clusters. We have optimized the cluster geometry using the ORCA 5.0.2 software package with the DFT/B3LYP/def2/J/RIJCOSX level of theory and then simulated the n-bond  $J$ -coupling *tensors*  ${}^n\mathbf{J}_{KL}$  for all possible  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$  pairs in the studied clusters.

First, in order to test the opportunities of the package, we calculated the  $J$ -tensors for all possible pairs  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$  in the diamond-like adamantane molecule  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (Fig. 1, *a*), for which the isotropic  $J$ -coupling constants  ${}^1J_{iso}$  for nearest-neighboring (N-N) nuclear spins  ${}^{13}\text{C}$  was experimentally measured to be  $31.4\pm 0.5$  Hz [5]. Having obtained the value  $\sim 29.9$  Hz for them (see Fig. 2) that is quite close to the experimental one, we performed similar calculations for the H-terminated cluster  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$  (Fig 1, *b*), as well as for the similar cluster  $\text{C}_{33}[\text{NV}]\text{H}_{36}$  hosting the NV center (Fig 1, *c*).

For the cluster  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$  simulated one-bond constants  ${}^1J_{iso}$  were in the range 29.8–30.0 Hz, i.e., very close to those obtained for the adamantane molecule. Contrary, in the case of the cluster  $\text{C}_{33}[\text{NV}]\text{H}_{36}$ , containing the NV center, there are several pairs of N-N  ${}^{13}\text{C}$  atoms, located near the vacancy of the NV center, for which the values of the  ${}^1J_{iso}$  constants

are slightly higher ( $\sim 37.1$  Hz) than for the other pairs ( $\sim 31.5$ – $31.8$  Hz).

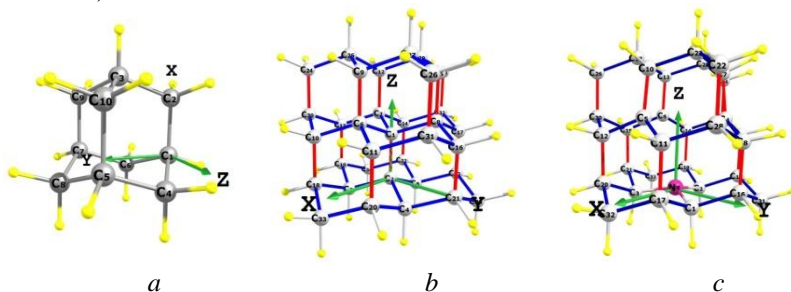


Fig. 1. Simulated clusters with the carbon atoms numerated and the coordinate systems indicated. (a) Adamantane molecule  $C_{10}H_{16}$ ; (b) Cluster  $C_{35}H_{36}$ ; (c) Cluster  $C_{33}[NV]H_{36}$ . Carbon atoms C are shown in grey, passivating H atoms – in yellow, nitrogen atom N (c)– in purple

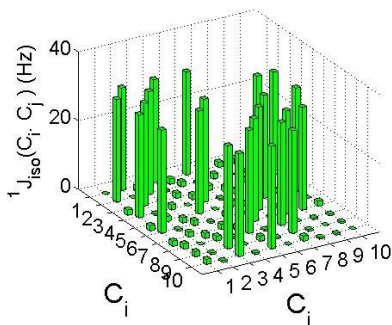


Fig. 2. Isotropic scalar constants  ${}^nJ_{\text{iso}}(C_i, C_j)$  for all possible  ${}^{13}\text{C}_i$ - ${}^{13}\text{C}_j$  pairs in the adamantane molecule

Moreover, we found that, in addition to the isotropic constant  ${}^nJ_{\text{iso}}$  the anisotropic contributions to the  ${}^nJ$ -coupling tensor resulted from dia- and paramagnetic, spin-dipolar and spin-dipolar/Fermi-contact cross terms are essential. Generally, the calculated matrices of  ${}^nJ$ -coupling tensors have diagonal ele-

ments being much larger than non-diagonal ones which indicate the predominant contribution of Fermi-contact term. It is these diagonal elements that are shown in Fig. 3, *a-c* for the cluster  $C_{33}[NV^-]H_{36}$  as a bar graphs.

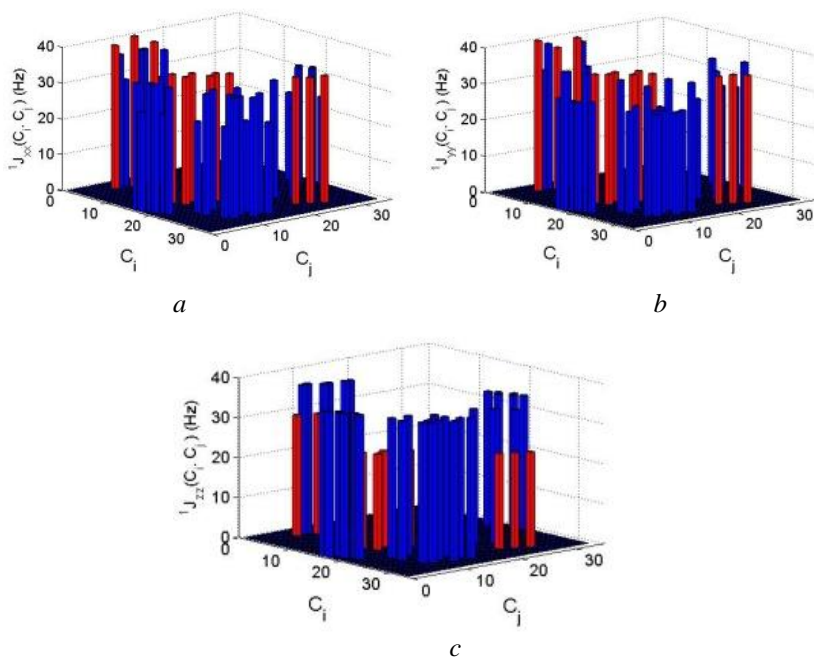


Fig. 3. Diagonal elements  ${}^1J_{XX}(C_i, C_j)$  (*a*);  ${}^1J_{YY}(C_i, C_j)$  (*b*); and  ${}^1J_{ZZ}(C_i, C_j)$  (*c*) of the  ${}^1J$ -coupling matrices, calculated for nearest-neighbor  ${}^{13}C$ - ${}^{13}C$  pairs in the  $C_{33}[NV^-]H_{36}$  cluster

In these figures, the red bars give the values of the corresponding diagonal elements for those adjacent carbon pairs for which the C–C bond is directed almost parallel to the Z axis of the coordinate system used, while the blue bars are for pairs

for which the C–C bond makes a tetrahedral angle  $\sim 109.47^\circ$  with the Z axis.

One can see from Fig. 3 that for the Ci–Cj pairs being near-parallel to the Z axis the values  ${}^1J_{XX}(\text{Ci,Cj}) \approx {}^1J_{YY}(\text{Ci,Cj})$  are about one and a half times more larger than  ${}^1J_{ZZ}(\text{Ci,Cj})$ . Moreover, the presence of the negatively charged NV<sup>-</sup> center in the cluster  $\text{C}_{33}[\text{NV}^-]\text{H}_{36}$ , which introduces additional electron density, leads to some increase in the diagonal elements  ${}^1J_{KK}$  of the  $J$ -coupling matrices for all Ci–Cj pairs compared to the cluster  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$ . Such an increase in the  ${}^1J_{KK}$  values is especially pronounced ( $\sim 9\%$ ) for the C4–C7, C5–C10 and C6–C13 pairs, in which the atoms C4, C5 and C6 are the nearest-neighbors of the vacancy of the NV center and on which the electron density of the center is mainly localized [6].

**Conclusion.** For the first time, the total tensors describing the indirect interaction of  ${}^{13}\text{C}$  nuclear spins in adamantane molecules, H-terminated diamond cluster  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$ , and in the cluster  $\text{C}_{33}[\text{NV}^-]\text{H}_{36}$  hosting NV centers, have been calculated by quantum chemistry methods. It is shown that the presence of the NV center leads to a change in characteristics of the indirect interaction of  ${}^{13}\text{C}$  nuclear spins. The results obtained are important for quantum information and sensor applications, in particular, for creation of long-lived quantum memory based on singlet-state  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^{13}\text{C}$  dimers in diamond [3], creation of nanoscale NV-based quantum sensors that ensure the detection of adsorbed molecules/radicals on the surface of nanostructured diamond [4] and the determination of their chemical structure. Such sensors can be used to study biological processes at the level of individual cells, membranes, nerve fibers, targeted drug delivery and control of such delivery.

This research was funded by RSF, project No. 21-42-04416, and, in the part of calculations for adamantane, by the Belarus State Scientific Program Convergence-2025. All OR-

CA 5.0.2 package computation were performed on KAUST's Ibex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

## References

1. Schwartz I. Blueprint for nanoscale NMR / Schwartz I., Rosskopf J., Schmitt S. [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – P. 6938.
2. Barry J. F. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry / Barry J. F., Schloss J. M.; Bauch E. [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 2020. – Vol. 92. – P. 015004.
3. Chen Q., Schwarz I., Plenio M. B. Steady-state preparation of long-lived nuclear spin singlet pairs at room temperature // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 95. – P. 224105.
4. Glenn D. R. High-resolution magnetic resonance spectroscopy using a solid-state spin sensor / Glenn D. R., Bucher D. B., Lee J. [et al.] // Nature. – 2018. – Vol. 95. – P. 55535.
5. Gay I. D., Jones C. H. W., Sharma R. D. INADEQUATE in the Solid State. Homonuclear Couplings in  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnE}]$ . // J. of Magn. Res. – 1991, – Vol. 91. – P. 186–189.
6. Nizovtsev A. P. Non-flipping  $^{13}\text{C}$  spins near an NV center in diamond: hyperfine and spatial characteristics by density functional theory simulation of the  $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$  cluster / Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Pushkarchuk A. L. [et al.] // New. J. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 023022.

**ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА МОЛЕКУЛ АНАЛИТА,  
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ  
НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/СЕРЕБРО,  
НА ЭВОЛЮЦИЮ СИГНАЛА ГКР**

**А. Ю. Панарин<sup>1</sup>, И. И. Ащеулов<sup>2</sup>, С. Н. Терехов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
г. Минск, Беларусь, panarin@oelt.basnet.by

<sup>2</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
г. Минск, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

В последнее время значительное внимание уделяется разработке новых подходов к созданию универсальных аналитических систем для экспресс-обнаружения химических веществ в различных образцах, в том числе биологических. Большой потенциал в этом отношении имеет спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), которая характеризуется высокой чувствительностью и селективностью, а также неразрушающим характером анализа. Метод ГКР имеет большие перспективы для решения аналитических задач в разных областях науки и техники.

Одним из важных условий практического применения ГКР является реализация количественного анализа. Однако существуют проблемы, которые препятствуют развитию количественных методик ГКР, главной из которых является слабая воспроизводимость спектров. В особенности это касается случаев детектирования аналитов при сверхнизких концентрациях. До сих пор для получения

воспроизводимого сигнала ГКР используют сложные дорогостоящие приёмы.

Ухудшение стабильности спектров ГКР связано с действием ряда факторов, таких как, локальный разогрев образца, изменение морфологии плазмонной поверхности, сдвиг максимума плазмонного резонанса, термически индуцированная десорбция молекул аналита и др. Это приводит к необратимым потерям интенсивности сигнала, снижению чувствительности метода, ошибочной интерпретации данных. Исследования временных изменений сигнала ГКР при лазерном возбуждении, выяснение механизмов деградации интенсивности чрезвычайно важны для конструирования сенсоров, работающих на эффекте ГКР.

В связи с вышесказанным огромный интерес вызывает обнаруженный недавно необычный эффект возрастания интенсивности в процессе регистрации спектра ГКР [1]. Данный эффект наблюдался для катионного порфирина  $\text{CuTMPyP}_4$ , адсорбированного на поверхности композита, состоящего из наночастиц (НЧ) гидроксипатита и серебра ((ГА)Ag). Следует отметить, что в литературе сообщения об увеличении уровня сигнала ГКР при регистрации спектров ранее не встречались. Наоборот, для большинства ГКР-активных субстратов характерны флуктуации сигнала, которые в большинстве случаев проявляются в уменьшении его интенсивности.

Предположительно, наблюдаемый эффект может быть связан с изменением структурных свойств серебряного покрытия на частицах ГА вследствие локального разогрева НЧ серебра под действием лазерного излучения и, следовательно, смещения полосы ППП. Однако имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные не могут в полной мере подтвердить такое предположение.



Цель настоящей работы заключалась в выяснении влияния заряда аналита, адсорбированного на поверхности нанокompозита (ГА)Ag, на кинетику изменения интенсивности спектров ГКР в процессе их регистрации. В качестве аналитов были взяты катионный Cu(II)-5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридиний) порфирина (CuTMpyP4), анионный Cu(II)-5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил) порфирина (CuTSPP4), а также родамин 6g (Rh6g), имеющие заряд 4+, 4- и 1+, соответственно. Спектры ГКР данных соединений, зарегистрированные при возбуждении на 441.6 нм, приведены на рис. 1.

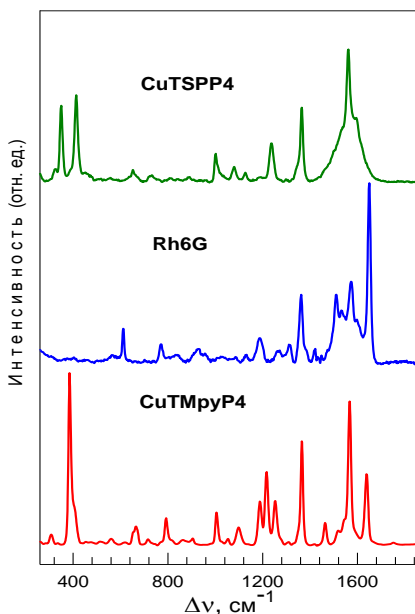


Рис. 1. Спектры ГКР CuTMpyP4, Rh6g и CuTSPP4

Была приготовлена серия образцов тонких пленок нанокompозита (ГА)Ag и, для сравнения, плазмонных структур из НЧ серебра, осаждённых на стеклянные подложки.

Анализ микрофотографий образцов, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показал, что в композите (ГА)Ag каждая частица серебра с диаметром 15–25 нм связана с одной частицей ГА овальной формы длиной порядка 40–60 нм. Свободные наночастицы серебра имели размер  $25 \pm 10$  нм.

Для CuTMpyP4 ГКР-активные субстраты на основе (ГА)Ag показали высокий

уровень усиления, что, вероятно, связано со слабым отрицательным зарядом плазмонных пленок, в результате чего катионный порфирин хорошо сорбируется на их поверхности. Интенсивность спектров для анионного порфирина CuTSPP4 находилась на пределе чувствительности оборудования. Для Rh6g наблюдался средний уровень усиления ГКР. В целом, для всех аналитов адсорбированных на поверхности (ГА)Ag интенсивность спектров оказалась выше, или сравнима, с интенсивностью в случае их адсорбции на свободных НЧ серебра.

Такая зависимость интенсивности спектров ГКР для разнозаряженных молекул, вероятно, связана с кулоновским взаимодействием между отрицательно заряженной цитратной оболочкой, сформированной вокруг наночастиц серебра, и аналитом. В случае анионного порфирина происходит взаимное отталкивание одноименно заряженных соединений, вследствие чего аналит удаляется от плазмонной поверхности и интенсивность ГКР уменьшается. Тогда как катионный порфирин, благодаря кулоновскому притяжению, находится вблизи поверхности металла и уровень оптического сигнала для него будет значительно выше.

Что касается временной эволюции интенсивности сигнала ГКР при регистрации спектров CuTMруP4, то для обоих рассматриваемых субстратов она носила противоположный характер. Так, интенсивность сигнала ГКР для субстрата на основе НЧ Ag характеризуется сильной деградацией, вплоть до двукратного уменьшения в течение 3 мин. В тоже время, для нанокompозита (ГА)Ag наблюдался рост сигнала ГКР в течение первых 30 с, а в дальнейшем уровень сигнала незначительно уменьшался.

Мы провели изучение влияния заряда молекул аналитов на поверхности (ГА)Ag на временную эволюцию их спектров ГКР. На рис. 2 приведены зависимости изменения инте-

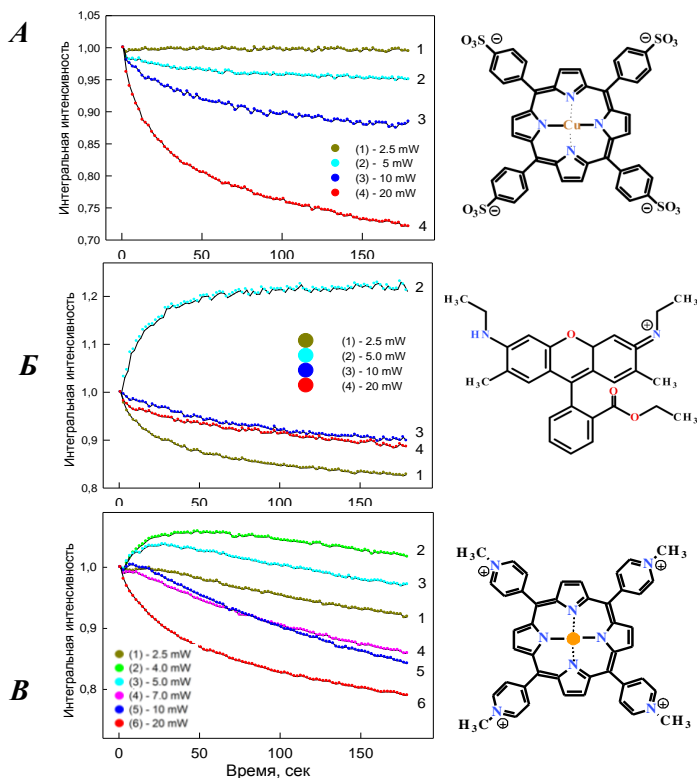


Рис.2. Зависимости интегральной интенсивности спектров ГКР CuTSP4 (А), Rh6g (Б), CuTMpyP4 (В) от времени воздействия лазерного излучения различной

интенсивности спектров ГКР CuTMpyP4, Rh6g, CuTSP4 в интервале  $260 - 1850 \text{ см}^{-1}$  от времени воздействия возбуждающего излучения. Спектры каждого образца регистрировались в течение 3 мин. Время накопления

одного спектра составляло 3 с. Мощность возбуждения изменялась в диапазоне от 2,5 до 20 мВт.

Для удобства сравнения данных была произведена нормировка интегральной интенсивности спектра ГКР в начальный момент времени на единицу. Было установлено, что эффект роста интенсивности сигнала в процессе регистрации спектров ГКР наблюдался как для положительно, так и отрицательно заряженных соединений. Однако величина роста для каждого аналита была разной, а её максимум достигался при разной интенсивности возбуждения. Наибольший эффект был зарегистрирован для Rhbg при 5 мВт возбуждения. Для порфиринов CuTMpyP4 и CuTSPP4 эффект нарастания сигнала ГКР наблюдался при 2.5 мВт. Однако в случае CuTSPP4 нарастание было едва заметным.

При повышении мощности возбуждения происходила значительная деградация оптического сигнала (вплоть до 30% при мощности возбуждения при 20 мВт), что, вероятно, связано с термодеструкцией молекул аналита под воздействием лазерного излучения.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ Ф22УЗБ-012, а также при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций 1.8».

## Литература

1. Exposure-robust SERS-active substrates based on silvered hydroxyapatite templates / S. N. Terkhov [et al.] // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015. – P. 488–491.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОНЬЮГАТА КАРБОПЛАТИН – ФУЛЛЕРЕНОЛ  
КАК ПЕРСПЕКТИВНОЙ ОСНОВЫ  
ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ**

**А. Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, Т. В. Безъязычная<sup>1</sup>, В. И. Поткин<sup>1</sup>,  
Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>1,2</sup>, С. Я. Килин<sup>3</sup>,  
А. П. Низовцев<sup>3</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>, В. А. Пушкарчук<sup>5</sup>,  
Dominik Ludewig Michels<sup>6</sup>, Dmitry Lyakhov<sup>6</sup>,  
В. А. Кульчицкий<sup>7</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, alexp51@bk.ru, potkin@ifoch.bas-net.by

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

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

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

<sup>5</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, pushkarchuk@bsuir.by

<sup>6</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering Division,  
4700 King Abdullah University of Science and Technology, Saudi  
Arabia dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa

<sup>7</sup>Институт физиологии НАН Беларуси, г. Минск  
vladi@fizio.bas-net.by

*В работе приведены результаты моделирования методом РМ7 атомной и электронной структуры водорастворимых производных конъюгатов карбоплатина и нанотрубок, таких, как фуллеренол (C<sub>60</sub>(ОН)<sub>24</sub>), а также результаты изучения механизмов цитостатической активности данных комплексов.*

В эпоху повышения эффективности методов лечения и препаратов, используемых в современной нейроонкологии большое значение приобретает направленная доставка диагностических и лекарственных субстанций в опухоль. Целью работы является исследование оптимальных и рациональных подходов к созданию наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов, таких, как карбоплатин.

Водорастворимые производные углеродных наноструктур представляют собой перспективный материал для использования в качестве средства доставки лекарственных препаратов [1].

В данной работе изложены результаты изучения методами компьютерной квантовой химии структурных и электронных характеристик конъюгатов на основе  $C_{60}(OH)_{24}$ , а также возможных механизмов их формирования. Рассмотрены конъюгаты цитотоксического препарата карбоплатина ( $C_6H_{12}N_2O_4Pt$ ), который обозначим, как СВДСА и фуллеренола ( $C_{60}(OH)_{24} + СВДСА$ ).

Поскольку исследование биологической активности и возможная доставка таких конъюгатов в экспериментах (*in vitro* и *in vivo*) имеет место в водном растворе, то при моделировании таких структур следует учитывать наличие растворителя – воды. Расчеты с помощью квантово-химической программы Gaussian 16 проводили методом РМ7, в котором учтены как водородные связи, так и дисперсионные межмолекулярные взаимодействия. Для учета растворителя использовали метод РСМ [2]. Результаты расчета структурных параметров СВДСА и конъюгата без учета и с учетом растворителя приведены на рис. 1–2.

Как представлено на рис. 1 и 2, взаимодействие  $C_{60}(OH)_{24}$  с СВДСА в вакууме сопровождается уменьшением длины связи Pt-N по сравнению с результатом для «чистого» СВДСА (примерно с 2.1 до 2.02 Å) и увеличению длины связи Pt-O (примерно с 1.9 до 2.03 Å).

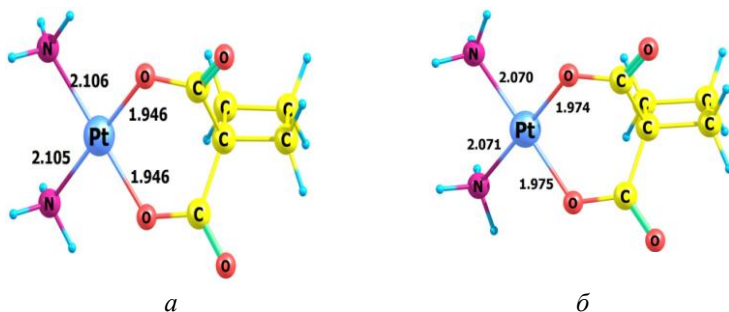


Рис. 1. Молекула СВДСА после расчета методом РМ7:  
*a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды).  
 Расстояния приведены в Å

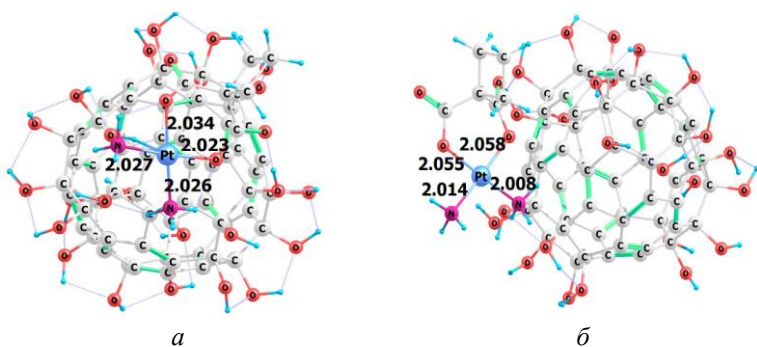


Рис. 2. Комплекс  $C_{60}(OH)_{24} + CBDCA$  после расчета методом РМ7:  
*a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды).  
 Расстояния приведены в Å

Эффект сольватации для комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + CBDCA$  проявляется в уменьшении длины связи Pt-N (с 2.07 до 2.008 Å) и увеличению длины связи Pt-O примерно с 1.97 до 2.06 Å по сравнению с комплексом в вакууме.

Из результатов расчета структурных параметров следует, что в водном растворе связи Pt-O ослабевают, а Pt-N уси-

ливаются, что способно привести к отрыву остатка CBDSA от конъюгата  $C_{60}(OH)_{24} + CBDSA$ .

Таким образом, вполне вероятно, что данные эффекты являются основой зафиксированного в экспериментах [3] повышения противоопухолевых свойств цисплатина, входящего в состав конъюгата.

Для изучаемых соединений выполнены также расчеты электронной структуры. Проведена оценка локализации верхней заполненной молекулярной орбитали и нижней свободной молекулярной орбитали (ВЗМО и НСМО или НОМО и LUMO соответственно).

Локализация ВЗМО и НСМО для соответствующих комплексов в безводной и водной среде показана на рис. 3 и 4 соответственно.

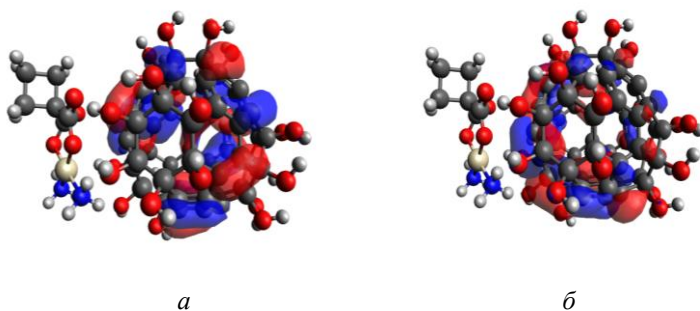


Рис. 3. Локализация: *a* – ВЗМО, *б* – НСМО комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + CBDSA$  после расчета методом PM7 в безводной среде

Анализ локализации МО полученных после расчета электронной структуры показал, что в случае учета растворителя, возрастает вклад орбиталей атомов  $C_{60}(OH)_{24}$  в формирование НСМО и ВЗМО, которые и обуславливают реакционную способность комплекса. Эти конформации способны привести к повышению вероятности прямого участия атомов фуллеренола в реакциях обуславливающих биологическую



активность данного конъюгата и показывает, что фуллеренол является не только индифферентным носителем цисплатина, но и принимает непосредственное участие в процессах воздействия на опухоль.

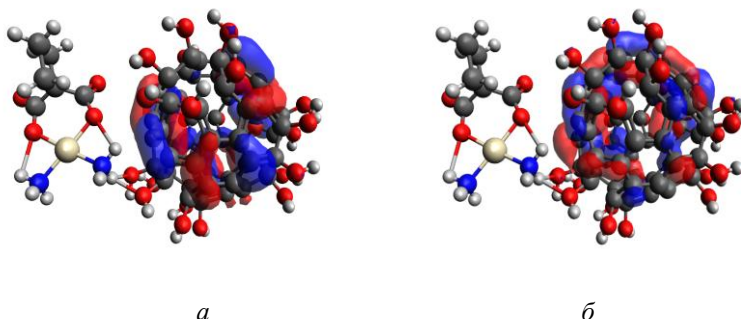


Рис. 4. Локализация: *a* – ВЗМО, *б* – НСМО комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + CBDCS$  после расчета методом PM7 с учетом растворителя (воды)

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025» и гранта БРФФИ № T22Mh-005 от 04.05.2022 г.

All Gaussian 16 package computations were performed on KAUST's Ibex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

## Литература

1. Bianco A., Kostarelos K., Prato M. Opportunities and Challenges of Carbon-based Nanomaterials for Cancer Therapy // Expert Opin. Drug Delivery 2008. – Vol. 5. – P. 331–342.
2. Jacopo Tomasi, Benedetta Mennucci, Roberto Cammi Quantum mechanical continuum solvation models // Chem Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 2999–3093.

3. Kulchitsky V., Zamaro A., Potkin V., Suziedelis K., Koulchitsky S. Perspectives of Conjoint Application of Heterocyclic Compounds and Classical Chemotherapeutic Agents // J. Cancer Sci. Treatment. – 2019. – Vol. 2. – P. 119–120.

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ДВУХ SiV-ЦЕНТРОВ В НАНОАЛМАЗЕ  
КАК МОДЕЛИ КВАНТОВОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ:  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**В. А. Пушкарчук<sup>1</sup>, А. П. Низовцев<sup>2</sup>, Д. С. Могилевцев<sup>2</sup>,  
С. Я. Килин<sup>2</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>3</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>,  
Dominik Ludwig Michels<sup>5</sup>, Dmitry Lyakhov<sup>5</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
г. Минск, kilin@dragon.bas-net.by,  
apniz@ifanbel.bas-net.by, dmogilevtsev@yahoo.co.uk

<sup>3</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

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

<sup>5</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, 4700 King Abdullah University of Science and  
Technology, Saudi Arabia

Квантовый излучатель, состоящий из двух  
двухуровневых эмиттеров, может быть реализован с  
помощью пары центров окраски в алмазе, в частности –  
отрицательно заряженных центров «кремний-вакансия»  
SiV. В связи с этим, актуальным является выполнение  
прямого компьютерного моделирования методами  
квантовой химии системы двух SiV центров,  
расположенных недалеко друг от друга в кластере алмаза.

В данной работе на основе моделирования квантово-химическим методом РМ6 изучен пассивированный водородом кластер  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$ , моделирующий наноалмаз, содержащий два заряженных отрицательно центра  $SiV^{-1}$ . Кроме того, для сравнения излагаются результаты изучения двух «одноцентровых» кластеров  $C_{315}[Si8V^{-1}]H_{172}$  и  $C_{315}[Si1V^{-1}]H_{172}$ , в которых были оставлены только одиночные  $SiV^{-1}$  центры в положениях, аналогичных их положениям в «двухцентровом» кластере  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$ .

Релаксированная пространственная структура дважды отрицательно заряженного «двухцентрового» кластера  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$ , в котором атомы Si занимали исходно первую и восьмую позиции, соответственно, представлена на рис. 1. На рисунках желтые шарики соответствуют атомам углерода, фиолетовые – кремния, ближайšie к ним атомы углерода – красные, голубые – атомам водорода. Расчет показывает, что расстояние между атомами Si в этом кластере равно 7.662 Å.

Аналогичные расчеты релаксированных пространственных структур были выполнены для «одноцентровых» кластеров  $C_{315}[Si1V^{-1}]H_{172}$  и  $C_{315}[Si8V^{-1}]H_{172}$ , в которых атомы Si убирались по одному из позиций показанных на рис. 1. Их релаксированная пространственная структура представлена на рис. 2, а, б соответственно.

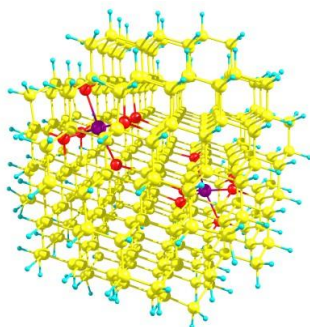


Рис. 1. Релаксированная пространственная структура двухкратно отрицательно заряженного «двухцентрового» кластера  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$  в триплетном состоянии, содержащего два центра  $SiV^{-1}$ , расположенные исходно, до релаксации, в первой и восьмой позициях в кластер

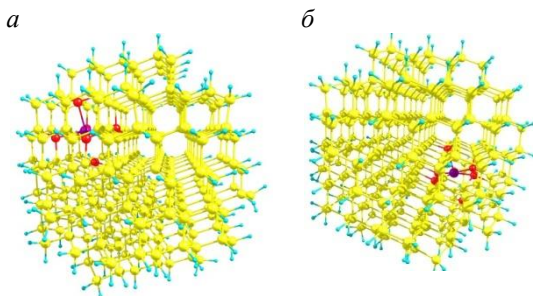


Рис. 2. Релаксированная пространственная структура отрицательно заряженных «одноцентровых» кластеров: *a*)  $C_{315}[Si1V^{-1}]H_{172}$ ; *б*)  $C_{315}[Si2V^{-1}]H_{172}$  содержащих центры SiV

Для оптимизированного кластера  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$  проводился расчет электронной структуры. Результаты расчетов представлены на рис. 3.

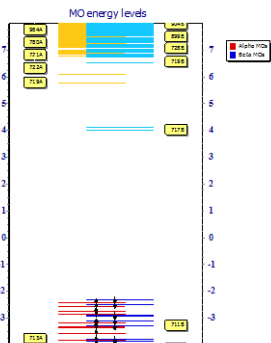


Рис. 3. Результаты расчета электронной структуры для кластера  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$  в триплетном состоянии. На рисунке энергии молекулярных орбиталей (МО) указаны в эВ. Стрелками на рисунках показаны заселенные МО, направления стрелок означают соответствующую ориентацию спина электронов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов). В запрещенной зоне, имеются две незаселенные  $\beta$ -электронами МО 717B и 718B, энергии которых отличаются на  $\sim 0.11$  эВ

Результаты аналогичных расчетов электронной структуры для «одноцентровых» кластеров  $C_{315}[Si1V^{-1}]H_{172}$  и  $C_{315}[Si8V^{-1}]H_{172}$  показали, что их электронные структуры практически идентичны, что указывает на их относительно слабое взаимодействие.

Для оценки оптической активности электронов, локализованных в области  $SiV^{-}$  центров, были проведены расчеты с использованием метода TD PM6. Для кластера  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$  был рассчитан спектр поглощения, оптическая часть которого представлена на рис. 4. Из этого ри-

сунка видно, что в оптической области спектра поглощения имеются три максимума – два с большими амплитудами и энергиями переходов 1.204 эВ и 1.847 эВ, и один максимум с незначительной амплитудой и энергией перехода 1.536 эВ.

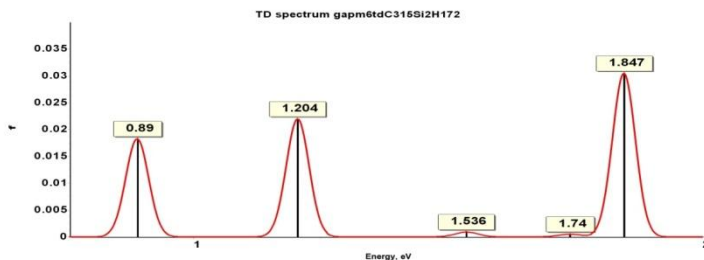


Рис. 4. Оптическая часть спектра поглощения, рассчитанная методом TD PM6 для «двухцентрового» кластера  $C_{313}[2SiV^{-2}]H_{172}$

Для аналогичных спектров поглощения рассчитанных для кластеров  $C_{315}[Si1V^{-1}]H_{172}$  и  $C_{315}[Si8V^{-1}]H_{172}$ , характерным является наличие одиночных максимумов в оптической области, энергии которых равны 1.518 эВ и 1.661 эВ для кластеров  $C_{315}[Si1V^{-1}]H_{172}$  и  $C_{315}[Si8V^{-1}]H_{172}$ , соответственно. Отметим, что указанные на рис. 4 три перехода близки по энергии к бесфононному переходу одиночного центра  $SiV^{-}$ , энергия которого равна 1.682 эВ.

Таким образом показано что, в запрещенной зоне двухцентровых кластеров формируются дублетные состояния, соответствующие симметричным и антисимметричным состояниям пары Дике взаимодействующих излучателей и следовательно, возможно создание квантового излучателя, состоящего из пары эмиттеров, которыми являются два  $SiV^{-}$  центра.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция 2025». All Gaussian 16 package computations were performed

on KAUST's Ibex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

## **МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И СЛЮДЫ АЗИДНЫМИ ГРУППАМИ. ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ СЛЮДЫ ДЛЯ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

**Б. В. Ронишенко<sup>1</sup>, И. А. Челнокова<sup>2</sup>, А. А. Позняк<sup>3</sup>,  
В. В. Шманай<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, ranishenka@gmail.com,

shmanai@ifoch.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт радиобиологии Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель, irenachelnokova@gmail.com

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, roznyak@bsuir.by

*Функционализацию поверхности алюминиевых пластин и слюды (мусковита) азидными группами проводили по методике, включающей модификацию (3-хлорпропил) трихлорсиланом с последующим нуклеофильным замещением атома хлора азид-анионом. Превращение азидных групп в диметокситрильные (ДМТ) по реакции [3 + 2] азид-алкинового циклоприсоединения позволило фотометрически по поглощению ДМТ-катиона определить их количество на единицу поверхности. Загрузка материалов по азидным группам составила 2,2 и 2,7 нм<sup>-2</sup> для слюды и алюминия, соответственно. Поверхность слюды дополнительно модифицировали разветвленным полиэтиленмином массой 25 кДа. Образцы слюды показали способность адсорбционно иммобилизовать нано- и микрообъекты. Такое свойство может быть полезным для их использования в качестве субстратов для атомно-силовой микроскопии (АСМ), что было показано на примере эритроцитов и экзосом.*



Неорганические материалы широко используются на практике в качестве носителей для решения многих синтетических и аналитических задач [1, 2]. Так, твердофазные стеклянные носители с контролируемым размером пор используются для синтеза биомолекул, в частности олигонуклеотидов [2]. Стекло, кварц, кремний и другие неорганические подложки являются основой для создания разнообразных биоаналитических систем [1–5]. Вышеуказанные практические применения неорганических субстратов требуют их химической модификации для обеспечения необходимых характеристик поверхности и введения функциональных групп, необходимых для ковалентного связывания с биомолекулами.

Кремнийорганические соединения являются удобным реагентом для модификации неорганических материалов. Среди кремнийорганических соединений, применяемых для функционализации поверхности, чаще всего используют триметокси- и триэтоксисиланы в связи с их относительно низкой реакционной способностью, что облегчает работу с ними [6]. Трихлорсилановые реагенты гораздо более реакционноспособны и более эффективно модифицируют поверхности. Однако высокая реакционная способность накладывает ряд требований, таких как использование инертных растворителей и проведение процесса в отсутствие следов воды [5, 7].

В приведенной работе мы применили ранее описанную для модификации стекла и кремния методику с использованием (3-хлорпропил)трихлорсилана [5, 7] для модификации слюдяных и алюминиевых пластин азидными группами. Целью работы являлась проверка работоспособности методик на материалах различной природы и оценка их эффективности.

**Результаты и обсуждение.** В качестве материалов для модификации выбраны тонкие алюминиевые пластины (алюминиевая фольга) и слюда. Малая толщина выбранных материалов позволяет не учитывать поверхность боковых граней и облегчает оценку площади поверхности, которая, в свою очередь, связана с массой материалов. Пластины слюды и алюминия разрезали на кусочки размером  $2 \times 4$  мм для проведения их анализа в фотометрической кювете.

Для функционализации слюды и алюминия азидными группами использовали ранее описанный протокол модификации поверхности хлорпропильными группами [5, 7] с последующим нуклеофильным замещением хлоридных групп на азидные. Для анализа азидных групп на поверхности использовали реакцию азид-алкинового циклоприсоединения соединения, содержащего ДМТ-группу с её последующим отщеплением и фотометрическим определением ДМТ-катиона при 505 нм [7]. В качестве референсного образца использовали реакцию циклоприсоединения в отсутствие катализатора. Анализ проводили, помещая модифицированный материал в кварцевую микрокювету, содержащую 300 мкл 5% раствора дихлоруксусной кислоты. Загрузка по функциональным группам составила  $2,7 \pm 0,1$  азидных групп на квадратный нм для алюминиевой фольги и  $2,2 \pm 0,2$  нм<sup>-2</sup> для образцов слюды. Референсные образцы показали сигнал, который находился на пределе чувствительности спектрофотометра.

Образцы слюды также модифицировали полиэтиленмином по методике, описанной для стекла и кремния [5, 7]. Эта модификация представляет интерес для использования в АСМ, поскольку полимерный слой позволяет иммобилизовать наноразмерные объекты из раствора. Успех модификации был подтверждён адсорбционной иммо-

билизацией наночастиц серебра (аналогично иммобилизации на стекле [5]).

Подложки из слюды, модифицированной полиэтиленгликолином, имели достаточно гладкую поверхность с шероховатостью  $0,70 \pm 0,09$  нм. Величина шероховатости превышала показатель шероховатости обычной немодифицированной слюды, который в условиях измерения составлял  $0,14 \pm 0,02$  нм. Как показано на рис. 1, поверхность модифицированной слюды обладает значительно большими адгезионными свойствами, что способствует адсорбционной иммобилизации нано- и микрообъектов.

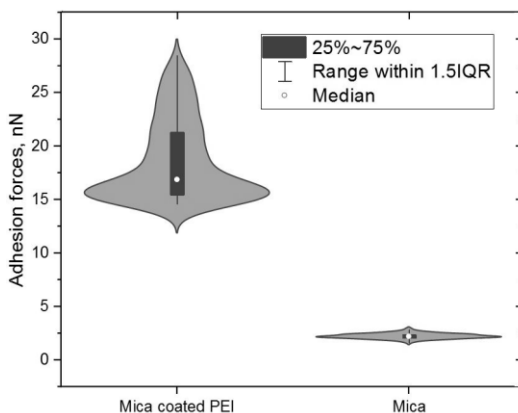


Рис. 1. Адгезионные свойства обычной слюды и слюды, модифицированной полиэтиленгликолином

Подложки показали способность иммобилизовать биологические объекты, такие как эритроциты и экзосомы. Замачивание подложек в соответствующих коллоидных растворах в течение менее часа позволило получить эти биообъекты в обособленной пригодной для сканирования форме (рис. 2). Иммобилизованные эритроциты имели

характерные размеры и форму. Средний диаметр и высота иммобилизованных экзосом составили  $54,41 \pm 7,07$  нм и  $10,45 \pm 2,89$  нм соответственно, что согласуется с предыдущими результатами [8].

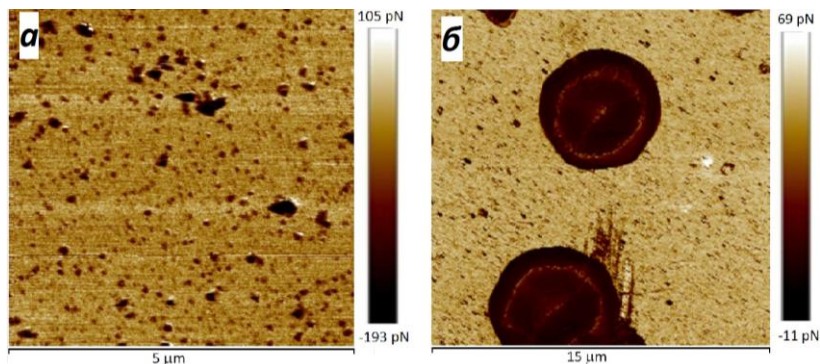


Рис. 2. АСМ-сканы (карты адгезионных свойств) экзосом (*a*) и эритроцитов (*b*), иммобилизованных на полиэтиленимин-модифицированных слюдяных подложках

Как видно на рис. 2 (*a*, *b*), адгезия подложки намного превышает адгезию иммобилизованных объектов. Мы предполагаем, что повышенная липкость модифицированной слюды создает дополнительный контраст на сканах адгезии. Этот эффект может быть полезен для анализа объектов малой толщины, например, наночастиц графена, толщина которых соизмерима с шероховатостью модифицированной слюды.

## Литература

1. One-step, acid-mediated method for modification of glass surfaces with N-hydroxysuccinimide esters and its application to the construction of microarrays for studies

of biomolecular interactions / S. Park [et al.] // *Bioconjug. Chem.* – 2010. – Vol. 21, No. 7. – P. 1246–1253.

2. Laurent A. Parameters Controlling the One-Step Derivatization of Controlled Pore Glass with a Diol for Solid-Phase Synthesis of 3'-Modified Oligonucleotides / A. Laurent, C. Chaix // *Org. Process Res. Dev.* – 2006. – Vol. 10, No. 3. – P. 403–408.

3. Synthetic Modification of Silica Beads That Allows for Sequential Attachment of Two Different Oligonucleotides / C. Zhao [et al.] // *Bioconjugate Chem.* – 2006. – Vol. 17, No. 3. – P. 841–848.

4. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials / S. Datta [et al.] // *3 Biotech.* – 2013. – Vol. 3, No. 1. – P. 1–9.

5. Modification of Ag SERS-active surface to promote charged analytes adsorption: effect of  $\text{Cu}^{2+}$  ions / B. V. Ranishenka [et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2021. – Vol. 12. – P. 902–912.

6. Surface Modification of Magnetic Nanoparticles with Alkoxysilanes and Their Application in Magnetic Bioseparations / I. J. Bruce [et al.] // *Langmuir* – 2005. – Vol. 21, No. 15. – P. 7029–7035.

7. Graphene oxide functionalization via epoxide ring opening in bioconjugation compatible conditions / B. Ranishenka [et al.] // *FlatChem.* – 2021. – Vol. 27. – P. 100235.

8. Biomechanical Properties of Blood Plasma Extracellular Vesicles Revealed by Atomic Force Microscopy / V. Bairamukov [et al.] // *Biology* – 2021. – Vol. 10, No. 1:4.

## **FEATURES OF IONIC AND MOLECULAR TRANSPORT IN THE NAFION MEMBRANE BY NMR**

**N. A. Slesarenko<sup>1</sup>, A. V. Chernyak<sup>1,2</sup>, V. I. Volkov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka,  
Moscow Region, Russia

<sup>2</sup>Science Center in Chernogolovka of RAS, Chernogolovka,  
Moscow Region, Russia

In modern electrochemical technologies and ion separation processes ion exchange sulfonic cation membranes are widely used. Of particular interest are Nafion perfluorinated membranes and sulfonated cation-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene in the acidic ionic form [1], as they are an important component of low temperature fuel cells. The creation of new materials requires the study of electromass transfer. These studies are mainly concerned with macroscopic transport processes. However, to understand the mechanism of membrane selectivity, it is necessary to study the microscopic mobility of ions and molecular translations. To obtain unique information about the structural and dynamic characteristics of complex molecular systems NMR is successfully used [2, 3].

Features of water mobility and self-diffusion of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  cations in the Nafion membrane have been established by NMR relaxation method and PFG NMR.

For the ionic forms of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  the self-diffusion coefficients of water, calculated from the local mobility and the measured by PFG NMR differ by no more than 2 times. This is a good agreement, taking into account the approximate

calculation of self-diffusion from the Einstein relation. The macroscopic self-diffusion of cations is controlled by the local movement of the water molecule through a continuous network of hydrogen bonds, which is formed at a sufficiently high water content ( $\lambda$  6.4 (mol) in the form of  $\text{Li}^+$  and 5.1 in the form of  $\text{Na}^+$  at a relative humidity = 75%). For the ionic form of  $\text{Cs}^+$ , the measured water self-diffusion coefficient is an order of magnitude smaller than the calculated one. At RH=75% in the ionic form  $\text{Cs}^+$ , the water content  $\lambda$  is 1.5 mol per sulfo group. Three water molecules per two sulfo groups is not enough to form a continuous network of hydrogen bonds, and this network is broken. The rapid local rotation of the water molecule (causing spin relaxation) does not correlate with the translational jump, since the rotational frequency is higher than the translational frequency.

It has been shown that macrotransfer is controlled by the movement of molecules and ions near sulfo groups. Lithium and sodium cations, whose hydration energy is higher than the energy of hydrogen bonds of water, move together with water molecules. The cesium cation, which has a low hydration energy, jumps between neighboring sulfo groups (Fig. 1).

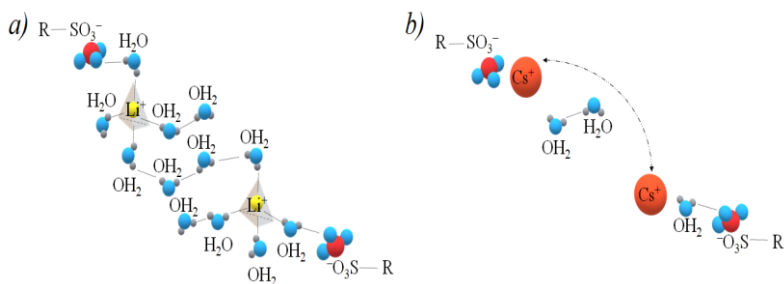


Fig. 1. Schematic representation of cation transport a)  $\text{Li}^+$  and b)  $\text{Cs}^+$  in the Nafion membrane

Acknowledgments. NMR measurements were performed using equipment of the Multi-User Analytical Center of the Institute of Problems of Chemical Physics RAS and Science Center in Chernogolovka RAS with the support of State Assignment of the Institute of Problems of Chemical Physics RAS (state registration No 0089-2019-0010/AAAA-A19-119071190044-3).

## References

1. Volkov V. I. Ion and Molecular Transport in Solid Electrolytes Studied by NMR / V. I. Volkov, A. V. Chernyak, N. A. Slesarenko, I. A. Avilova. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 23. – P. 5011–5051.
2. Volkov V. I. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR / V. I. Volkov, A. V. Chernyak, I. A. Avilova, N. A. Slesarenko, D. L. Melnikova, V. D. Skirda. // *Membranes* – 2021. – Vol. 11. – P. 385–448.
3. Volkov V. I. Mobility of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> Cations in Sulfocation-Exchange Membranes Based on Polyethylene and Grafted Sulfonated Polystyrene Studied by NMR Relaxation / V. I. Volkov, N. A. Slesarenko, A. V. Chernyak, V. A. Zabrodin, D. V. Golubenko, V. A. Tverskoy, A. B. Yaroslavtsev. // *Membr. Membr. Technol.* – 2022. – Vol. 12. – P. 214–220.



## **ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАВИТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**О. П. Стебелева, Л. В. Кашкина**

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

Значительные материальные и энергетические затраты при синтезе нанотрубок, фуллеренов, наноалмазов обуславливают их высокую стоимость. Поэтому актуальными являются не только поиск новых экологически безопасных и энерговыгодных технологий получения углеродных наноматериалов, но и достижения промышленных эффектов при использовании этих материалов в качестве модификаторов в достаточно узком диапазоне концентраций. Гидродинамическая кавитационная технология, основная концепция которой заключается в том, чтобы использовать энергию, выделяемую при схлопывании кавитационных пузырьков, для интенсификации различных химических и механических процессов, демонстрирует большой потенциал для замены традиционным методам синтеза наноматериалов [1]. Приведены результаты модификации свойств топливных, строительных, смазочных и поглощающих композиций углеродосодержащими материалами, приготовленных с помощью гидродинамической кавитации в роторном кавитационном миксере.

Кавитация – это явление, при котором наблюдается рост и разрушение кавитационных пузырьков в течение короткого периода времени. При этом выделяется энергия, которую можно разделить на составляющие. Механи-

ческая часть обусловлена высокими напряжениями сдвига в жидкости, распространением ударных волн при коллапсе микропузырька; тепловая часть сопровождается образованием локальных горячих точек и мгновенным нагревом жидкости вблизи схлопывающегося пузырька; и химическая, при которой в воде происходит образование гидроксильных радикалов с высоким окислительным потенциалом за счет реакций механолиза [2]. При обработке углеродосодержащих суспензий различной концентрации кавитацией наблюдается диспергирование и снижение размера частиц твердой фракции, повышение коагуляционной устойчивости за счет влияния на поверхностный слой частиц и образование новых углеродных структур. Если в качестве углеродосодержащего материала используется сажа, то в результате кавитационной обработки происходит разрушение вторичных сажевых частиц: агломератов (ансамбль агрегатов, образующий рыхлый пространственный каркас) и агрегатов (цепочек, состоящих из сажевых сферических глобул) до первичных с типичным размером 15–300 нм.

Авторами [3] было показано, что при гидродинамическом диспергировании низкоконцентрированной водной суспензии древесной сажи за счет возникающих кавитационных эффектов возможно получение углеродного материала, содержащего малые концентрации фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  (кавитационно-активированный углеродный материал (КАУМ)). Диспергирование осуществлялось в гидродинамическом генераторе роторного типа с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля в режиме суперкавитации. Мощность двигателя 1 кВт, объем рабочей камеры  $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ , частота вращения ротора 10000 об/мин. При кавитационной обработке наблюдалось изменение дисперсного состава с уменьшением среднего размера частиц:

средний размер частиц для древесной сажи 73.5 нм и для КАУМ – 63.5 нм.

Полученный материал ведет себя как активный наномодификатор для строительных композиций. Показано, что опытные образцы бетона, приготовленные с постоянным водоцементным отношением и концентрацией модифицирующей добавки КАУМ <0.1% масс. обладают повышенной прочностью на сжатие в сравнении с контрольным образцом почти на 60%. Обнаружено, что при добавлении КАУМ в количестве <1% масс. значение микротвердости для образцов цементного камня возрастает в 1.7 раза по сравнению с образцом цемента без КАУМ и приводит к появлению фибриллярной структуры цементного камня. Были проведены поисковые исследования строительных композиций на основе серного вяжущего, для этого приготовлены составы при соотношении песка и серы 60:40 (%), затем смесь песка, серы и модификатора КАУМ при постоянном перемешивании нагревалась до 140 °С, выдерживалась 1 мин и разливалась по формам. Добавление в композицию модификатора КАУМ производилось таким образом, чтобы общее соотношение песка и серы сохранялось. Микротвердость по Виккерсу образца серобетона с содержанием КАУМ менее 1% масс. увеличилась более чем на 35%, и на 16% в образце с содержанием КАУМ больше 1% масс. по сравнению с контрольным образцом. Микроскопические исследования поверхности образцов серобетона показали, что КАУМ в качестве модификатора увеличивает трещиностойкость серобетона.

Приготовление опытных смазочных композиций осуществлялось путем добавления в 50 мл индустриального масла И-20А порошка КАУМ, предварительно растворенного в капле бензина, с последующим механическим перемешиванием в течение 1–2 минут. Используемые кон-

центрации порошка до 0.1% масс. В результате проведенных экспериментов на машине трения КТ-2 с испытуемой парой сталь ШХ15 – сталь 45 (подставка – подшипник, нагрузка  $P = 25$  Н, скорость вращения 800 об/мин) установлено, что добавление КАУМ в малых весовых концентрациях в индустриальное масло приводит к значительному уменьшению (почти в два раза) износа трущихся стальных поверхностей.

Показана возможность получения поглощающих полимерных материалов СВЧ–диапазона с использованием дешевого технического углерода в качестве наполнителя взамен фуллереносодержащих саж и многослойных углеродных нанотрубок. Технический углерод марки Т-900 был предварительно обработан в гидродинамическом кавитационном миксере в режиме суперкавитации [4]. Весовой анализ позволил показать, что адгезия углерода в виде фуллереносодержащей сажи с массовой долей фуллерена 11% из активной суспензии при различных режимах пропитки образцов полимерного материала выше, чем у технического углерода различных марок. Однако использование этого углеродного материала в качестве наполнителя для экранирующих поверхностей нецелесообразно из-за высокой цены исходной фуллереносодержащей сажи. Образцы пенополиуретана с наполнителями из технического углерода марки Т-900 в видеобработанной кавитацией суспензии обладают поглощающей способностью в диапазоне СВЧ не хуже, чем промышленные образцы пористого поглощающего материала американской фирмы Cumming microwave (марка C-RAM MT-22).

Проведены экспериментальные исследования реологических и седиментационных свойств и параметров горения водоугольного топлива (ВУТ): времени воспламенения капли, полнота ее сгорания и количества антропогенных

выбросов в зависимости от способа приготовления топливных смесей. Для этого использовались угли Канско-Ачинского бассейна (Россия). Показано, что кавитационный метод получения ВУТ улучшает реологические и седиментационные свойства готового топлива, снижает вредные выбросы оксида азота при сжигании и влияет на параметры горения в сравнении с простым перемешиванием при приготовлении.

Метод гидродинамического воздействия, который усилен кавитационными эффектами и используется в области обработки материалов может успешно применяться и для получения дешевых углеродных модификаторов на основе древесной сажи или технического углерода. Поиск экспериментальные исследования влияния кавитации на свойства обрабатываемых жидкостей вносят вклад в фундаментальное понимание технологии синтеза новых наноматериалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-48-243001.

## **Литература**

1. Sun X., Chen S., Liu J., Zhao S., Yoon J. Y. Hydrodynamic Cavitation: A Promising Technology for Industrial-Scale Synthesis of Nanomaterials // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – № 8. – P. 259. doi:10.3389/fchem.2020.00259.
2. Kuppa R., Moholkar V. S. Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2010. – №17(1). – P. 123–131. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.05.011.

3. Kashkina L. V., Kulagin V. A., Stebeleva O. P., Likhachev D. S., Petrakovskaya E. A. Synergy Nanostructuring Carbon Materials Based on Cavitation // Technologies Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. – №3(4). – P. 310–325.

4. Stebeleva O. P., Kashkina L. V., Petrakovskaya E. A., Rubleva T. V., Nikitin S. L., Vshivkova O. A. Nonequilibrium carbon black suspensions used in synthesis of polymer composite material // Journal of Physics: Conf. Ser. – 2020. – №1515(2). – P.022003.

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ В МАТЕРИАЛАХ. СВОЙСТВА ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ

**В. Г. Сурсаева**

Институт физики твердого тела, РАН,  
г. Черноголовка, Россия  
sursaeva@issp.ac.ru

*В работе представлены экспериментальные результаты изучения движения специально изготовленных одиночных тройных стыков с границами наклона  $[10\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}0]$ . Приводятся количественные значения кинетических свойств границ зерен. При движении тройного стыка по стыковой кинетике гистерезис стыковой подвижности не наблюдается.*

Как наука о материалах достигла понимания свойств, учитывая влияние границ зёрен, так и изучение свойств тройных стыков, которые представляют собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три зернограничные поверхности, много прояснит в свойствах внутренних поверхностей раздела. Тройные стыки могут рассматриваться как дефекты по отношению к границам зерен, которые они соединяют, так же как границы зерен являются дефектами по отношению к самим зернам. Несмотря на то, что исследование свойств тройных стыков является естественным продолжением изучения влияния внутренних и внешних поверхностей на рост зёрен, специфическое поведение тройных стыков остается относительно малоизученным. Исследование структуры и процессов, происходящих вблизи тройных стыков, на атомном уровне также находится на начальном этапе. Экспериментально структуру тройного стыка никто не изучал.

Наличие тройных стыков приводит к увеличению в системе энергии, которую можно охарактеризовать как энергию на единицу длины линии тройного стыка. Важно отметить, что с энергетической точки зрения в нанокристаллических материалах снижение энергетического вклада от линий тройных стыков является частью движущей силы роста зёрен. Долгое время считалось, что тройные стыки обладают бесконечной подвижностью, и их влияние не учитывалось при изучении тех или иных процессов. Сопоставление данных, полученных на индивидуальных тройных стыках, с результатами на поликристаллах позволяет выявить степень участия тройных стыков в различных процессах на разных температурных стадиях. Согласно подходу, предложенному в [1], движение тройного стыка описывается безразмерным параметром  $\Lambda$ , характеризующим тормозящее влияние тройного стыка на движение системы из границ зёрен с тройным стыком. При малых  $\Lambda$  скорость движения системы  $V_{CT}$  определяется подвижностью стыка – *стыковая* кинетика. При больших  $\Lambda$  стык не тормозит движение границ, скорость движения системы границ зёрен с тройным стыком  $V_{ГЗ}$  не зависит от подвижности тройного стыка (определяется лишь свойствами границ и движущей силой) – *граничная* кинетика. Существует температура (интервал температур) при которой происходит переход от *стыковой* кинетики движения системы к *граничной*.

Можно выделить следующие закономерности движения тройных стыков [1]:

– при относительно низких температурах стыки демонстрируют *стыковую* кинетику, для которой характерны большие значения энтальпии активации  $H$  и  $A_0$  предэкспоненциального множителя;



– существует температура (интервал температур), в котором происходит изменение кинетики движения (температура определяется структурными особенностями тройных стыков);

– при относительно высоких температурах наблюдается *граничный* режим кинетики, характеризующийся низкими значениями энтальпии активации  $H$  (сравнимыми с энергией активации при движении одиночных границ зерен) и сопровождающийся увеличением угла в вершине тройного стыка.

До температуры перехода лимитирующей стадией является достройка третьей границы. На низкотемпературном участке движения тройного стыка границы зёрен обладают большой подвижностью и не могут оказывать тормозящего влияния на движение всей системы. Энтальпия активации же движения системы границ зерен с тройным стыком достаточно велики на этом участке.

Есть две точки зрения на роль тройных стыков. Одни считают, что свойства тройных стыков определяются исключительно свойствами границ зёрен. Мы же придерживаемся точки зрения, что тройные стыки являются самостоятельным дефектом, который в отличие от классических представлений, характеризуется, например, конечной подвижностью. В зависимости от соотношения подвижностей границ его составляющих и подвижности тройного стыка из условий термодинамики существует время релаксации углов в стыке к своему равновесному положению. Чем больше подвижность тройного стыка, тем меньше время релаксации к равновесному значению.

Цель работы – экспериментальное исследование кинетических и термодинамических свойств тройных стыков для получения значений подвижности тройного стыка и проявления гистерезиса в зависимости от их кристаллогеометрии и температуры.

Работы выполнены на индивидуальных специально изготовленных тройных стыках. Исследованные стыки образованы границами наклона  $[11\bar{2}0]$  и  $[10\bar{1}0]$ . Двумерные трикристаллы с границами наклона  $[11\bar{2}0]$  и  $[10\bar{1}0]$  были выращены из высокочистого Zn (99.999%) с помощью модифицированного Bridgman метода [1]. Исследование процесса миграции тройных стыков было проведено на плоских ( $10 \times 2 \times 100$  мм) образцах по методике с постоянной движущей силой [1]. Наблюдалось и фиксировалось *in-situ* движение и форма тройных стыков в ходе высокотемпературного отжига в температурном интервале  $350 \div 410$  °С с использованием поляризованного света в оптическом микроскопе. Для изотермических отжигов применялась схема ступенчатого нагрева на  $5 \div 10$  °С и схема ступенчатого охлаждения на  $5 \div 10$  °С. Каждый изотермический отжиг продолжался  $60 \div 300$  с; температура в высокотемпературной приставке к микроскопу стабилизировалась в течение нескольких секунд. Отжиги проводились в защитной атмосфере чистого аргона, что предохраняло образцы от окисления. Подобно границам зерен надежные данные подвижности тройного стыка могут быть получены в ходе стационарного движения. Однако стационарное движение зернограницных систем с тройным стыком возможно только в очень узком классе геометрических конфигураций, приведенных на рис. 1. Такая зернограницная система может двигаться стационарно, а анализ её движения позволяет нам понять влияние подвижности тройного стыка на его миграцию.

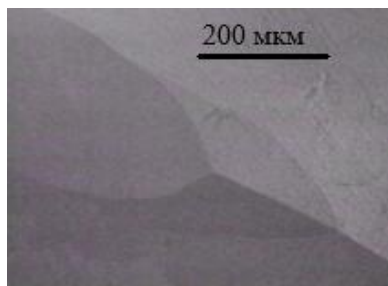


Рис. 1. Видеокادر тройного стыка с границами наклона  $[11\bar{2}0]$  и углами разориентации  $30^\circ, 30^\circ, 60^\circ$

Выбор кристаллографических характеристик стыков обусловлен тем, что мы хотели изучить движение стыков со стыковой кинетикой. Подвижность системы границ зерен с тройным стыком рассчитывалась исходя из экспериментально измеренных значений ее скорости движения в соответствии с формулами [1]

$$A_{TC} \equiv \frac{V \cdot a}{2 \cos \theta - \sigma_3 / \sigma} = m_{TC} \sigma_{ГЗ} a = A_{0TC} \exp\left(-\frac{H_{TC}}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $A_{TC}$  – приведенная подвижность тройных стыков,  $H_{TC}$  – энтальпия активации, угол в вершине тройного стыка  $\theta$ ,  $a$  – ширина среднего зерна,  $V$  – экспериментально измеренная скорость движения системы границ с тройным стыком,  $\sigma$  – зернограничная энергия.

**Экспериментальные результаты.** Рассмотрим движение тройных стыков с большеугловыми границами.

На рис. 2 температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона  $[11\bar{2}0]$  и углами разориентации боковых границ  $30^\circ$ , достраиваемой третьей границы  $60^\circ$ . Энтальпия активации 6.42 эВ.

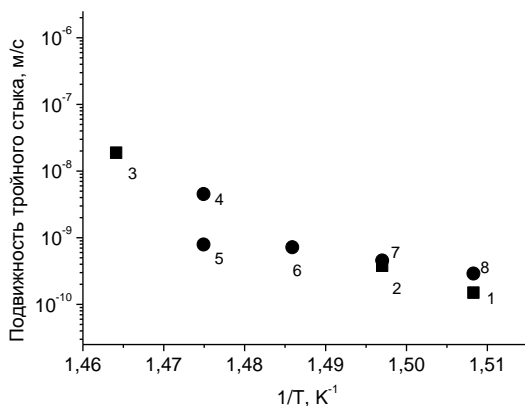


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона  $[11\bar{2}0]$  и углами разориентации  $30^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ . Точки (■) соответствуют значениям подвижности, полученной в ходе изотермического отжига по схеме ступенчатого нагрева, а точки (●) получены по схеме ступенчатого охлаждения

На рис. 3 температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона  $[10\bar{1}0]$  и углами разориентации боковых границ  $25^\circ$  и  $23^\circ$ , а достраиваемой третьей границы  $48^\circ$ . Энтальпия активации 3.2 эВ. Движение тройного стыка с боковыми границами наклона  $[10\bar{1}0]$ , углами разориентации боковых границ  $38^\circ$  и  $43^\circ$ , а достраиваемой малоугловой границы  $5^\circ$ , представлено на рис. 4 температурной зависимостью подвижности этого тройного стыка. Энтальпия активации 9.8 эВ.

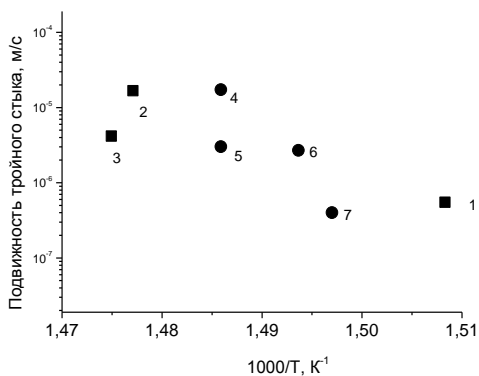


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона  $[10\bar{1}0]$  и углами разориентации  $23^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $48^\circ$ . Точки (■) соответствуют значениям подвижности, полученной в ходе изотермического отжига по схеме ступенчатого нагрева, а (●) получены по схеме ступенчатого охлаждения

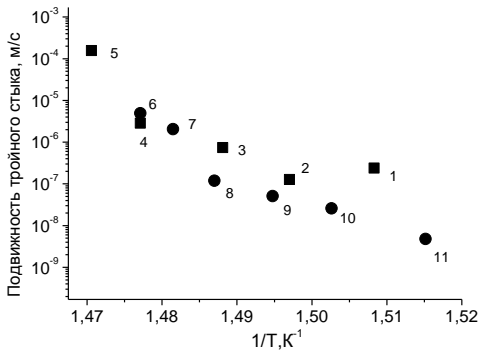


Рис. 4. Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона  $[10\bar{1}0]$  и углами разориентации  $38^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $5^\circ$ . Точки (■) соответствуют значениям подвижности, полученной в ходе изотермического отжига по схеме ступенчатого нагрева, а точки 6–11 (●) получены по схеме ступенчатого охлаждения

Кинетические свойства тройных стыков зависят от структуры тройных стыков. Структура тройных стыков зависит от структуры границ, которые составляют тройной стык. Параметр торможения  $\Lambda$  для границ наклона  $[10\bar{1}0]$  не превышает значения 2, а для  $[11\bar{2}0]$  составляет лишь 0.1. Параметр торможения отличается для границ наклона  $[10\bar{1}0]$  с разной комбинацией углов разориентации. С малоугловой достраиваемой границей он больше, чем для большеугловой. Это означает, что малоугловая граница достраивается легче и меньше тормозит движение зернограницной системы. Тогда как при граничной кинетике параметр торможения может быть несколько десятков и сотен. Подвижность тройного стыка зависит от кристаллогеометрии границ его составляющих. Значения подвижности тройного стыка для системы границ наклона  $[11\bar{2}0]$  на три порядка ниже, чем для системы из границ наклона  $[10\bar{1}0]$ . Значения подвижности для тройного стыка с достраиваемой малоугловой границей на порядок выше, чем для достраиваемой большеугловой границы.

Как видно из графиков температурной зависимости подвижностей тройного стыка (рис. 2–4) на линейной зависимости не наблюдается гистерезис подвижности тройного стыка. Можно предположить, что углы в тройном стыке устанавливаются с определенной скоростью. Поскольку при движении по стыковой кинетике перемещение границ тормозится тройным стыком и лимитируется подвижностью тройного стыка, то мы имеем дело со стационарным движением. Углы в тройном стыке равновесные и гистерезис не наблюдается.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00168).

## Литература

1. Czubayko U., Sursaeva V. G., Gottstein G., Shvinderman L. S. Influence of Triple Junctions on Grain Boundary Motion. Acta mater. – 1998. – Vol.46, No 4. – P. 5863–5871.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ

О. Б. Томилин, Л. В. Фомина

Национальный исследовательский Мордовский  
государственный университет им. Н. П. Огарева,  
г. Саранск, Россия

В настоящей работе исследовано электронное строение основного и возбужденных состояний экзодральных производных фуллеренов  $C_{60}$ , принадлежащих к семейству траннуленов (Tr). Структурной особенностью траннуленов является наличие в углеродном каркасе специфического структурного мотива – *all-транс*-[18]аннулена (Tr18). Tr18 представляет собой 18-членный сопряженный углеродный цикл, в котором все двойные связи находятся в *транс*-конфигурации.

Впервые подобные структуры были изучены фон Шлейером с сотрудниками [1], которые показали, что существование, устойчивость и свойства Tr обусловлены особым типом сопряжения *p*-атомных орбиталей, отличным от  $\pi$ -электронного сопряжения Хюккеля. В Tr18 реализуется сопряжение с ориентацией атомных *p*-орбиталей по нормальям к цилиндрической поверхности, на которой располагаются атомы углеродного остова (рис. 1). Такой тип сопряжения назван *in-plane* – электронным сопряжением [1]. Существование *in-plane* – электронного сопряжения постулируется при исследовании короткоживущих циклических углеродных молекул  $C_n$  масс-спектрометрией [2]. Также синтезированы экзодральные



производные фуллеренов  $C_{60}$  с фрагментом Tr18, которые при электронном возбуждении образуют относительно долго живущие возбужденные состояния [3]. Таким образом, исследование механизма стабилизации возбужденных состояний фуллерена является актуальной задачей.

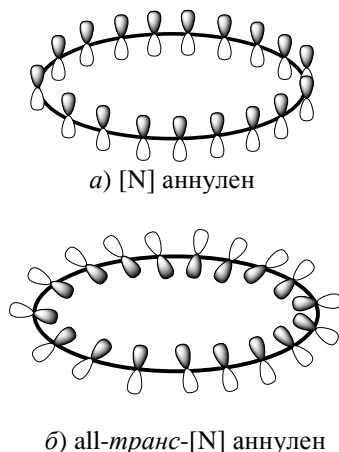


Рис. 1. Ориентация  $p$ -атомных орбиталей в [N] аннуленах

**Объекты и методы исследования.** Объектами исследований являлись экзоэдральные производные фуллерена  $C_{60}(I_h)$ , содержащие Tr18. Рассмотренные соединения представлены общими формулами:  $C_{60}F_{15}[R]_3$ , где  $R = CBr(COOC_2H_5)_2 - 1$ ;  $CBr(COOC_2H_5)_2 - 2$ ;  $C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 - 3$ ;  $F - 4$ ;  $C_{60}[R]_6$ , где  $R = C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 - 5$ ,  $F - 6$ ;  $C_{60}Cl_{30} - 7$ . Расположение аддендов в производных фуллерена показано на рис. 2.

All-транс-[18] аннуленовые циклы на рис. 2. выделены красным цветом.

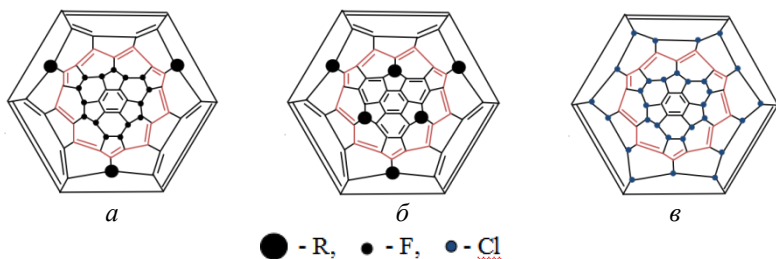


Рис. 2. Диаграммы Шлегеля рассмотренных фуллеренов: а)  $C_{60}F_{15}[R]_3$ , б)  $C_{60}[R]_6$ , в)  $C_{60}Cl_{30}$

Исследования проводились методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G(d). Для каждого из рассмотренных фуллеренов, наряду с основным состоянием, были также рассчитаны по 20 низших однократно возбужденных синглетных состояний. Оценка энергии синглет-синглетных переходов проводилась в рамках нестационарной теории функционала плотности TDDFT/B3LYP/3-21G. Используемые методы расчета реализованы в пакете прикладных программ Firefly [4].

**Обсуждение результатов.** Расчёты показали, что длины связей  $R(C-C)$  между атомами углерода в Tr фуллеренов 1–7, изменяющиеся в интервале 1,38–1,42 Å, достаточно близки к длинам связей в бензоле (1,40 Å). Альтернирование длин связей не превышает 0,02 Å. Указанные структурные особенности являются признаками ароматичности Tr18, входящих в углеродный каркас фуллеренов 1–7.

Наличие в углеродном каркасе фуллеренов 1–7 Tr18 находит отражение и в структурах ВЗМО (НОМО) и НВМО (ЛУМО). Расчеты показали, что ВЗМО и НВМО рассмотренных фуллеренов либо дважды вырождены (галогенфуллерены 4, 6, 7), либо имеют незначительное расщепление ВЗМО и НВМО. НВМО и ВЗМО фуллеренов

1–7 характеризуются практически полной локализацией электронной плотности на атомах углерода Tr18.

**Стабилизация возбужденного состояния.**

Электронные переходы при возбуждении фуллеренов сопровождаются внутри- или межмолекулярным переносом электронной плотности между донорными и акцепторными фрагментами системы. Изучение перераспределения зарядов между структурными фрагментами траннуленов при возбуждении весьма существенно, так как характер заполнения потенциально ароматического Tr18 электронами будет существенно влиять на его стабилизирующий эффект. Найдены величины суммарных эффективных зарядов  $Q_{\text{эфф}}$  по Малликену на атомах Tr18 фуллеренов 1–7 основных  $S_0$  ( $Q_{\text{эфф}}(S_0)$ ) и возбуждённых  $S^i_1$  состояний ( $Q_{\text{эфф}}(S^i_1)$ ). Оценка изменения величин суммарных эффективных зарядов на атомах Tr18 для всех рассмотренных переходов  $S_0 \rightarrow S^i_1$  по формуле (1) представлена в таблице.

$$\Delta Q_{\text{эфф}}(S^i_1) = \Sigma(Q_{\text{эфф}}(S^i_1) - Q_{\text{эфф}}(S^i_0)). \quad (1)$$

Таблица

Значения суммарных эффективных зарядов на атомах Tr18

№ фуллера	$Q_{\text{эфф}}(S_0)$ , а.е.	$Q_{\text{эфф}}(S^i_1)$ , а.е.	$\Delta Q_{\text{эфф}}(S^i_1)$ , а.е.
1	1,052	0,910; 0,897; 0,708; 0,697; 0,790	-1,258
2	1,020	1,000; 0,942; 0,564; 0,698; 0,785	-1,041
3	1,044	1,092; 1,101; 0,764; 0,760; 0,841	-0,662
4	0,846	0,846; 0,846; 0,443; 0,546; 0,564	-0,985
5	0,649	0,541; 0,530; 0,514	-0,362
6	0,408	0,242; 0,241; 0,316	-0,425
7	2,758	2,979; 2,979; 3,212; 3,212; 2,796	1,386

Из таблицы следует, что в основном состоянии в фуллеренах 1–7 Tr18 имеют суммарный положительный заряд  $Q_{\text{эфф}}(S_0)$  благодаря индуктивному воздействию остальной части фуллеренов. Это отражается в изменении величины  $Q_{\text{эфф}}(S_0)$  в зависимости от природы адденда. Полученные результаты показывают, что для Tr18 фуллеренов 1–7 не выполняется правило ароматичности Хюккеля « $4N+2$ », поэтому стабилизирующее влияние сопряженной системы Tr18 незначительно.

Перераспределение электронной плотности в процессе электронных переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  приводит к существенному уменьшению величины  $Q_{\text{эфф}}(S_1^i)$  по сравнению с величинами  $Q_{\text{эфф}}(S_0)$ , что указывает на фотоиндуцированный перенос электронной плотности с лигандов и полюсов фуллерена на атомы Tr18. При возбуждении фуллерена 7 происходит дальнейшее увеличение величины положительного суммарного заряда Tr.

Итоговую величину эффективного заряда  $Q^*_{\text{эфф}}$  (а.е.) Tr в фуллеренах 1–7 с учетом всех рассмотренных переходных состояний можно оценить по уравнению (2):

$$Q^*_{\text{эфф}} = Q_{\text{эфф}}(S_0) + \Delta Q_{\text{эфф}}(S_1^i). \quad (2)$$

Величина  $Q^*_{\text{эфф}}$  для фуллеренов 1–6 равна соответственно -0,226; -0,021; +0,382; -0,139; +0,287; -0,016 а.е. Учитывая погрешности используемых методов расчета возбужденных состояний, ограниченное количество учитываемых электронных переходов, можно качественно утверждать, что в возбужденных состояниях фуллеренов 1–6 реализуется сопряженная система Tr18  $C_{18}^0$ , которая по структурным критериям и числу  $p$ -электронов представляет собой ароматическую систему, удовлетворяющую правилу Хюккеля « $4N+2$ ».

Внутримолекулярный перенос электронной плотности в молекуле  $C_{60}Cl_{30}$  (7) приводит к образованию в Tr18 сопряженной системы, которая содержит 14  $p$ -электронов ( $Q^*_{эфф.} = 4,144$  а.е.), что также соответствует правилу Хюккеля « $4N+2$ ».

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что в Tr18 реализуется in-plane – электронное сопряжение, приводящее к особенностям сопряженной системы  $p$ -электронов. Эти особенности заключаются в преимущественной локализации электронной плотности на дважды вырожденных НОМО и LUMO на атомах Tr18. При генерации однократно возбужденных синглетных состояний в рассмотренных фуллеренах реализуется такое перераспределение электронной плотности, которое обеспечивает локализацию на атомах Tr18  $p$ -электронов, число которых удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированное возбужденное состояние производных фуллеренов  $C_{60}$ , принадлежащих к семейству траннуленов.

## Литература

1. Schleyer P. v. R. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon/ P. v. R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev, J. Chandrasekhar, E. Kraka // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – № 116 (22). – P. 101291–10134.
2. Baryshnikov G. V. Odd-Number Cyclo[n]Carbons Sustaining Alternating Aromaticity / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, L. I. Valiulina, A. E. Kurtsevich, T. Kurtén, D. Sundholm, D. Pittelkow, J. Zhang, H. Ågren // J. Phys. Chem. A. – 2022. – № 126. – P. 2445–2452.

3. Burley G. A. Trannulenes with «In-Plane» Aromaticity: Candidates for Harvesting Light Energy / G. Burley // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – 44(21). – P. 3176–3178.

4. Firefly: программный пакет для ab initio квантово-химических расчётов / Разработчик Alex A. Granovsky, – A. Granovsky. – М.: Firefly Project, 2015.

## **РОЛЬ НАНОСТРУКТУРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ТРАНСФОРМАЦИИ СТРУКТУРЫ И ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**Т. М. Ульянова, П. А. Витязь, Л. В. Овсенко,  
Н. П. Крутько, Ю. В. Липай**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск

Среди силикатных композиционных материалов наиболее распространенными и востребованными являются композиты, включающие оксиды алюминия, кремния, магния и титана. Они относительно дешевы и интересны тем, что при термообработке смеси оксидов тройной системы,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  образуются фазы кордиерита с низким термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), а также муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) – упрочняющих соединений [1].

При нагревании смеси оксидов в системе –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  также образуется фаза с низким ТКЛР – тиалит ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ), повышающая термостойкость огнеупорной керамики, и муллит, увеличивающий ее прочность. Однако формирование этих соединений происходит в области температур 1400-1500 °С. С целью снижения температуры образования полезных соединений и получения более качественной огнеупорной керамики вводят различные добавки:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и другие [2], иногда для образования оксида алюминия в матрицу добавляют порошок металлического алюминия [3]. Для повышения

пористости и снижения теплопроводности керамики вводят выгорающие компоненты, а с целью повышения ее плотности и влагостойкости добавляют для заполнения пор различные тонкодисперсные вещества [4], что позволяет в ряде случаев повысить физико-технические характеристики керамических материалов.

**Цель работы.** Процесс формирования огнеупорной керамики при термообработке сопровождается образованием новых фаз и разрушением промежуточных соединений. Основными фазами с низким ТКЛР в изученных системах являются кордиерит и тиалит, они придают термостойкость керамике. Низкую теплопроводность обеспечивает коэффициент теплопроводности материала и его пористость, а прочность определяют фазы муллита и алюмомагнеитовой шпинели. Влияние указанных фаз на свойства керамики противоположны: низкий ТКЛР повышает стойкость материала к резким перепадам температур, пористость снижает его теплопроводность, но они одновременно понижают его прочность. Упрочняющие фазы – муллит и шпинель повышают не только прочность, но и теплопроводность керамики, снижая ее термостойкость. Наша задача заключалась в изучении влияния добавок наноструктурных дисперсий оксида алюминия различной сингонии: кубической ( $\gamma$ ) и гексагональной ( $\alpha$ ) на структуру и свойства огнеупорной керамики с целью повышения ее физико-механических и теплозащитных свойств.

**Экспериментальная часть.** Для получения кордиеритовой керамики использовали исходные компоненты: глину (ТУ У 14.2– 00282049-003-2007 – Украина), тальк (ГОСТ 21234 – РФ) и технический глинозем марки ГНК (ГОСТ 30559 – РФ). Отношение компонентов в пересчете на оксиды:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{MgO}$  составляло 35:52:13 мас.%. В результате отжига образовывались продукты, содержа-



щие фазы кордиерита и муллита. Шихту для муллитотиалитовой керамики приготавливали из глины, глинозема и реактивно чистого оксида титана со структурой рутила марки Р-1 (ГОСТ 9808-84 – Украина). Отношение оксидов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  соответствовало: 30:35:35 (мас.%).

В качестве добавок использовали волокнистые порошки оксида алюминия, полученные по темплатной технологии. Целлюлозные волокна насыщали раствором хлорида алюминия с последующей сушкой и термообработкой, выполняемой по специальному режиму. Полученные волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  подвергали размолу в барабане с фарфоровыми шарами и рассеивали по фракциям, используя набор калиброванных сит [5]. Синтезированные иглообразные частицы длиной 1–3 мкм, состояли из нанозерен оксида алюминия и включали поры микро- и наноразмера (рис. 1). В зависимости от температуры отжига получали наноструктурный оксид алюминия с различной кристаллической структурой: кубической ( $\gamma$ ) или гексагональной ( $\alpha$ ), с размерами наночастиц  $\gamma$ -фазы 5–7 нм и 40–45 нм  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Удельная поверхность полученных порошков составляла соответственно 120 м<sup>2</sup>/г и 35–40 м<sup>2</sup>/г. Наноструктурные добавки вводили в количестве 5, 10, 15 и 20 мас.%. Смеси порошков увлажняли и размалывали в фарфоровом барабане с корундовыми шарами. Из полученной шихты прессовали образцы одноосным статическим методом, заготовки сушили и отжигали при плавном подъеме температуры со скоростью 2 °С/мин, затем проводили их изотермический отжиг при заданных температурах в течение 2 ч.

Структуру и свойства исходных компонентов и полученных образцов керамики после термообработки изучали с помощью рентгенофазового, рентгеноструктур-

ного анализа (дифрактометр Advance 8 – Германия), методом дифференциального термического анализа (STA-409 PC/PG – NEZSCH – Германия), ИК спектроскопии (ИК-Фурье микроскоп Nuregon (Bruker – Германия), электронной микроскопии (JSM-35 JEOL – Япония).

Определение плотности, пористости, влагопоглощения, прочности керамических образцов выполняли стандартными методами. Удельную поверхность наполнителей определяли методом адсорбции азота БЭТ (ASAP-2000 – США). Термический коэффициент линейного расширения керамических образцов определялся на сканирующем электронном dilatометре (DJL 40L PS NETZCH – Германия). Коэффициент теплопроводности определяли при нагревании образцов до 400 и 800 °С.

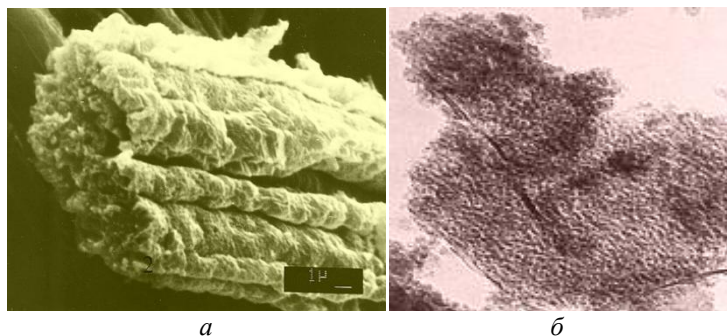


Рис. 1. Микроструктура волокна оксида алюминия: фото поверхности волокна (SCAN) – *а*, наноструктура фрагмента волокна – *б*, (TEM,  $\times 70000$ )

**Обсуждение результатов. Система:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$**  с наноструктурными наполнителями  $\gamma$ - и  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку синтезированный порошок  $\gamma$ -фазы оксида алюминия обладает высокой удельной поверхностью и реакционной активностью, то его взаимодействие с силикатной

матрицей изучали при относительно невысокой температуре 1100–1250 °С, а с наполнителем  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  температура отжига композитов изменялась от 1300 до 1400 °С.

Исследование кристаллической структуры спеченных образцов показало, что они многофазны. Основными образовавшимися соединениями при 1100 °С были: энстатит, силикат алюминия и алюмомагниева шпинель. Оксид кремния присутствовал в виде  $\alpha$ -кварца и  $\beta$ -кристобалита, глинозем сохранял свою исходную структуру  $\alpha$ -корунда.

При введении в силикатную матрицу нанокристаллических наполнителей  $\gamma$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе нагревания композитов до 1200–1250 °С происходило их взаимодействие с компонентами матрицы: энстатитом, содержание последнего уменьшалось, и возрастало количество алюмомагниева шпинели. Кроме того, наноструктурный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  взаимодействовал с избыточным количеством оксида кремния, образуя фазу муллита. С повышением температуры отжига образцов до 1250 °С начиналось образование кордиерита, присутствовали также  $\alpha$ -корунд, алюмомагниева шпинель, клиноэнстатит и  $\beta$ -кристобалит. С повышением температуры отжига до 1400 °С содержание кордиерита возрастало. Поскольку наноструктурные добавки с одной стороны активировали образование упрочняющих фаз муллита и шпинели и одновременно фазы кордиерита, обладающего низким ТКЛР, то для создания композитов с повышенными техническими характеристиками выполнялось планирование и проведение эксперимента по регулированию содержания и структуры активирующих добавок, а также температуры спекания. Введенные добавки повышали пористость материала и понижали его теплопроводность. Экспериментально было определено, что для образования в керамике кордиерита содержание оптимальной добавки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно

составлять 15 мас.%, а интервал температур отжига – 1350–1400 °С, в то время как для повышения содержания в композите алюмомагниево-шпинели и муллита было достаточно добавки 10 мас.% и температуры отжига 1320–1350 °С (рис. 2).

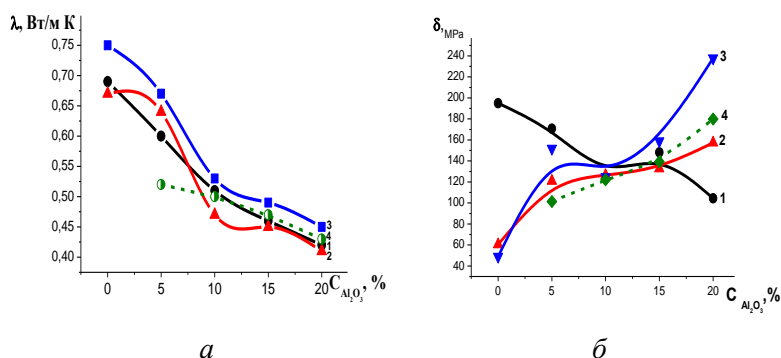


Рис. 2. Зависимости коэффициента теплопроводности – *a* и прочности при сжатии композитов на основе кордиерита – *б*, отожженных при: 1 – 1250 °С, 2 – 1300, 3 – 1350, 4 – 1400 от содержания волокнистого наноструктурного наполнителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Введение 5 мас.% наноструктурного наполнителя было неэффективно по физико-техническим показателям образцов. При добавке 20 мас.% наполнителя резко увеличивалась пористость, влагопоглощение композитов, но снижалась их прочность, хотя улучшалась теплопроводность и ТКЛР. Выбранный состав и режим термообработки позволили получить пористый муллито-кордиеритовый огнеупорный материал со следующими свойствами: кажущаяся плотность – 2,05 г/см<sup>3</sup>, пористость – 16,8%, прочность при сжатии – 180 МПа, теплопроводность – 0,43 Вт/м·К, ТКЛР –  $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , он выдерживал более 100 теплосмен при смене температур: нагрев до 800 °С (воздух) / охлаждение – 10 °С (вода).

**Система:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  с наноструктурными наполнителями  $\gamma$ - и  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Введение активных наполнителей в силикатную систему, содержащую рутил, сопровождалось образованием муллита при 1300–1350 °С, а при 1350–1400 °С – фазы тиалита. Первая фаза упрочняла композиты, а вторая снижала ТКЛР и повышала термостойкость материала. Кроме того, при 1350 °С появлялся расплав силикатных стекол, который обволакивал поверхность волокна, усиливая межграницный контакт. В результате понижалась пористость и повышалась прочность композитов (рис. 3).

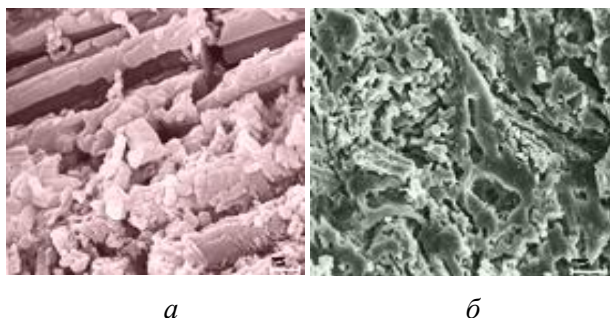


Рис. 3. Микроструктура композита на основе тиалита с 20 мас.% наполнителя  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отожженных при: 1300 °С – *а* и 1350 °С – *б*

Важно отметить, что добавка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  инициировала образование муллита не только на границе с наполнителем, но и во всем объеме материала. В связи с чем прочность керамики возрастала (рис. 5). Введение  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в силикатную матрицу способствовало образованию фазы тиалита уже при 1350 °С, хотя температура его образования 1450–1500 °С. За счет изменения микроструктуры керамики, образования новых кристаллических фаз и организации упрочняющего каркаса, сформированного между

поверхностью волокон и кристаллами силикатной матрицы, активные наполнители увеличивали пористость композитов, понижали теплопроводность и ТКЛР материала (рис. 4), и вместе с тем повышали его прочность и термостойкость (рис. 5).

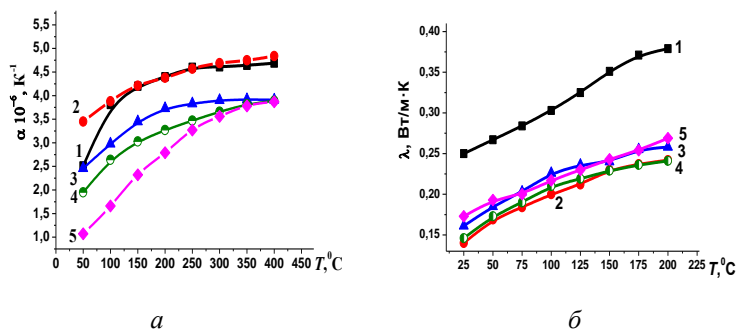


Рис. 4. Изменение ТКЛР (а) и теплопроводности (б) образцов матрицы и композитов на основе титалита, отожженных при температуре 1400 °С, с добавкой наноструктурного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  
 1 – 0 мас.%; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20

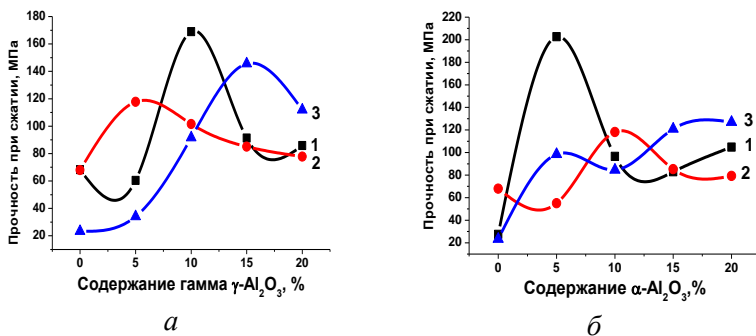


Рис. 5. Прочность при сжатии образцов композитов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  с добавкой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – а и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – б, отожженных при температуре 1300 °С – 1, 1350 °С – 2, 1400 °С – 3

Кроме того, наполнители повышали огнеупорность материалов на 100–150 °С. Контрольный отжиг при 1580 °С образцов с наполнением 15–20%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показал, что они сохранили свою форму, их поверхность была слегка оплавлена из-за образовавшегося расплава щелочных примесей в глине, но разрушения и растрескивания образцов композитов не происходило. В то время как образцы без добавок теряли свою форму и разрушались при 1400–1450 °С.

На основании проведенных экспериментальных исследований и установленных зависимостей влияния наноструктурных волокнистых дисперсий оксида алюминия на микроструктуру и свойства силикатной матрицы были выбраны оптимальные составы и технология приготовления огнеупорной керамики с повышенными техническими характеристиками. Такие материалы находят свое применение в огнеупорных защитных слоях, теплозащитных деталях различной нагревательной аппаратуры, в качестве опоры нагревательных элементов, фильтрующих слоев для очистки горячих жидкостей и газов, а также носителей катализаторов высокотемпературных реакций.

## Литература

1. Кашеев И. Д., Стрелов К. К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров. – М.: Интермет инжиниринг. – 2007. – 752 с.
2. Бирюкова А. А., Джиеналыев Т. Д., Боронина А. В., Хабас Т. А., Погребенков В. М. Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С.148–152.

3. Неввонен О. В. Активированный синтез и спекание керамических материалов систем  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  с добавками нанопорошка алюминия: автореф. дисс. канд.техн.наук – Томск. – 2006. – 20 с.

4. Подболотов К. Б., Дятлова Е. М., Волочко А. Т. Синтез и армирование структуры термостойкой кордиеритомуллитовой керамики при введении волокнистого наполнителя // Новые огнеупоры. – 2016. – № 3. – С. 139–143.

5. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Титова Л. В., Медиченко С. В., Паэмурд Е. С. Структура и физико-химические свойства наноструктурных композиционных порошков на основе тугоплавких оксидов алюминия и циркония // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 106–115.



## СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**В. С. Урбанович<sup>1</sup>, Т. Д. Маликина<sup>1</sup>, В. Е. Ковалев<sup>2</sup>,  
В. С. Нисс<sup>3</sup>, С. В. Григорьев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск  
<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск

<sup>3</sup>Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,  
г. Минск, Беларусь

В последние годы растет интерес к керамике на основе оксида лютеция, которая обладает хорошими физико-химическими свойствами, такими как высокая температура плавления, высокая плотность и эффективность преобразования рентгеновского излучения в видимый свет [1], высокая химическая стабильность. Поликристаллическая керамика обладает рядом преимуществ перед монокристаллами. Эти преимущества включают улучшенную технологичность, более низкую стоимость изготовления, более широкий диапазон составов. Получение такой керамики возможно несколькими методами. В работе [1] керамика  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (5 ат.%) получена вакуумным спеканием при  $T = 1850$  °С. Исходный нанопорошок был получен методом совместного осаждения из водного раствора. Керамика  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , легированная европием, была спечена до относительной плотности  $98 \pm 2\%$  и имела линейное пропускание 41% в диапазоне длин волн 500–1100 нм. В статье [2] изучено получение прозрачной керамики из нанопорошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  методом искрового плазменного спекания и показано преимущество керамики по сравнению с монокристаллами. Спекание проводили при

одноосном давлении 20–100 МПа в вакууме с подачей импульсного постоянного тока (с частотой включения 60 мс/выключения 10 мс). Температуры спекания варьировались от 1000 °С до 1550 °С и выдерживались от 300 с до 36 кс. Получена высокоплотная керамика с мелкими зёрнами при относительно низкой температуре в течение короткого времени спекания. В работе [3] сообщается о производстве прозрачной керамики из 3,3 ат.% Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (нанопорошок получен методом соосаждения) вакуумным спеканием при 1500 °С/10 ч с последующим использованием метода горячего прессования при 1480 °С при давлении 196 МПа в атмосфере аргона. Полученная таким образом керамика Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имела не только плотную микроструктуру и субмикронный размер зерна около 0,6 мкм, но и линейное пропускание 80,0% на длине волны 600 нм.

Спекание керамики при высоких давлениях (НРНТ) имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным спеканием без давления (высокая степень уплотнения материала, меньшее время спекания, малый размер зерна) [4].

Целью данной работы было исследование возможности получения плотных керамических образцов из порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (1 ат.%) НРНТ спеканием и влияния мощности тока нагрева (W) на плотность, микроструктуру и фазовый состав спеченных образцов.

В качестве исходных использовали порошки оксида лютеция и оксида европия, смешанные в необходимой пропорции перетиранием в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение 1 ч с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 120 °С. Далее осуществлялось прессование заготовки при давлении 300 МПа в стальной прессформе и сборка реакционной ячейки.

Спекание образцов осуществляли при давлениях P = 5,5–6,5 ГПа и мощности тока нагрева 1,0–1,4 кВт на

прессовой установке ДО137А усилием 5 МН, оснащенной автоматизированной системой контроля режимов спекания КС-5 [5] в аппарате высокого давления «елочка» в течение 30 с [6]. Отжиг полученных образцов проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при температурах  $T_{отж.}$  200 и 500 °С в течение 4 ч.

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в  $CCl_4$ . Для исследования фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с  $CuK\alpha$  излучением. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega II LMU. Результаты исследований представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

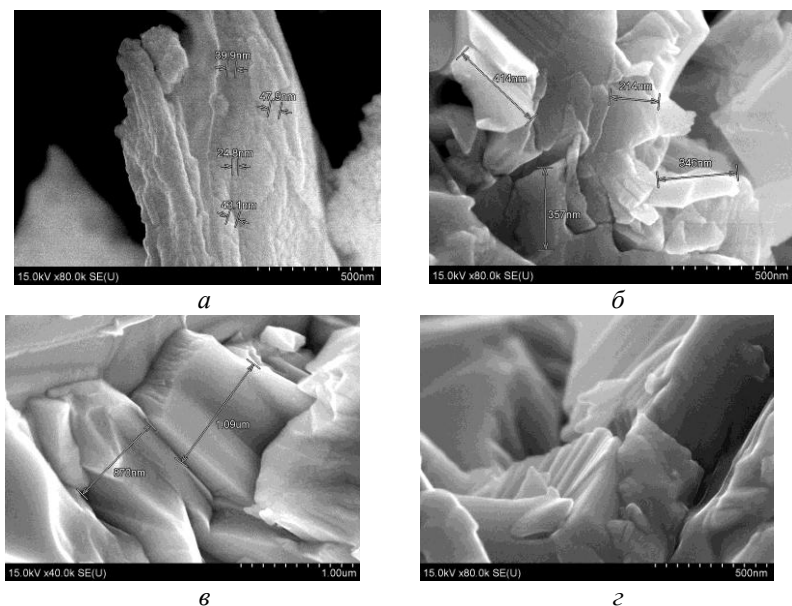


Рис. 1. Микрофотография исходной порошковой смеси (а) и фрактogramмы сколов образцов, спеченных при различной мощности  $W$ : б – 1,0 кВт; в – 1,2; г – 1,4

На рис. 1 показана морфология частиц исходного порошка и фрактограммы сколов спеченных образцов.

Исходный порошок  $\text{Li}_2\text{O}_3$  имел оскольчатую форму наноструктурированных частиц (24,8–47,9 нм) размером от 0,3 до 8,6 мкм (рис. 1, *a*). Спеченные образцы имеют субмикронный размер зерна от 200 нм до 1000 нм (рис. 1, *б-г*). Образцы, спеченные при мощности  $W$  1,0 и 1,4 кВт (рис. 1, *б, г*), характеризуются хаотичным расположением зерен и имеют низкую плотность, в отличие от образцов, полученных при мощности  $W = 1,2$  кВт, которые имеют упорядоченную зеренную структуру и отсутствие пор (рис. 1, *в*).

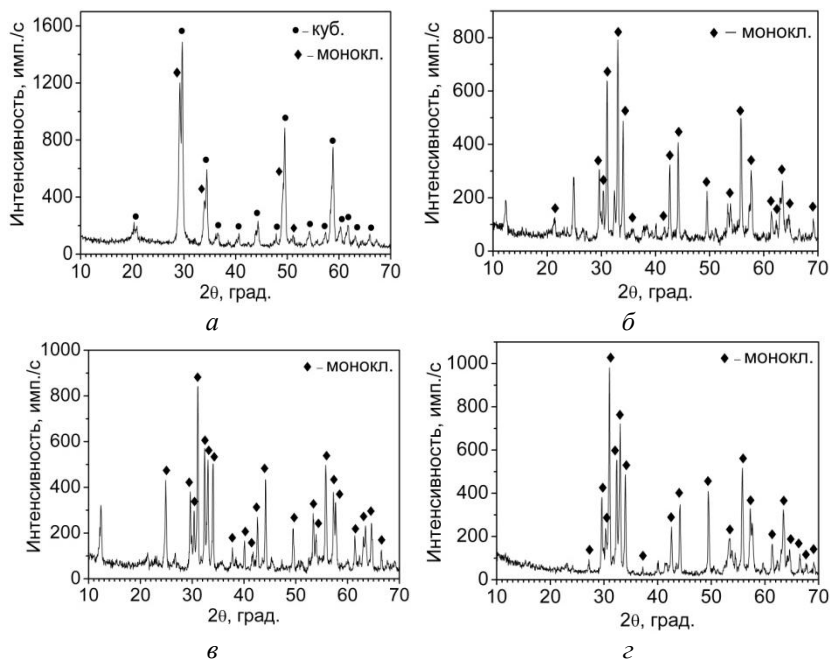


Рис. 2. Дифрактограммы исходной порошковой смеси (*a*) и образцов, спеченных при различной мощности  $W$ , кВт: *б* – 1,0; *в* – 1,2; *г* – 1,4

На рис. 2 представлены дифрактограммы исходного порошка и образцов, спечённых при различной мощности  $W$ . Из них следует, что исходный порошок состоит из двух модификаций оксида лутеция – кубической и моноклинной (рис. 2, *a*) с преобладанием кубической фазы (до 55%). Все спеченные образцы содержат только моноклинную модификацию  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *б-г*), что свидетельствует о полиморфном превращении в оксиде лутеция при спекании в указанных режимах.

После отжига спеченных образцов при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается частичное обратное превращение моноклинной фазы в кубическую, при сохранении их целостности. При этом для более плотных образцов содержание кубической фазы ниже. Отжиг при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению содержания кубической фазы до 70% (табл.), но образец рассыпается в порошок.

Значения плотности спеченных образцов до и после отжига представлены в таблице. Максимальное значение плотности  $9,74\text{ г/см}^3$  (95,0%) достигается при мощности тока нагрева 1,2 кВт.

Таблица

Плотность и фазовый состав образцов до и после отжига

Давление, ГПа	Мощность, кВт	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание кубической фазы, %		Вид образца, $T_{\text{отж.}}$ , $^\circ\text{C}$
			После спекания	После отжига	
5,5	1,0	9,54	0	19,4	Целый, 200
6,5	1,2	9,74	0	13,0	Целый, 200
6,5	1,4	9,52	0	70,3	Порошок, 500

Показана возможность получения плотных керамических образцов из порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1 ат.%) с нанокристаллической зеренной структурой спеканием под высоким давлением 5,5–6,5 ГПа. Изучено влияние мощности тока нагрева и последующего отжига полученных образцов на их плотность, микроструктуру и фазовый состав. Зависимость плотности спеченных образцов от мощности тока нагрева немонотонная с максимальным значением  $9,74 \text{ г/см}^3$  при  $W = 1,2 \text{ кВт}$ .

Установлено, что в указанных режимах спекания независимо от мощности тока нагрева (1,0–1,4 кВт) в образцах наблюдается полное фазовое превращение кубической фазы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в моноклинную. Установлено, что при отжиге  $T_{\text{отж.}} = 200\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит неполное обратное превращение  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  из моноклинной фазы в кубическую. Спеченные образцы сохраняют целостность после отжига при  $T_{\text{отж.}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Исследования проведены в рамках выполнения задания 2.8.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг.

## Литература

1. Kopylov Y. L. Fabrication and characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  scintillation ceramics / Y. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, N. A. Dulina, A. V. Lopin, S. V. Parkhomenko, A. V. Tolmachev, R. P. Yavetskiy, O. V. Zelenskaya // *Optical Materials*. – 2013. – 35(4). – P. 812–816.
2. Guzik M. Structural Investigations of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  as Single Crystal and Polycrystalline Transparent Ceramic / M. Guzik, J. Pejchal, A. Yoshikawa, A. Ito, T. Goto, M. Siczek, T. Lis, G. Boulon // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – 14(7). – P. 3327–3334.

3. Yin D. Submicron-grained Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics with lasing quality / D. Yin, J. Ma, P. Liu, B. Yao, J. Wang, Z. Dong, L. B. Kong, D. Tang // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – 102(5). – P. 2587–2592.

4. Urbanovich V. S. Consolidation of nanocrystalline materials at high pressures / V. S. Urbanovich // Nanostructured materials. Science and Technology. Eds. G.-M Crow, N.I. Noskova. Dordrecht. Kluwer Academic Publishers, 1998. – P. 405–424.

5. Urbanovich V. S. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – Vol. 42, № 1/2. – P. 19–23.

6. Мазуренко А. М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах / А. М. Мазуренко // Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. Сборник статей. – Москва: Наука, 1978. – С. 144–147.

## **НОВЫЙ СВЕРХТВЕРДЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ cBN С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ**

**В. С. Урбанович<sup>1</sup>, L. Jaworska<sup>2</sup>, P. Klimczyk<sup>3</sup>,  
Т. Д. Маликина<sup>1</sup>, P. Figel<sup>3</sup>, В. С. Нисс<sup>4</sup>, С. В. Григорьев<sup>5</sup>,  
J. Laszkiewicz-Łukasik<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск,  
urban@physics.by

<sup>2</sup>AGH University of Science and Technology, Kraków, Poland

<sup>3</sup>Łukasiewicz Research Network – Krakow Institute of Technology,  
Krakow, Poland

<sup>4</sup>НТП БНТУ «Политехник», г. Минск, Беларусь

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

Сверхтвердые композиционные материалы (СТМ) на основе кубического нитрида бора cBN играют важную роль в современном машиностроении. Они используются в режущем инструменте, применяемом для обработки закаленных сталей, жаропрочных сплавов и наплавов группы железа. Современное производство предъявляет к такому инструменту все возрастающие требования по обеспечению высокой производительности в условиях больших скоростей резания до 1000–2000 м/мин, динамических нагрузок, интенсивного теплового и химического взаимодействия с обрабатываемыми материалами при соблюдении точности геометрии и размеров деталей, качества обрабатываемых поверхностей. Разработки ведутся в направлении повышения твердости и трещиностойкости СТМ,



которые в значительной степени определяются их зеренной структурой.

В странах СНГ наиболее известными СТМ на основе сBN являются «Киборит» [1] и «Борсинит» [2], разработанные учеными ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. «Киборит-1» и «Борсинит» содержат до 96–97% сBN, а в качестве связующего компонента – соответственно AlN, AlB<sub>12</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Согласно классификации ISO, они относятся к группе VL (содержание сBN не менее 75–90%). Эти материалы обладают хорошей стойкостью к ударным нагрузкам и могут использоваться для прерывистого точения. Их получают спеканием под высоким давлением 7–8 ГПа при очень высоких температурах 2000–2300 °С, что ограничивает срок службы аппаратов высокого давления, используемых для их получения. Также высокая температура спекания не позволяет избежать роста зерна из-за рекристаллизации и повысить механические свойства материалов.

Целью работы является получение сверхтвердого композита на основе сBN с повышенной трещиностойкостью путем формирования микроструктуры, в которой роль связующей зерен сBN играет более дисперсная композиция на основе фаз сBN и β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, образующихся в процессе спекания композита под высоким давлением вследствие фазовых превращений из менее плотных модификаций hBN и α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. За счет кристаллизации новых фаз при спекании можно управлять формированием структуры композита.

**Материалы и методики исследования.** В качестве исходных использовали коммерческие порошковые материалы: микропорошок с-BN (M36, Element Six Micron+ ABN, South Africa, 3–6 мкм), микропорошок hBN (Aldrich, 1 мкм) и субмикронный порошок α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H. C. Stack,

0,6 мкм). Порошки смешивали в ацетоне в планетарной мельнице Pulverizette-2 (2 ч, 200 об./мин). Из полученной смеси прессовали заготовки диаметром 15 мм и высотой 5 мм под давлением 200 МПа. Спекание композита осуществляли при давлении 7,7 ГПа и температурах 1600–1800 °С в аппарате высокого давления типа «тороид» на прессе ДО 044 усилием 20 МН с использованием контейнера из прессованного литографского камня на бакелитовой связке. Методика приготовления образцов описана в [3].

Измерения упругих характеристик производили по скорости распространения ультразвуковых волн в двух взаимно перпендикулярных направлениях с использованием детектора ультразвукового потока Panametrics Epoch III в соответствии с методикой [3]. Скорости поперечной и продольной волн определялись по отношению толщины образца ко времени прохождения волны.

Для измерения твердости по Кнупу при нагрузке 9,81 Н использовали микротвердомер МНТ-240 LECO, а для измерения твердости по Виккерсу и трещиностойкости  $K_{Ic}$  при нагрузке 98,1 Н – твердомер Future Tech FV-700e Vickers. Коэффициент трещиностойкости  $K_{Ic}$  определяли по размеру отпечатка и длине трещин по формуле Ниихара [4], включающей значения твердости и модуля Юнга  $E$ .

Для определения фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 в Cu-K $\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава спеченных образцов композита, а также полуколичественную оценку концентрации обнаруженных фаз проводили с использованием специализированного программного обеспечения Crystallographica Search Match и базы данных PDF-2.

**Результаты.** Фазовый состав и физико-механические свойства образцов, спеченных при различных температу-

рах, представлены в табл. 1 и 2, а микроструктура композита, спеченного в оптимальном режиме – на рис. 1.

Таблица 1

Физико-механические и упругие свойства композита cBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в зависимости от условий спекания

$T_{\text{сп}},$ °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	HV10, ГПа	$K_{1C},$ МПа·м <sup>1/2</sup>	Кэфф. Пуассона	$E,$ ГПа
1600	3,33	-	-	0,06	289±14
1650	3,43	41,7±0,01	13,1±0,3	0,13	832±37
1700	3,44	36,8±0,02	15,3±0,7	0,10	609±11
1800	3,43	41,9±0,01	7,0±0,5	0,46	165±8

Таблица 2

Фазовый состав композита cBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, спеченного при различных температурах

$T_{\text{сп}},$ °C	Содержание, %				
	hBN	cBN	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
1600	6,35	87,02	0,97	3,49	2,17
1650	1,06	94,60	-	4,34	-
1700	4,76	87,10	0,54	5,39	2,21
1800	1,03	95,76	-	3,21	-

Наилучшее сочетание твердости, трещиностойкости модуля Юнга имеет композит, спеченный при температуре 1650 °C (табл.1). Максимальные размеры зерен (2–4 мкм) соответствуют размерам частиц исходного порошка cBN (рис. 1), а роль связующего играет композит из субмикроразмерных  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и cBN (100–300 нм), кристаллизующихся

соответственно из  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и hBN фаз (табл. 2, рис. 1). Анализ данных в табл. 3 показывает, что твердость и трещиностойкость полученного композита «Беланит-2» и «Киборита-1» сопоставимы, но выше, чем у близкого по составу «Борсинита», а температура спекания ниже, чем у последнего, приблизительно на 450–650 °С.

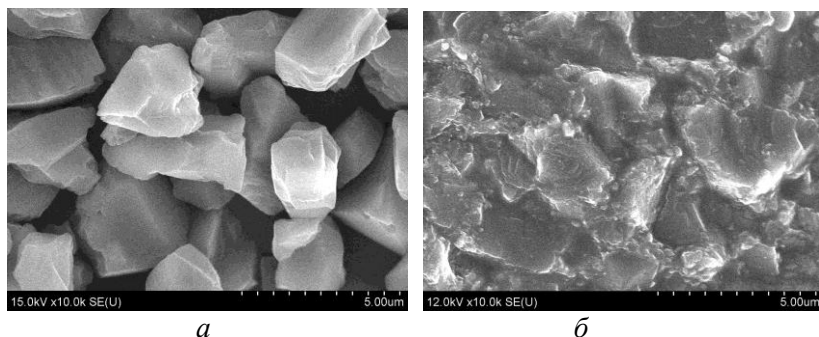


Рис. 1. Микрофотография частиц микропорошка сBN (*а*), и микроструктура (фрактограмма скола) композита сBN/ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (*б*), спеченного при 1650 °С

Исследовано влияние температуры спекания (1600–1800 °С) при давлении 7,7 ГПа сверхтвердого композита из шихты на основе микропорошка сBN с добавкой субмикронного порошка  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и микропорошка hBN в качестве связующих фаз на его плотность, микроструктуру, фазовый состав, механические и упругие свойства. Установлена активация процесса спекания сBN за счет фазовых превращений в нитридах бора и кремния в более плотные модификации. Это позволило снизить температуру спекания композита на 450–650 °С по сравнению с известными при сопоставимом содержании сBN.

Таблица 3

## Характеристики СТМ на основе cBN

Характеристика	Киборит-1[1]	Борсинит [2]	Беланит-2
1	2	3	4
Количество cBN, %	96–97	97	95
Температура спекания, °С	1800–2000	2100–2300	1650
Давление спекания, ГПа	7,0-8,0	7,7	7,7
Размер зерен, мкм	3–14	2–3	0,1–4
Состав связующего	AlN, AlB <sub>12</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	cBN, β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,42–3,45	3,47	3,43
Твердость НК1, ГПа	32–36	-	36,6±1,5
Твердость HV10, ГПа	-	36,2±2,6	41,7±0,1
Трещиностойкость K <sub>1С</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	8–13,5	11,7±1,5	13,1–15,3
Модуль упругости, ГПа	880	860	832±37
Модуль сдвига, ГПа	-	366	368,1
Модуль объемного сжатия, ГПа	-	440	374,8
Коэффициент Пуассона	0,16	0,175	0,13

Получен новый сверхтвердый материал «Беланит-2» на основе cBN, отличающийся повышенной трещиностойкостью K<sub>1С</sub> до 13,1–15,3 МПа·м<sup>1/2</sup>, которая достигается за

счет формирования многокомпонентной микроструктуры, представленной зернами кубического нитрида бора размером не более 2–4 мкм со связующим из субмикронных зерен cBN и  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> размером 100–300 нм. Композит также имеет высокие твердость HV10 41,7 ГПа, модуль упругости 832 ГПа, коэффициент Пуассона 0,13 и имеет перспективу использования в качестве режущего материала.

Авторы благодарны д-ру S. Sygan за помощь в спекании образцов и д-ру P. Wuzga за измерение их трещиностойкости.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов БРФФИ №T15MC-038, 7-й РП ЕС № FP7-REGPOT-2012-2013-1 и ГП «Наукоёмкие технологии и техника» (2021–2023).

### Литература

1. Беженарь Н. П. Исследование особенностей формирования структуры поликристаллов кубического нитрида бора при сверхвысоких давлениях и разработка новых материалов / Н. П. Беженарь, Т. А. Гарбуз, С. М. Коновал // Актуальные проблемы физики твердого тела: в 3 т.: сб. докл. Междунар. научной конференции. 15–18 октября, 2013 г. – Т. 3. – Минск: Ковчег. – 2013. – С. 385–386.

2. Клименко С. А. Создание и применение инструментальной керамики на основе сверхтвердых структурированных композитов / С. А. Клименко, И. А. Петруша, А. С. Осипов, М. В. Никишина, М. Ю. Копейкина, В. Н. Ткач // Процеси механічної обробки в машинобудуванні. – 2012. – Вип. 12. – С. 127–137.

3. Klimczyk P. Cubic boron nitride based composites for cutting applications / P. Klimczyk, P. Figel, I. Petrusa,

A. Olczyna // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, – 2011. – Vol. 44, No. 2. – P. 198–204.

4. Niihara K., Evaluation of  $K_{Ic}$  of brittle solid by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // Journal of Materials Science Letter. – 1982. – 1. – P. 13–16.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ**

**С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова,  
Н. А. Гавриленко, Е. В. Батырев**

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

Современные исследования [1–9] показали, что в наноструктурированных средах ряд физических свойств – механических, электрических, оптических и теплофизических – изменяется по сравнению с макроскопическими системами и квантово-механические эффекты существенно определяют свойства вещества в субволновом масштабе. В случае, когда наноструктурированная среда образована специально спроектированными наноразмерными элементами, свойства такой среды определяются ее искусственно созданной структурой, а не свойствами составляющих вещество элементов, можно говорить о создании метаматериалов с особыми физическими, и, в частности, оптическими свойствами. Например, двумерные метаматериалы (метаповерхности), имеют уникальные свойства пропускания и отражения поверхности раздела, обусловленные преимущественно поверхностным электромагнитным импедансом. Известные оптические явления отражения и преломления, возникающие на границе раздела двух сред, можно осуществить с помощью искусственных субволновых элементов, размещенных на двумерной границе раздела, обеспечивающих контролируемое изменение фазы



электромагнитной волны, что приводит к более высокой эффективности при меньшем затухании интенсивности, поскольку излучению не требуется распространяться на большое расстояние в классической среде, чтобы накопить достаточное изменение фазы.

В современной практике оптические метаматериалы и метаповерхности, осуществляющие изменение волнового фронта оптического излучения в соответствии с заданным законом, могут быть созданы на основе как диэлектрических, так и металлических наноразмерных структур. При этом, современные наноструктурированные системы характеризуются пространственными масштабами, сопоставимыми с длинами свободного пробега электронов и фононов (~5–10 нм для электронов и 200–300 нм для фононов), и для них характерны баллистические, а не диффузионные механизмы переноса и существенная неравновесность распределения фононов и электронов, приводящая к росту вклада оптических фононов в передачу энергии в дополнении к акустическим фононам.

Ультратонкие металлинзы являются одним из наиболее привлекательных приложений для управления направлением распространения оптического излучения путем формирования соответствующего волнового фронта. Различные диэлектрические металлинзы были созданы группами исследователей с использованием кремния (Si), диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), оксида титана (TiO<sub>2</sub>), нитрида галлия (GaN) и т. д.

Для моделирования процессов распространения энергии и теплообмена в элементах структуры метаматериалов может быть эффективно использовано программное обеспечение Lumerical FDTD Solutions, позволяющее решить уравнения Максвелла методом конечных разностей во временной области (FDTD), для разработки, анализа и

оптимизации инженерных метаматериалов, применяемых в оптической области, СВЧ и терагерцовом диапазоне. В методе FDTD пространству модели сопоставляется сетка регулярно расположенных узлов, в каждом из которых задается значение одной из компонент электрического или магнитного поля, а частная производная в уравнениях Максвелла заменяется отношением разности между значениями компонент поля в близко расположенных узлах к расстоянию между этими узлами (в пространстве и времени), что позволяет рассчитать распространение излучения в метаатомах – наноразмерных структурных элементах метаповерхности.

Альтернативой методу FDTD, который требует больших вычислительных ресурсов, является использование метода распространения луча (BPM), алгоритмы расширения плоской волны PWE, RCWA или алгоритм теории связанных мод СМТ.

Устройства больших размеров моделируются с помощью BPM на несколько порядков быстрее, чем FDTD. Метод BPM для ряда практических задач почти универсален.

Метаповерхность является примером сложной структуры для проектирования и моделирования, поскольку ее общий размер достаточно велик и содержит множество наноструктур; однако мультиалгоритмический подход, который включает и FDTD и BPM, может быть реализован при проектировании реальных метаматериалов и металинз. В некоторых случаях могут работать так называемые методы 2.5D FDTD.

Используемый нами метод проектирования метаповерхностей включает в себя 3 основных этапа:

– расчет трехмерного пространственного распределения желаемой фазы электромагнитной волны, которую

должна обеспечить метаповерхность с помощью пакета ZEMAX;

- расчет с помощью пакета LUMERICAL фазы, придаваемой метаатомами (например, идеальный периодический массив наностолбиков (наноотверстий) из выбранного диэлектрического материала) в зависимости от их геометрии (в диапазоне  $2\pi$ ) и подготовку набора метаатомов с различными оптическими фазовыми свойствами;

- автоматическое размещение с помощью программы МЕТАОПТИС выбранных типов метаатомов на поверхности с регулярной сеткой для формирования заданного профиля фазы волнового фронта.

Промежуточный этап проектирования также включает выбор типа метаповерхности (металлодиэлектрическая, полностью диэлектрическая), выбор типа метаатомов. Для получения оптимального решения необходимо учитывать оптический диапазон и тип материала метаатома, поляризацию излучения и технологические возможности.

Дополнительным преимуществом метаматериалов является настраиваемая дисперсия в отличие от других традиционных материалов с фиксированной дисперсией. Кроме того, метаповерхности могут производиться серийно на предприятиях микроэлектронной промышленности, что обеспечивает массовую параллельную интеграцию оптических и микроэлектронных систем.

Полученные результаты открывают возможности поиска технологий изготовления оптических систем с новыми характеристиками. Метаматериалы можно использовать для управления оптическим излучением способами, которые невозможны с традиционной преломляющей оптикой, требующей громоздких макроскопических структур.

## Литература

1. Veselago V. G. The electrodynamics of substance with simultaneously negative values of  $\epsilon$  and  $\mu$  // Soviet Physics Uspekhi. – 1968. – Vol. 10, no. 4. – P. 509–514.

2. Jonathon Yi Han Teo, Liang Jie Wong, Carlo Molardi and Patrice Genevet. Controlling electromagnetic fields at boundaries of arbitrary geometries // Physical Review A. – August, 2016. – Vol. 94, no. 2.

3. Lin D., Fan P., Hasman E. and Brongersma M. L. Dielectric gradient metasurface optical elements // Science. – July, 2014. – Vol. 345, no. 6194. – P. 298–302.

4. Qi Shuxia, Liu Sheng, Li Peng, Han Lei, Zhong Jinzhan, Wei Bingyan, Cheng Huachao, Guo Xuyue and Zhao Jianlin. A method for fast and robustly measuring the state of polarization of arbitrary light beams based on Pancharatnam-Berry phase // Journal of Applied Physics. – October, 2019. – Vol. 126, no. 13, – 133105 p.

5. Nikolov Daniel K., Bauer Aaron, Cheng Fei, Kato Hitoshi, Vamivakas Nick A. and Rolland Jannick P. Metaform optics: Bridging nanophotonics and freeform optics // Science Advances. – April, 2021. – Vol. 7, no. 18. –P. 5112.

6. Aieta F., Genevet P., M. Kats A., Yu N., Blanchard R., Gaburro Z. and F. Capasso. Aberration-free ultrathin flat lenses and axicons at telecom wavelengths based on plasmonic metasurfaces // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12, no. 9. – P. 4932–4936.

7. Arbabi A., Horie Y., Ball A. J., Bagheri M., Fraon A. Subwavelength-thick lenses with high numerical apertures and large efficiency based on high-contrast transmitarrays // Nat. Commun. – 2015. –Vol. 6. – 7069 p.

8. Chong K. E., Staude I., James A., Dominguez J., Liu S., Campione S., Subramania G. S., Luk T. S., Decker M., Neshev D. N., Brener I. and Kivshar Y. S. Polarization-

Independent Silicon Metadevices for Efficient Optical Wavefront Control // Nano Lett. – 2015.–Vol.15, no. 8. – P. 5369–5374.

9. Vo S., Fattal D., Sorin W. V., Peng Z., Tran T. and Beausoleil R. G. Sub-wavelength Grating Lenses with a Twist // IEEE Photonics Technol. Lett. – 2014. – Vol. 26, no. 13. – P. 1375–1376.

## **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ**

**С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова,  
Н. А. Гавриленко, Е. В. Батырев**

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

В последнее время термоэлектрические материалы активно синтезируются и исследуются с целью повышения их эффективности и расширения области применимости. Эффективность преобразования энергии термоэлектрическими материалами традиционно определяется фактором Йоффе – добротностью  $ZT = S \cdot 2\sigma T / \kappa$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $T$  – абсолютная температура,  $\kappa$  – теплопроводность. Как правило, величина теплопроводности современных материалов достаточно мала, поэтому параметром оптимизации часто выступает коэффициент мощности ( $S \cdot 2\sigma$ ) как фактор, значимый для практического применения термоэлектриков. Модуляция плотности носителей заряда путем допирования считается ключевой стратегией оптимизации коэффициента мощности и значения  $ZT$  в термоэлектрических материалах  $p$ - и  $n$ -типа.

Одним из направлений создания оптимальных термоэлектриков стало создание структур типа «фононное стекло – электронный кристалл» (вещества должны проводить электричество также хорошо, как кристаллический проводник, а тепло – также плохо, как стекло). Альтерна-

тивное направление было сформулировано как создание низкоразмерных материалов с незначительным вкладом электрических носителей в теплопроводность, что позволило получить эффективные пленочные наноструктурированные термоэлектрические структуры [1]. В наноструктурированных системах были достигнуты значения термоэлектрической эффективности ( $ZT$ ) от 2,5 до 5.

Для коммерческого производства промышленных объемных термоэлектрических материалов практически приемлемым решением остается легирование (допирование) традиционных термоэлектрических материалов для уменьшения теплопроводности решетки без значительного снижения электропроводности. Использование в качестве легирующих элементов наночастиц связано с тем, что они ведут себя как центры рассеяния фононов и обеспечивают концентрацию носителей заряда, улучшающую электропроводность.

Создание таких наноструктурированных термоэлектрических материалов с использованием фуллеренов в качестве допирующих элементов открывает перспективные возможности в этой области [2–7]. Современные исследования подтверждают, что такие наноструктурированные материалы обладают лучшими термоэлектрическими свойствами по сравнению с объемными материалами. Предпосылкой для такого решения стали исследования термоэлектрических свойств как самих фуллеренов, так и производных фуллеренов с адаптируемыми боковыми цепями, как полупроводников  $n$ -типа с высокой подвижностью электронов и хорошей термической стабильностью (достигнутая электропроводность тонких пленок фуллеренов находилась в диапазоне  $0,05\text{--}10 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при коэффициенте мощности  $12\text{--}20,5 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-2}$  и теплопроводности  $\sim 0,05\text{--}0,1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ).

Основной целью и эффектом наноструктурирования является управление термоэлектрической эффективностью за счет создания условий для эффекта блокирования фононов и пропускания электронов с одной стороны (в композитах), и использование сильной зависимости плотности состояний от энергии с другой стороны (в наноструктурах).

В последнее время фуллерены  $C_{60}$  использовались в сочетании с матрицами на основе теллурида висмута и материалами на основе  $CoSb_3$  соединений Si-Ge и Ni-Mo-Sb-Te. В большинстве случаев для формирования объемных матричных материалов с фуллеренами применялась процедура помола, причем отмечалось, что при достаточной концентрации фуллеренов на границах зерен наблюдается подавление рекристаллизации и роста зерен при последующей термообработке. Кроме того, добавление фуллеренов приводит к снижению теплопроводности из-за рассеяния фононов. Включение небольшого количества  $C_{60}$  уменьшает размер кристаллических частиц и приводит к более плотной упаковке наноструктуры, незначительно улучшая электропроводность.

В работе [8] синтезировали термоэлектрическое соединение *n*-типа  $Co_{0,92} Ni_{0,08} Sb_{2,96} Te_{0,04}$  и выполнили оценку термоэлектрических свойств.

Так, например, характерная техника подготовки образцов  $Co_{0,92} Ni_{0,08} Sb_{2,96} Te_{0,04}$  включает механическое измельчение образца и смешение его с фуллереном  $C_{60}$  в планетарной шаровой мельнице в инертной атмосфере. Теплопроводность полученных образцов уменьшалась с увеличением содержания фуллерена, а максимум безразмерной добротности  $ZT$  достиг 0,62 при 800 К для добавки 1 мас.% фуллерена (на 28% выше, чем у образца без фуллеренов).



В работах [9, 10] описан процесс синтеза нанокompозита  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  с молекулами фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Отмечено, что молекулы фуллеренов обеспечивают блокировку фононов, снижая теплопроводность решетки. Снижение электропроводности значительно меньше, чем снижение теплопроводности при низком содержании фуллерена. В таком композите наночастицы термоэлектрика  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  покрываются монослоем фуллерена  $\text{C}_{60}$ , что эффективно понижает теплопроводность, но практически не влияет на электропроводность, увеличивает коэффициент Зеебека, что приводит, в конечном счёте к повышению термоэлектрической эффективности  $ZT$ .

Высокие значения термоэлектрической эффективности в наноструктурах позволяют создавать на одном каскаде охлаждающее устройство с высоким перепадом температур. Повышение термоэлектрической эффективности в наноструктурах связано с особенностями плотности состояний в низкоразмерных системах. Так, пленочные наноструктуры с квантовыми точками демонстрируют существенное увеличение термоэлектрической эффективности  $ZT$  (рис. 1).

Основной стратегией наших исследований стала оптимизация концентрации носителей с помощью модуляционного и градиентного легирования в модельных материалах  $\text{GeTe}$  легированных  $\text{Pb}$  с добавлением фуллеренов  $\text{C}_{60}$ . Выбор  $\text{GeTe}$  как модельной системы обусловлен тем, что собственная плотность носителей с высоким содержанием дырок может быть снижена до приблизительного оптимального диапазона, и затем точно определена путем легирования свинцом, причем сходимость энергетических зон может поддерживать высокий коэффициент мощности. Также свинец вызывает уменьшение плотности носителей заряда и может значительно снизить коэффициент  $\kappa$ , что

обеспечивает  $ZT = 1,5-2,0$  в диапазоне 300–573 К. Введение в состав термоэлектрика фуллерена  $C_{60}$  в концентрации 0,7% увеличивает  $ZT$  до 2,2, вероятно за счет формирования менее размерных структур и сохранения начального градиента носителей при снижении скорости диффузии и растворимости легирующего материала.

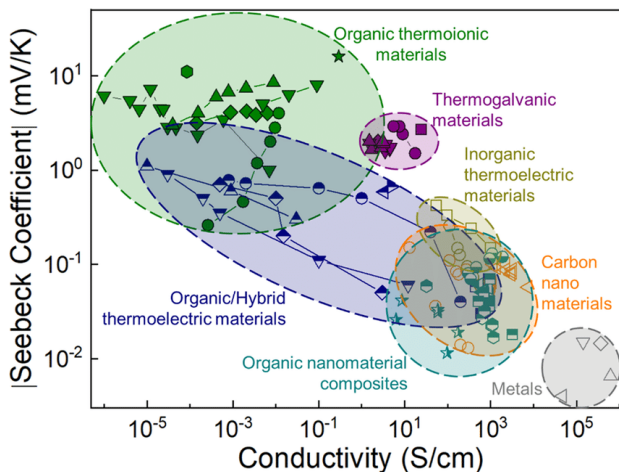


Рис. 1. Коэффициент Зеебека как функция проводимости перспективных органических/термоэлектрических материалов, углеродных наноматериалов, композитов органических наноматериалов, органических термоионных материалов, термогальванических материалов, неорганических термоэлектрических материалов и металлов [11]

Нелегированные исходные образцы имеют низкую концентрацию носителей заряда, но высокую подвижность носителей заряда, в то время как однородно легированные и сильно легированные образцы имеют высокую концентрацию носителей заряда, но низкую подвижность носителей заряда. Уровень Ферми нелегированных образцов

обычно находится в середине запрещенной зоны, а уровень Ферми сильно легированных образцов лежит в зоне проводимости (легирование *n*-типа) или валентной зоны (легирование *p*-типа). Типичный модулированный легированный образец представляет собой двухфазный композитный наноструктурированный материал, состоящий из нелегированных и сильно легированных областей.

## Литература

1. Bed Poudelqing, Haoyi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnih, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashae, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chenand, Zhifeng Ren. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys // SCIENCE, 2 May 2008. – Vol. 320, Iss. 5876. – P. 634–638.
2. Burchell, T.D. Carbon materials for advanced technologies. Elsevier science – 1999. – 565 p.
3. Diudea M. V. and Nagy C. L. Periodic nanostructures. 2007: Springer Publishing Company, Incorporated.
4. Evangeli C., Gillemot K., Leary E., González M. T., Rubio-Bollinger G., Lambert C. J. and Agraït N. Engineering the thermopower of C<sub>60</sub> molecular junctions. // Nano Lett. – 2013. – Vol. 13, no. 5. – P. 2141–2145.
5. Baheti K., Malen J. A., Doak P., Reddy P., Jang S. Y., Tilley T. D., Majumdar A. and Segalman R. A. Probing the chemistry of molecular heterojunctions using thermoelectricity. // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8, no. 2. – P. 715–719.
6. Yee S. K., Malen J. A., Majumdar A., Segalman R. A. Thermoelectricity in Fullerene–Metal Heterojunctions // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11, no. 10. – P. 4089–4094.

7. Lee S. K., Ohto T., Yamada R. and Tada H., Thermopower of benzenedithiol and C<sub>60</sub> molecular junctions with Ni and Au electrodes. // Nano Lett. – 2014. – Vol. 14, no. 9. – P. 5276–80.

8. Itoh, T., Ishikawa, K. & Okada, A. Effect of fullerene addition on thermoelectric properties of *n*-type skutterudite compound // Journal of Materials Research. – 2007. – Vol. 22, no. 1. – P. 249–253.

9. Blank V. D., Buga S. G., Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Medvedev V., Popov Y. M., Stepanov P. B., Skok V. F. (2012). Thermoelectric properties of Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub>/C<sub>60</sub> nanocomposites // Physical review B: Condensed matter and materials physics, 86(7), 075426-1-075426-8.

10. Кульбачинский В. А., Кытин В. Г., Maslov N., Singha P., Das S., Banerjee A. Термоэлектрические свойства нанокompозитов теллуридов висмута и сурьмы // XIII Российская конф. по физике полупроводников: тез. докл. 2–6 октября 2017 г. – Екатеринбург.

11. Massetti M., Jiao F., Ferguson A. J., Zhao D., Wijeratne K., Würger A., Blackburn J. L., Crispin X., Fabiano S. Unconventional Thermoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications // Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 121, no. 20. – P. 12465–12547.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА АМОРФНОЙ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ СМЕСИ

**Р. М. Хуснутдинов, Р. Р. Хайруллина**

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
г. Казань, Россия, khrm@mail.ru

*Представлены результаты исследования механизма распространения коллективных возбуждений в аморфных фуллереновых смесях  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  (при эквимольярной концентрации  $x=0.50$ ), полученные с помощью моделирования молекулярной динамики. По изменению поведения параметра Вендта–Абрахама определена критическая температура стеклования системы, которая составила  $T_c=1548$  К. Рассчитаны спектры продольного и поперечного потоков для широкой области значений волновых чисел при температурах ниже температуры стеклования. Установлено, что в аморфных фуллереновых смесях  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  динамика флуктуаций плотности характеризуется двумя дисперсионными акустико-подобными ветвями продольной и поперечной поляризации. Установлено влияние полидисперсности и фактора формы молекул компонентов смеси на микроскопическую динамику флуктуации плотности в многокомпонентных системах.*

Большое число работ, связанных с изучением свойств фуллереновых систем (молекулярных форм углерода  $C_n$ , где  $n \in [20, 720]$ ), ограничивается рассмотрением однокомпонентных систем [1, 2]. Наиболее изученными здесь, вероятно, являются системы, состоящие из молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [3, 4]. Несмотря на интенсивные как экспериментальные, так и теоретические исследования молекулярных форм углерода, особенности микроскопической молекулярной динамики в фуллереновых смесях в

аморфной фазе в научной литературе практически не обговариваются. Данная работа посвящена исследованию стеклования и микроскопических механизмов формирования коллективных возбуждений в фуллереновых смесях  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  (при эквимольной концентрации  $x = 0.50$ ). Исследуемая система состояла из 19652 молекул (по 9826 молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ), расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами осуществлялось с помощью эффективного потенциала межмолекулярного взаимодействия Жирифалько [5, 6]. На рис. 1 представлен потенциал межмолекулярного взаимодействия для фуллереновой смеси  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$ .

Для удобства все величины будут измеряться в приведенных единицах: длины в единицах  $\sigma$ , энергия – в единицах  $\varepsilon$ , температура – в единицах  $k_B T/\varepsilon$ , время – в единицах  $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ , где  $m$  – масса молекулы фуллерена  $C_{60}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Расчёты выполнялись в NpH-ансамбле при давлении  $p^* = 0.07$  ( $p = 3.5$  МПа) в температурном диапазоне  $T^* = [0.400\div 0.625]$  ( $T = [1287\div 2011]$  К). Скорость охлаждения системы составила  $\gamma^* = 0.0016$  ( $\gamma = 10^{12}$  К/с).

Интегрирование уравнений движений молекул выполнялось с помощью алгоритма Верлэ в скоростной форме с временным шагом  $dt^* = 0.001$  ( $dt = 5.0$  фс). Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия было выполнено 50000 временных шагов. Для сокращения времени вычислений взаимодействие частиц на расстояниях  $r_{cut} = 2.5\sigma$  не учитывалось.

Одной из величин, характеризующих структуру исследуемой системы, является функция радиального распределения двух частиц  $g(r)$ , определяющая плотность вероятности расположения пары молекул в диапазоне от  $r$

до  $r+\Delta r$  [7]. На рис. 2 представлена температурная зависимость функции радиального распределения молекул

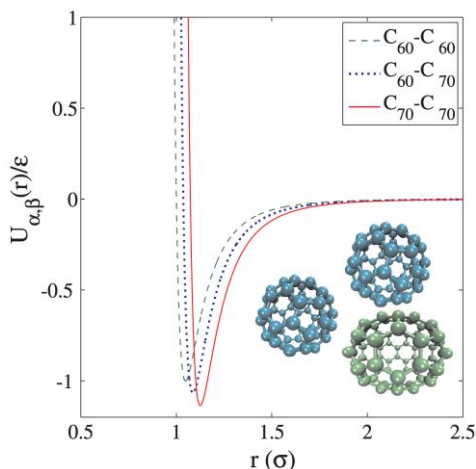


Рис. 1. Потенциал взаимодействия между молекулами фуллеренов

фуллеренов для системы  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$ . Из рисунка видно, что с уменьшением температуры пики в функции распределения становятся более выраженными, наблюдается расщепление второго пика. Как известно, такие особенности в поведении радиальной функции свидетельствуют о формировании локальных структур и характерны для аморфных материалов [7]. Для оценки температуры перехода из жидкого состояния в аморфную фазу был рассчитан параметр порядка Вендта–Абрахама  $r^{WA} = g_{\min(1)}/g_{\max(1)}$ . Здесь  $g_{\max(1)}$  и  $g_{\min(1)}$  представляют значения первого максимума и первого минимума радиальной функции распределения частиц соответственно.

Во вставке к рис. 2 представлена температурная зависимость параметра Вендта–Абрахама. По пересечению

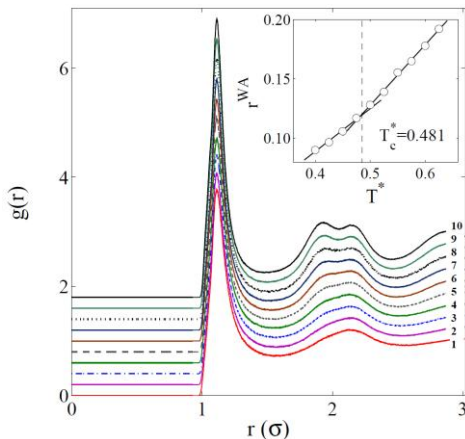


Рис. 2. Температурная зависимость функции радиального распределения молекул фуллеренов для системы  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  (где  $x = 0.50$ ). Вставка: Зависимость параметра Вендта–Абрахама от температуры

интерполяционных линий в параметре порядка  $r^{WA}$  была определена критическая температура стеклования системы  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$ , которая составила  $T_c^* = 0.481$  ( $T_c = 1548$  К). Следует отметить, что в работе [8] была найдена критическая температура стеклования для системы фуллеренов  $C_{60}$ , которая составила  $T_c^* = 0.342$  ( $T_c = 1100$  К) при давлении  $p^* = 0.07$  ( $p = 3.5$  МПа). Таким образом, критическая температура стеклования фуллереновой смеси  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  (при  $x = 0.50$ ) оказывается значительно выше температуры  $T_c$  однокомпонентной системы  $C_{60}$ . Очевидно, что увеличение температуры стеклования может быть связано с наличием в системе  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  несферических молекул  $C_{70}$  (параметр несферичности  $S_0 = 0.0033$ ), что вносит дополнительную структурную неупорядоченность, которая, в свою очередь, может оказывать влияние также на микроскопическую коллективную динамику частиц.



Для анализа коллективных свойств аморфной фуллереновой смеси нами выполнен расчет спектров продольного  $\tilde{C}_L(k, \omega)$  и поперечного  $\tilde{C}_T(k, \omega)$  потоков [7]. На рис. 3 представлены спектры  $\tilde{C}_L(k, \omega)$  и  $\tilde{C}_T(k, \omega)$  для фуллереновой смеси при температуре  $T^* = 0.40$  для широкой области значений волновых чисел,  $0.02 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ . Из рисунка видно, что в спектрах продольного потока  $\tilde{C}_L(k, \omega)$  наблюдаются распространяющиеся

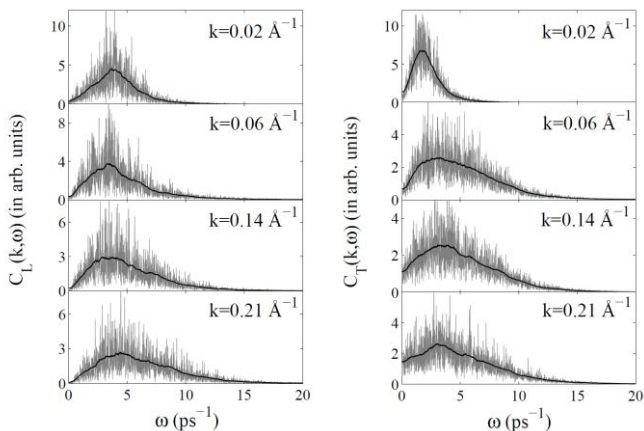


Рис. 3. Спектры продольного и поперечного потоков для фуллереновой смеси  $C_{60x}/C_{70(1-x)}$  при температуре  $T^*=0.40$  и давлении  $p^*=0.07$

коллективные акустические возбуждения при  $k < 2\pi/\sigma$ , где  $\sigma$  – эффективный размер молекулы фуллерена. В то же время, в спектрах поперечного потока  $\tilde{C}_T(k, \omega)$  наблюдаются коллективные акустические возбуждения, подобные тем, что обнаруживаются в воде и других

жидкостях (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ), ближний порядок в которых характеризуется тетраэдричностью.

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00508).

### Литература

1. Kroto H. W., Heath J. R., O' Brien S.C., Curl R.F., Smalley R. E. // *Nature* 318, 162 (1985).
2. Krättschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. // *Nature* 347, 354 (1990).
3. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // *УФН* 165, 977 (1995).
4. Малиновский В. К., Суровцев Н. В., Шебанин А. П. // *Письма в ЖЭТФ* 72, 88 (2000).
5. Girifalco L. A. // *J. Chem. Phys.* 95, 5370 (1991).
6. Kniaż K., Fischer J. E., Girifalco L. A., McGhie A. R., Strongin R.M., Smith A. B. // *Solid State Commun.* 96, 739 (1995).
7. Balucani U. and Zoppi M., *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon, Oxford (1994). 352 p.
8. Abramo M. C., Caccamo C., Costa D., Ruberto R. // *J. Phys. Chem. B* 108, 13576 (2004).

## **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО@ОБОЛОЧКА И УСТРОЙСТВО ЕГО РЕАЛИЗУЮЩЕЕ**

**Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup>, В. И. Елесина<sup>1</sup>, Н. Г. Внукова<sup>1,2</sup>,  
Н. С. Николаев<sup>1</sup>, В. Г. Исакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет  
г. Красноярск, Россия, churilov@iph.krasn.ru

В настоящее время нет необходимости доказывать, что вещества с улучшенными характеристиками, с одной стороны, могут быть незаменимы для решения практических задач, а, с другой стороны, их исследования развивают фундаментальные представления. Здесь речь пойдет о методе, который мы разработали и использовали для получения частиц со структурой типа ядро магния – оболочка палладия для решения задач водородной энергетики.

Обычно частицы со структурой ядро@оболочка, получают химическим путем, с использованием процесса гетерогенной нуклеации [1]. Существующие дефекты на поверхности, такие как дислокации, точечные и линейные дефекты, границы зёрен и пр., являются точками экстремума потенциала поверхности. В связи с этим, энергетически выгодным становится появления зародышей фазы оболочки на поверхности ядра. Причины этого явления – повышенная свободная поверхностная энергия и искажение потенциала её распределения у частиц, выступающих в роли ядра. Таким образом, частицы образуются с декорированной оболочкой. Для получения сплошной оболоч-

ки необходимо осуществить равномерное распределение потенциала по поверхности частицы в процессе нанесения покрытия. Для химических методов синтеза в таком случае используются поверхностно- активные вещества (ПАВ) или привитые функциональные группы (ПФГ) [2]. Мы разработали плазмохимический способ и изготовили устройство для получения таких частиц в плазме ВЧ-тока (66 кГц). Хорошо известно, что в плазменных генераторах действие вихревого потока изолирующего газа, закрученного тангенциально относительно стенок канала, приводит к появлению области пониженного давления в области оси разряда, которую стремится занять диффузный плазменный поток. В то же время вихревой поток изолирующего газа отбирает теплоту стенок плазменного объёма. Это приводит к тому, что покидающие его ионы и кластеры быстро теряют внутреннюю энергию, не достигая стенок канала.

Полученные экспериментальные данные были положены в основу разработки системы стабилизации плазменного потока и изготовления на её основе одноструйного генератора плазмы с магнитной и газовой вихревой стабилизацией (ОГП-МВ) [3].

Это позволило получить стабильный диффузный поток плазмы. Конструкция ОГП-МВ представлена на рис. 1. Охлаждаемый водой торцевой электрод *I* выполнен из медного стержня с осевым отверстием, в котором размещалась вставка из палладия с осевым отверстием, через которое подавался плазмообразующий газ.

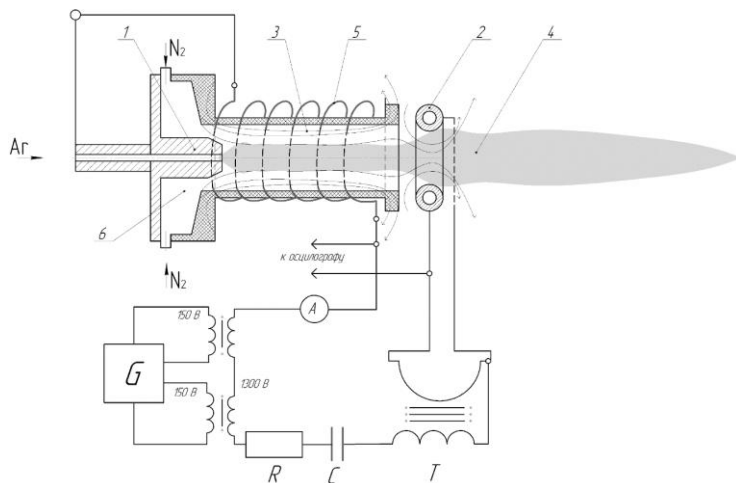


Рис. 1. Электрическая схема генератора плазмы: 1 – торцевой электрод, 2 – электрод-индуктор, 3 – канал стабилизации, 4 – плазменный поток, 5 – стабилизирующая катушка, 6 – камера закрутки изолирующего газа

Электрод-индуктор 2 в форме кольца с разрезом выполнен из медной трубки. Магнитное поле формируется при протекании тока через электрод-индуктор. Дуговой разряд осуществлялся между электродами в канале стабилизации 3. Плазменный поток 4, возникающий в результате горения дугового разряда, подвергался воздействию магнитного поля стабилизирующей катушки 5. Газ вводился в камеру 6 тангенциально к стенкам для создания вихревого потока, изолирующего осевой плазменный поток от стенок камеры.

В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, а в качестве изолирующего азот или гелий. Попадая в часть керамического сопла меньшего диаметра, закрученный поток газа сжимается, скорость его вращения

увеличивается. Дуговой разряд осуществлялся внутри стабилизирующей катушки, включенной в первичную цепь, последовательно с дуговым разрядом. Такая схема подключения обеспечивает синфазное изменение магнитного поля и тока дуги, что, в свою очередь, обеспечивает локализацию плазмы разряда вблизи оси, а также стабильность горения разряда.

Частицы магния размером несколько сотен нанометров и имеющие углеродную оболочку вводились с потоком плазмообразующего газа аргона и попадали во вращающийся поток инертного газа гелия и там охлаждались до 100–170 °С. В процессе охлаждения материал эрозии электродной вставки (палладий) конденсировался на поверхности магния. Таким способом поверхность получалась декорированной, а не сплошной. Для получения сплошной оболочки мы использовали термически нестабильный металло-органический комплекс – ацетилацетонат палладия (II)  $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ . Данное вещество имеет температуру разложения 478 К. Оно вводилось в зону реакции с потоком транспортного газа, в качестве которого использовался поток изолирующего газа.

Использованный метод представляет собой модифицированный метод испарения – конденсации на основе потока плазмы создаваемой током кГц-диапазона (рис. 2).

Частицы материала ядра поступают в поток плазмообразующего газа 1, вращающегося с частотой  $\omega_1$ . Далее под действием центробежной силы они попадают в поток стабилизирующего газа 2, который имеет частоту вращения  $\omega_2$  (большую, чем  $\omega_1$ ). За счёт действия системы стабилизации плазменный поток не касается стенок реакционной камеры 3. Нагретые частицы исходного порошка попадают в изолирующий поток, насыщенный парами нестабильных металлических комплексов. Попав на нагрет-

тую поверхность частицы-ядра, нестабильные металло-комплексы разлагаются с формированием оболочки из металла на поверхности частиц.

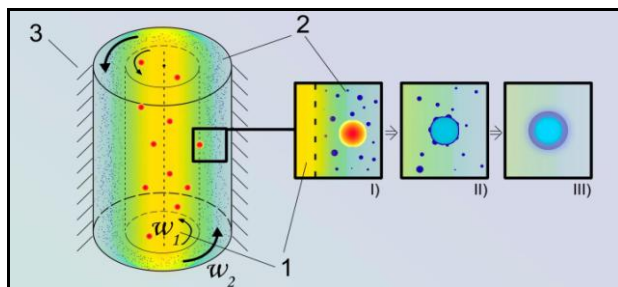


Рис. 2. Схематичное изображение методики синтеза частиц ядро-оболочка с использованием термически нестабильных металлорганических комплексов [3]

Используя описанную выше методику и плазменный генератор, мы получили порошки, частицы которых имели металлическое ядро и углеродную оболочку, для разных целей возможного применения: в качестве сорбентов, ускорителей протекания химических реакций, электродов для топливных элементов и т. д.

Также были получены порошки с частицами  $(Mg@C)@Pd$ , которые отличались высокой сорбцией водорода. Полученные дисперсные системы могут быть использованы в качестве сорбентов водорода, с содержанием до 6,9 вес.%, не теряющих ёмкость вплоть до 5 циклов гидрирования/дегидрирования [4].

## Литература

1. Прядченко В. В. Влияние термообработки на атомную структуру core-shell наночастиц PtCu в составе элек-

трокатализаторов PtCu/C / В. В. Прядченко, С. В. Беленов, Д. Б. Шемет [и др.] // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59 (8). – С.1642–1649.

2. Chen D. Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions / D. Chen, C. Li, H. Liu [et al.] // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5 (1). – P. 1–9.

3. Чурилов Г. Н. Способ синтеза частиц со структурой ядро–оболочка / Г. Н. Чурилов, Н. С. Николаев, Н. Г. Внукова // Патент № RU 2727436, зарегистрирован 21.07.2020. МПК C23C16/513 (заявка № 2019124745 от 01.08.2019).

4. Churilov G. N. Obtaining particles with the structure Mg@C and (Mg@C)@Pd, their properties and stability in the hydrogenation/dehydrogenation processes / G. N. Churilov, N. S. Nikolaev, G. A. Glushenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – P. 7299–7309.



## СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЫГ СПЛАВА Al(Fe)–5 мас.% Вi

В. Г. Шепелевич<sup>1</sup>, Ю. В. Максимов<sup>1</sup>, К. Л. Селицкий<sup>2</sup>

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

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

В последние десятилетия активно ведутся исследования по получению водорода из воды с помощью алюминия, легированного висмутом во многих научных центрах [1–3]. С этой целью используется алюминий, содержащий дисперсные частицы выделения висмута, размеры которых составляют доли микрона. В работе [2] рассматривается взаимодействие сплавов алюминия с висмутом, полученных при охлаждении расплава со скоростью  $10^3$ – $10^4$  К/с и температуре 423–588 К. Так как использование алюминия связано с определенными затратами на его получение, то для понижения стоимости водорода предлагается использовать алюминиевый лом. В работе рассматривается возможность использования алюминиевых трубок холодильных устройств. Основным легирующим элементом алюминия используемых алюминиевых трубок является железо, концентрация которого достигает 0,3 мас.%.

**Методика исследования.** Сплав Al(Fe) – 5 мас.% Вi получен сплавлением алюминия Al(Fe), содержащего до 0,3 мас.%, с висмутом чистотой 99,999 % в кварцевых ампулах с последующей заливкой расплава в графитовую изложницу. Куски слитка массой 0,2 г повторно расплавились и инжектировались на внутреннюю полированную

поверхность быстро вращающегося медного цилиндра, где капля растекалась и закристаллизовывалась в виде фольг длиной до 15 см и шириной до 10 мкм. При проведении исследований структуры использовались фольги толщиной 20...80 мкм. Оценочный расчет показал, что скорость охлаждения расплава составляла  $10^5 \dots 10^6$  К/с [4]. Исследование структуры быстро затвердевших фольг осуществлено с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultimate IV и растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, имеющего приставку для рентгеноспектрального микроанализа. Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих [5] с относительной погрешностью измерения 10–15%.

**Результаты исследования.** Поверхность *A* быстро затвердевшей фольги, контактирующая с кристаллизатором, содержит раковины микронных размеров. На противоположной поверхности фольги *B* образуются в виде впадин и выпуклостей.

Рентгенограмма быстро затвердевшей фольги содержит дифракционные отражения алюминия (111, 200, 220, 222, 311 и др.) и висмута ( $10\bar{1}2$ ,  $10\bar{1}4$ ,  $11\bar{2}0$ ,  $20\bar{2}0$ ,  $02\bar{2}4$  и др.) (рис. 1). Рентгеновское излучение падало на поверхность *A* фольги.

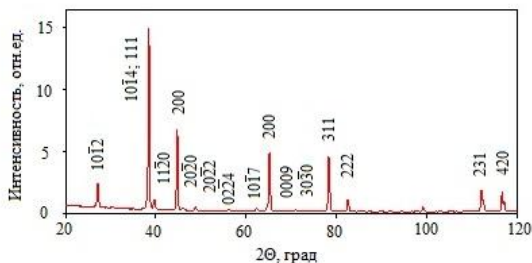


Рис. 1. Рентгенограмма фольги сплава Al(Fe) – 5 мас.% Вi

На поверхности *A* быстро затвердевшей фольги наблюдаются светлые выделения висмута (рис. 2, *а*), декорирующие границы зерен. Они имеют равноосную форму, их размер меньше 0,5 мкм. Также на этой поверхности наблюдаются более крупные выделения висмута (рис. 2, *б*) размером до 10 мкм. На поверхности крупных раковин, находящихся на стороне *A*, формируется ячеистая структура (рис. 2, *в*) из алюминия, содержащая висмут, как показал рентгеноспектральный микроанализ. Средний размер ячеек равен 4,4 мкм. На границах и внутри ячеек располагаются равноосные выделения висмута. Средняя хорда случайных секущих частиц висмута равна  $d_a = 1,3$  мкм, удельная поверхность межфазной границы  $S_a = 2,4$  мкм<sup>-1</sup>.

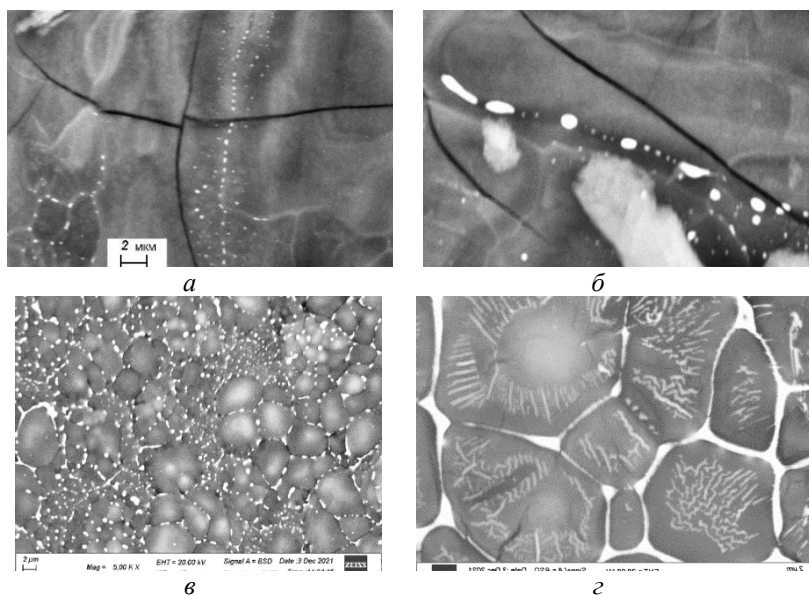


Рис. 2. Изображение поверхности *A* (*а*, *б*, *в*) и *B* (*г*) фольги сплава Al(Fe) – 5 мас.% Bi

На поверхности  $B$  также формируется ячеистая структура (рис. 2,  $z$ ), но несколько крупнее, чем на поверхности раковин. На границах ячеек располагаются выделения висмута. Средняя хорда случайных секущих на сечениях выделений висмута  $d_b = 1,5$  мкм. Удельная поверхность межфазных границ  $S_b = 3,9$  мкм<sup>-1</sup>.

На поверхности  $B$  фольги сплава Al(Fe) – 5 мас.% Вi при затвердевании образуется ячеистая структура (рис. 2,  $z$ ).

В темных местах основным компонентом является алюминий, и его концентрация достигает  $\approx 80\%$ . На границах ячеек располагаются выделения висмута. В поверхностном слое объемная доля висмута достигает  $\approx 10\%$ . А на границах зерен располагаются выделения, богатые висмутом. Средняя хорда случайных секущих на выделениях висмута  $d_b = 1,5$  мкм, удельная поверхность межфазной границы  $S_b = 3,9$  мкм<sup>-1</sup>. Обогащение поверхностного слоя  $B$  связано с уменьшением переохлаждения расплава перед фронтом кристаллизации и оттеснением в эту область жидкой фазы атомов висмута [4, 6].

На поверхности многих ячеек появляются светлые вытянутые выделения (рис. 4), что обусловлено распадом твердого раствора алюминия. Атомы висмута, находящиеся вблизи границ ячеек, благодаря диффузии перемещаются к границам, где и присоединяются к выделениям висмута. Атомам висмута, находящимся в центральной области ячеек, удобно локализоваться в виде выделений в этом же месте.

Распределение хорд случайных секущих на выделениях фаз поверхности  $B$  представлено на рис. 3; оно близко к аналогичному распределению хорд случайных секущих на сечениях частиц висмута на поверхности  $A$ .

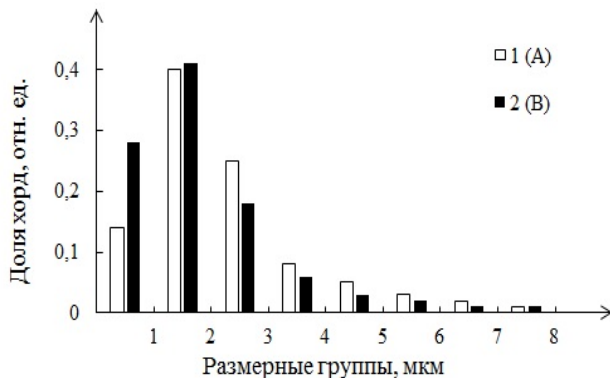


Рис. 3. Распределения хорд случайных секущих на сечениях частиц висмута на поверхностях *A* (1) и *B* (2)

Таким образом, сплав  $\text{Al(Fe)}-5 \text{ мас.}\% \text{ Bi}$ , изготовленный на основе алюминиевого лома, может быть использован в виде быстро затвердевших фольг, полученных при охлаждении при скоростях  $10^5 \dots 10^6 \text{ K/c}$  и имеющих дисперсные выделения висмута. Быстрозатвердевшие фольги могут быть использованы для получения водорода при комнатной температуре без привлечения дополнительных реагентов.

### Литература

1. Woodall V. J., Jeffrey N. Z., Charles R. A. Power Generation from Solid Aluminium. Patent US 20080063597.
2. Кошкин К. Н., Семенов В. В., Серопян Г. В., Урусов К. Х. Способ получения водорода. Патент RU2356830.
3. Козин Л. Ф., Волков С. В., Гончаренко С. Г., Ткач С. В., Данильцев Б. И. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом

алюминия. Украинский хим. журнал. – Т. 75, № 11. – С. 2–11.

4. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.

5. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.

6. Fras E. Krystalizacja metali i stopow. –Warszawa: Wyd-wo Nauk. PWN, 1992. – P. 216.

## МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ПЛЕНКИ: ДИФФУЗИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ФАЗ

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>,  
Г. Шилагарди<sup>2</sup>, П. Тувшинтур<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, espilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор,  
gshilagardi@yahoo.com

*В двухслойных пленках Ti–C<sub>60</sub> и Cu–C<sub>60</sub> определены параметры диффузии. Показано, что параметры диффузии зависят от размеров зерен. При определенных соотношениях толщин могут образовываться металл-фуллереновые фазы.*

Фуллерены являются уникальными углеродными наночастицами. Удивительные свойства этих частиц позволили рассматривать их как инструмент формирования новых материалов [1–3]. Молекулы фуллеренов, диаметр которых составляет около 0,7 нм, в композиционных материалах на основе металлов и фуллеренов выполняют наноструктурирующую функцию [4].

В настоящей работе представлены результаты исследований пленок Me–C<sub>60</sub> (Me = Ti или Cu), полученных конденсацией в вакууме. При этом на однослойных пленках изучалась структура и определялся размер зерен. На двухслойных пленках изучалась структура, распределение элементного состава по толщине пленок, диффузия и образование фаз.

**Изучение структуры пленок.** Однослойные пленки получали в вакууме на установке «ВУП-4» конденсацией

на поверхности подложки (кварц и оксидированный кремний) из совмещенных атомно-молекулярных потоков при давлении остаточных паров воздуха  $1,0 \cdot 10^{-4}$  Па. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах менее 700 К, а температура испарения металлов выше 1300 К, то для получения металл-фуллереновых плёнок использовались два испарителя. Разогрев испарителей обеспечивался пропусканием электрического тока. В качестве испарителей для металлов использовались молибденовые «лодочки», для  $C_{60}$  – танталовые. Получение плёнок с различным содержанием фуллеренов обеспечивалось варьированием плотностями атомно-кластерных потоков компонентов.

С помощью электронной и атомно-силовой микроскопии было показано, что размер и форма зерен плёнок, полученных комбинированной конденсацией металла и фуллеренов, зависят от типа металла, отношения числа атомов металла к числу молекул фуллерена и от технологических условий (температура подложки, интенсивность поступления на подложку компонентов). Так, для системы Al– $C_{60}$  зерна преимущественно имеют форму пирамид, для системы Cu– $C_{60}$  – вытянутые купола, а для системы Ti– $C_{60}$  – полусферы. Их линейные размеры в зависимости от этих параметров изменяются от 30 нм до 3000 нм.

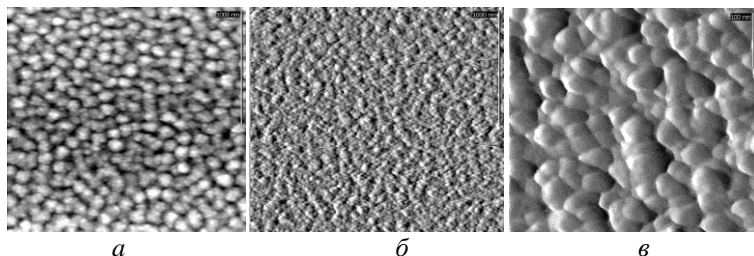


Рис. 1. Структура плёнок Ti– $C_{60}$  с разными соотношениями компонентов: *a* –  $n_{Ti}/p_{C60} = 1$ ; *б* –  $n_{Ti}/p_{C60} = 6$ ; *в* –  $n_{Ti}/p_{C60} = 12$



На рис. 1 представлены структуры пленок Ti–C<sub>60</sub> для разных соотношений компонентов. Показано, что размер зерен пленок определяется температурой конденсации и толщиной пленок.

**Изучение диффузии и образования фаз.** Для изучения диффузии в Me–C<sub>60</sub> пленках проводили диффузионный отжиг при разных температурах. Изотермический отжиг проводили при пяти значениях температур для каждой системы в интервале 410–610 К.

Затем методом Оже-спектрии определяли концентрации элементов на разной глубине от поверхности пленок. Для этого в Оже-спектрометре послойно утончалась часть пленки. Пример профилей распределения элементов приведен на рис. 2.

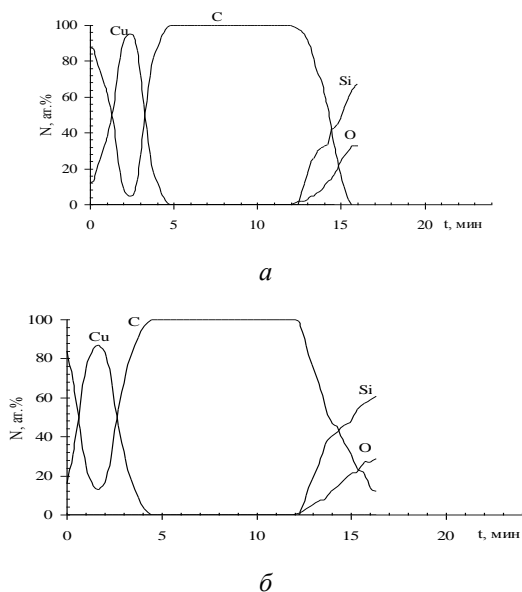


Рис. 2. Профили распределения элементов в тонкопленочной структуре Cu–C<sub>60</sub>, осажденной на окисленную кремниевую подложку: *a* – исходная пленка Cu–C<sub>60</sub>; *б* – после отжига при  $T = 573$  К,  $t = 7$  ч

Диффузию в направлении перпендикулярном поверхности плёнки рассматривали как систему двух процессов – диффузию по границам зёрен и диффузию по кристаллической решётке зёрен, исходя из представлений структуры образцов, как показано на рис. 3. Границы зёрен – это внутренние поверхности, поэтому соотношения диффузионных потоков внутри зерна и по поверхности зерна описываются теми же уравнениями, что для объёма и поверхности кристалла.

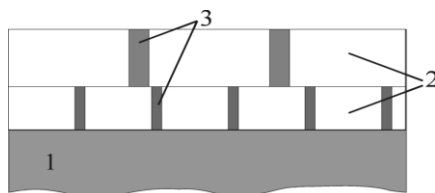


Рис. 3. Схематическое изображение образца для исследования диффузии: 1 – подложка; 2 – зёрна поликристаллических плёнок; 3 – межзёрненные прослойки из различных фаз

Показано, что диффузионные процессы в пленках металл–фуллерен имеют ряд особенностей: необычно высокие коэффициенты парциальной диффузии атомов металла; изменение концентрации компонентов в поверхностном слое при отжиге; образование металлических конгломератов на вакансиях фуллерита; высокие ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) коэффициенты миграции молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  на поверхности металла. Экспериментально установленные значения коэффициентов диффузии в направлении перпендикулярном поверхности пленки превышали значения для массивных материалов на 3–5 порядков. Причины: а) диффузия по границам структурных элементов; б) более высокая вероятность образования адатомов (адсорбированных атомов) на поверхности частиц, которая

зависит от размеров последних. В табл. приведены характерные параметры диффузии для массивных и пленочных образцов.

Высокие значения параметров диффузии в пленочных образцах показывают, что определяющую роль в формировании диффузионных потоков играют адатомы (атомы на поверхности зерен, которые характеризуются меньшей энергией связи).

Предэкспоненциальный множитель ( $D_0$ ) и энергия активации диффузии ( $E$ ) для массивных и пленочных образцов систем Ti-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub>

Размер зерна, [nm]	Ti-C <sub>60</sub>			Cu-C <sub>60</sub>		
	Диффузонт	LgD <sub>0</sub> , sm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	E, eV	Диффузонт	LgD <sub>0</sub> , sm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	E, eV
2000	Ti	- 10	2,1	Cu	-11	1,8
80	Ti	-8	1,0	Cu	- 6	0,8
40	Ti	-4	0,6	Cu	- 5	0,6
20	Ti	-4	0,4	Cu	- 4	0,4

При этом с уменьшением размеров структурных элементов возрастает число молекул фуллерена в зоне формирования наноструктуры, что определяет ее архитектуру, детали которой находят свое отражение в оптических спектрах. От этого соотношения зависит степень деформации электронных оболочек и распределение напряжений на границах наночастиц. Как было показано в работе [2] значительные внутренние механические напряжения могут создаваться в молекулах C<sub>60</sub> в результате их захвата металлическими наночастицами.

В наших экспериментах в результате отжига двухслойной плёнки Cu-C<sub>60</sub> на поверхности были обнаружены выступы (рис. 4, а), которые при растворении верхнего

слоя в толуоле вскрыли пирамидки менее растворимой фазы (рис. 4, б).

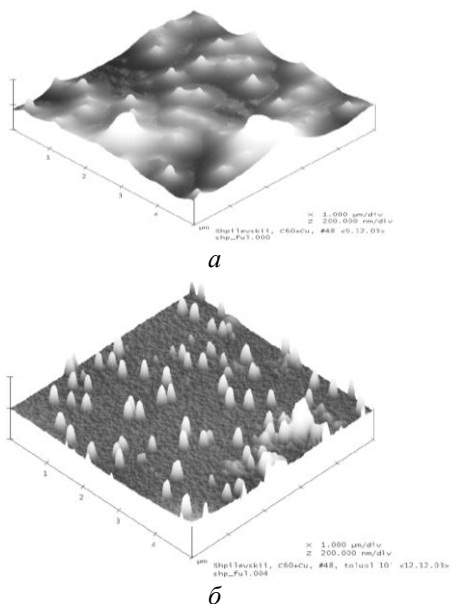


Рис. 4. АСМ-изображение структуры двухслойной плёнки Cu–C<sub>60</sub>:  
а – после отжига, б – после отжига и протравливания в толуоле

Химия фуллеренов определяется реакционной способностью сопряженных двойных связей. Для фуллеренов можно выделить два основных типа реакций: восстановления и присоединения – не только доля межзеренных границ, по которым диффузия адатомов осуществляется более интенсивно, но возрастает так же способность зерен к образованию адатомов.

Используя рентгеновскую и Оже-электронную спектроскопию было обнаружено, что это новая фаза, которая была идентифицирована как Cu–C<sub>60</sub>. Отметим, что медь и углерод не взаимодействуют между собой в атомной

форме. При диффузионном отжиге двухслойных пленок вдоль границ зерен образуются новые фазы, формирующие конические выступы.

Дифрактограмма двухслойной плёнки медь–фуллерен, представленная на рис. 5, демонстрирует линии (отмеченные знаком «x») не принадлежащие ни меди, ни фуллериту.

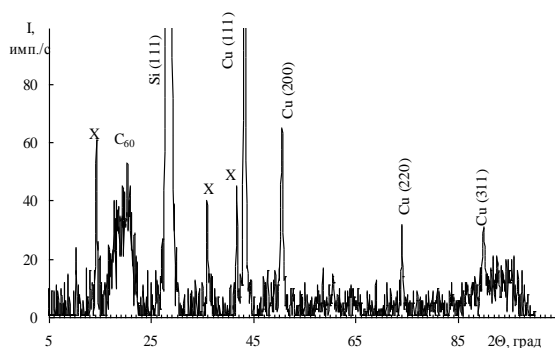


Рис. 5. Дифрактограмма двухслойной плёнки медь–фуллерен после отжига ( $\text{Cu}+40 \text{ мас. \% C}_{60}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $t = 7 \text{ ч}$ )

Новая фаза формируется вдоль границ зерен, образуя конусообразные выступы и ещё раз подтверждая диффузионную природу их роста. Как показано в работе [3] полученное новое вещество  $\text{Cu}-\text{C}_{60}$  имеет высокие эмиссионные свойства. При отжиге двухслойных пленок  $\text{Ti}-\text{C}_{60}$  образуется фаза  $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{C}_{60}$ .

Показано, что диффузионные процессы в металл-фуллереновых пленках имеют ряд особенностей: очень высокие парциальные коэффициенты диффузии атомов металла и их зависимость от размера зерен; высокие коэффициенты миграции молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  по поверхности металлов при умеренных температурах (например, порядка  $10^{-7}-10^{-8} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$  при  $T = 573 \text{ K}$ ).

## Литература

1. Shpilevsky E. M., Zhdanok S. A., Schur D. V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy. Hydrogen Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. – Dordrecht: Springer Science. – 2011. – P. 23–39.
2. Shpilevsky E. M., Filatov S. A., Shilagardi G., Ulam-Orgikh D., Tuvshintur P., Otgonbaatar M. Properties of metal-fullerene composites // Solid State Phenomena. – 2019. – Т. 288. – P. 124–129.
3. Shpilevsky E. M., Tuvshintur P., Filatov S. A., Davasabuu Zh., Shilagardi G. Metal-fullerenon materials for electronics // Nanoscience and Technology. – 2019. – № 4. – P. 303–309.
4. Shpilevsky E. M., Penyazkov O. G., Filatov S. A., Shilagardi G., Tuvshintur P., Timur-Bator D., Ulam-Orgikh D. Modification of materials by carbon nanoparticles // Solid State Phenomena Shweizarland. – 2018. – Vol. 271. – P. 70–75.

## ПОТЕНЦИАЛ УЧЕНОГО

**Э. М. Шпилевский**

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, eshpilevsky@rambler.ru

*Основываясь на многолетнем опыте научной и педагогической деятельности, автором сформулированы рекомендации по вхождению ученого в научную среду, планированию научных исследований, осмыслению личного потенциала ученого, повышению эффективности в научной деятельности.*

Вечным законом да будет:  
учить и учиться всему через примеры,  
наставления и применение на деле.  
*Ян Амос Коменски*

Проблема эффективности работы ученых регулярно поднимается на разном уровне. Так, в работах [1, 2] рассматривались современные проблемы подготовки инженеров и ученых, создание условий, в которых у ученого пробуждаются его собственные мотивы, анализ психолого-педагогических методов и приемов, используемых системой образования для повышения успешного формирования ученого, обладающего творческим мышлением, имеющего потребности в инновационной деятельности [3–5]. В настоящей работе рассмотрены аспекты повышения эффективности научной деятельности ученого на основе осмысления своих личных качеств, внешних условий и активизации своего личного потенциала.

Наука – особый вид производства. Научный работник призван познавать неизвестное, добывать новые знания, применяя известные ему знания и постоянно их пополняя. Расширение кругозора и быть в курсе новинок открытых коллегами по выбранному направлению являются обязательной частью работы ученого. Для успешной реализации конкретных проектов от исполнителей требуются глубокое понимание проблемы, идеи и путей его решения. В то же время успешность работы ученого зависит от правильного использования своих возможностей. Возможности или потенциал ученого включают: 1) личные качества, 2) внешние обстоятельства, 3) планирование.

От понимания и правильной оценки своего творческого потенциала, своих слабых и сильных сторон зависит продуктивность и наполненность жизни каждого человека. Рассмотрим более подробно каждую из составляющих потенциала ученого, ибо от того как их понимать, обнаружить, приспособить к себе, научиться их придерживаться зависит успех дела, удовлетворенность работой и личное счастье.

**Личные качества.** К личным качествам следует отнести:

1. Нацеленность на творчество, включающие: природные данные, приобретенные устремления, увлеченность идеей, желание работать;

2. Профессиональные знания, которые предполагают теоретическую подготовку, владение методиками, знание смежных областей, культуру труда, владение иностранными языками и непрерывное образование;

3. Мотивация целей, которая включает такие характеристики как нравственные устои, активная жизненная позиция, ответственность перед обществом, уверенность в успехе (в себе, руководителе, в торжестве истины и справедливости, в лучшем будущем). Следует отметить, что



побудительные мотивы к работе у разных людей сильно отличаются. Даже у одного человека их может быть несколько, причем в разные периоды жизни роль того или другого мотива может повышаться или понижаться. Не ранжируя мотивы по какой-либо шкале, приведем лишь наиболее распространенные: высокий заработок и материальное поощрение; потребность иметь хорошие условия работы и комфортную окружающую обстановку; потребность в общении с широким кругом людей, возможность интересных командировок; добрые отношения и признание в коллективе; возможность удовлетворения амбициозных целей; стремление руководить другими; потребность самосовершенствования; стремление к интересной и общественно полезной работе; получение нового опыта и реализация своих способностей; удовлетворение от самого процесса деятельности или чувство долга. Мотивацией диктуются приоритеты и целеустремленность;

4. Трудоспособность, характеризуемая трудолюбием, способностью к восприятию нового (обучаемость), личным здоровьем, умением выделять главное, преодолевать трудности и распоряжаться временем;

5. Коммуникабельность, подразумевающая честное сотрудничество, умение налаживать связи с партнерами. Учитывать их интересы, обязательность, уважительность к другому мнению;

6. Коллективизм, который необходим при совместной работе и разделении труда, сюда входят: умение подчинять личные интересы общему делу, взаимоотношение с руководителем, готовность к повседневной учебе, восприимчивость к критическим замечаниям.

Указанные качества в каждом человеке развиты в разной степени. Что-то сильнее, что-то слабее, а что-то вовсе ему не присуще. Поэтому необходимо свои сильные и сла-

бые стороны знать, использовать и развивать. Однако не надо забывать о саморазвитии и продолжать формировать в себе личность, развивая в себе положительные качества. Великий Платон говорил: «В человеке четыре главных добродетели: мудрость, мужество, самообладание и нравственность».

**Внешние обстоятельства.** Внешние обстоятельства включают все, что способствует или мешает успешной научной работе и не зависит от ученого, но оказывают влияние как на возможность достижения цели и выполнение работы в установленные сроки, так и на раскрытие способностей ученого и эффективности его работы. От внешних факторов сильно зависимы естествоиспытатели, экспериментаторы. К внешним факторам относятся:

1. *Своевременность идеи и поставленных задач.* Без предварительного анализа соответствия идеи достигнутому научному уровню общества, возможности технического осуществления замысла, соответствия состояния общества для восприятия идеи, а также соотношения стоимости исследования и ожидаемого результата трудно рассчитывать не только на успех, но и доведения самого исследования до завершения.

2. *Материальная база научного учреждения,* которая включает: оснащенность современным оборудованием, доступ к необходимому оборудованию или возможности его закупки, возможности конструктивных дополнений к имеющемуся оборудованию.

3. *Уровень науки и промышленного производства в стране,* включающий: техническое и кадровое состояние производств, потребность страны в научных разработках, система обмена мнениями (конференции, семинары, возможность опубликования получаемых результатов), система

финансирования и поддержки ученых, система поощрений НИР и НИОКР.

4) *Социальная устроенность* к которой относятся: жилищные условия, материальное благополучие, обремененность проблемами родственных обязанностей, среда родственных и дружеских отношений, атмосфера в коллективе сотрудников.

Ученому необходимо учитывать внешние факторы, оценить возможность их положительного и отрицательного воздействия, принять их как данность и приспособиться работать в ныне сложившихся условиях.

**Планирование работы и действия.** Все знают, что план – руководство к действию, однако у многих дальше этих слов дело не идет. А ведь для успешной работы при составлении плана следует учесть ряд составляющих:

1. Безусловное соответствие занимаемой должности своему уровню как по компетентности и уровню сложности решаемых задач, так и по временным затратам на качественное и своевременное их решение.

2. Непрерывное повышение профессионального уровня.

3. Выявление целей. Формулирование личных задач:

а) глобальных, б) на ближайшие 3 года, в) на предстоящий год, г) на ближайшее полугодие, д) на месяц, е) на неделю, ж) на предстоящий день (с почасовой разбивкой и очередностью дел).

4. Расширение кругозора. Повышение культурного уровня.

5. Формирование интересов, соответствующих научной среде.

6. Развитие творческого потенциала.

7. Изучение культурных достижений разных народов.

8. Активное участие в формировании комфортной атмосферы в своем коллективе.

9. Внимание семье, друзьям, родственникам, отдыху.

Конечно, перечень таких составляющих (правил) как по численности, так и по содержанию у каждого может быть свой. Но без учета хотя бы части из выше перечисленных трудно научиться получать удовлетворение от научной работы (от самого процесса).

Необходимо планирование содержания работы, отдыха, развлечений и домашней работы. Планы записывать и быть готовым десятки раз их исправить. Разработать режим дня, обеспечивающий здоровый образ жизни и 60–80 часовую работу в неделю с учетом профессиональной занятости и расширения кругозора. Расслабленность грозит отставанием и не только в профессиональной деятельности.

1. О серьезности своих намерений добиться профессиональных успехов необходимо сообщить близким людям, попросив их не обижаться на снижение внимания к ним и способствовать реализации ваших планов.

2. Сформировать круг общения, способствующий (по крайней мере, не отвлекающий) эффективному выполнению поставленных задач. Эффективность внешних стажировок обеспечена тем, что специалист «отрывается» от дома и друзей и погружается в научную деятельность всецело.

3. Составить список профессиональной и общеобразовательной литературы и читать! Читать! Читать!

4. Нацеливать себя на успех. Добиваться результатов (не «делал», а «сделал»). Оценивать свою работу не по затрате времени, а по полученным результатам. Не жалеть себя, не искать оправданий и уважительных причин, виновных друзей, начальников или подчиненных.

5. Работая, учиться. Учиться на хороших примерах и ошибках других. Учиться у старших и младших, у передовых и отстающих.

6. Планировать содержание работы, отдыха, развлечений и домашней работы. Планы записывать и быть готовым десятки раз их исправить. План – руководство к действию. Ежедневно подводить итоги сделанного, выявляя упущения, при этом стараться формулировать итоги глаголами совершенного действия: «сделал», а не «делал». Не сомневайтесь: планирование сокращает временные и ресурсные затраты, обеспечивает Ваш успех.

7. Добиваться, чтобы мыслительная деятельность о предмете изысканий сопровождала вас везде и всегда.

8. Брать ответственность за свои ошибки, и даже чужие, если к ним был каким-то образом причастен. Никогда не оправдываться.

9. Использовать отдых для обучения и расширения кругозора, для отдыха использовать переключение с одного вида деятельности на другой. Не сомневайтесь: планирование сокращает временные и ресурсные затраты.

10. Использовать отдых для обучения и расширения кругозора, для отдыха использовать переключение с одного вида деятельности на другой.

Планирование работы следует сочетать с девизом: «не делать первую модель, а думать!» позволяют сократить время и средства на исследования, что, безусловно, обеспечит успех. Получив задание от руководителя, исполнитель обязан обдумать план своих действий по выполнению этого задания и обсудить его с руководителем. Обсуждение покажет, правильно ли понята задача исполнителем, верен ли выбранный путь ее решения. Участие опытного исследователя (руководителя) в обсуждении деталей задания (уже в трактовке исполнителя) обеспечит выявление аспектов, на

которые при постановке задачи не обращали внимания, приведет к корректировке прежнего задания. Если такое взаимодействие с руководителем четко налажено, то исполнитель экономит время, мысленно улучшая первый, а иногда и второй план (модель) эксперимента.

Ян Амос Коменский чешский мыслитель-гуманист, педагог, писатель, более 400 лет тому назад призывал: «Считай несчастным тот день или тот час, в который ты не усвоил ничего нового и ничего не прибавил к своему образованию».

Рассмотрены составляющие потенциала ученого, сформулированы правила, следуя которым возможно повысить продуктивность и наполненность жизни. Разработаны рекомендации по вхождению ученого в научную среду, по планированию работы, осмыслению личностного потенциала ученого, повышению его эффективности в научной деятельности.

## Литература

1. Алфёров Ж. И., Садовничий В. А. Образование для России XXI века // Образование, которое мы можем потерять. – М.: МГУ, Институт компьютерных исследований. – 2003. – С.83–90.

2. Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Научные и инженерные кадры как фактор безопасности страны // Приборостроение – 2008: матер. междун. науч.-техн. конф., Минск, 12–14 ноября 2008. – Мн.: БНТУ. – 2008. – С. 267–268.

3. Кобяков А. Б. Вперед и вверх // Изборский клуб, 2014. – № 3. – С. 7–23.

4. Шпилевский Э. М. Современные проблемы подготовки инженеров и ученых // Фуллерены и наноструктуры в

конденсированных средах. – Мн.: ИТМО им. А. В. Лыкова, 2021. – С. 303–308.

5. Жаафар К. Э., Шпилевский Э. М. Вызовы, ценности, перспективы развития дополняющих форм образования // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. – Мн.: ИТМО им. А. В. Лыкова, 2021. – С. 82–86.

## АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Ю. М. Шульга

Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия  
yshulga@gmail.com

Углеродные материалы (УМ), которые в литературе выделяют в особый класс так называемых активированных углей (АУ), широко используются в качестве адсорбентов для растворителей, паров и загрязняющих веществ. Высокие электропроводность и удельная поверхность делает их перспективными для электродов суперконденсаторов, а также в качестве наполнителей для теплопроводящих полимерных композитов.

Среди широкого спектра активированных углей в последнее время появилась особая группа материалов, площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) которых, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), превышает  $S_{уд}$  двусторонних графеновых листов (2620–2675 м<sup>2</sup>/г), что свидетельствует о наличии высоких концентраций наноразмерных пор и других структурных неоднородностей. Одно из основных предположений подхода БЭТ – однородность поверхности, которая явно нарушается для таких материалов. Тем не менее, можно ожидать, что  $S_{уд}$ , определенная с использованием подхода БЭТ, по-прежнему является полезным параметром для характеристики таких УМ.

Обычным подходом, используемым для производства высокопористых УМ, является щелочная активация. Щелочная активация использовалась для получения АУ с  $S_{уд}$  в диапазоне от 3026 до 3708 м<sup>2</sup>/г [1–4].



Цель настоящей работы – представить результаты комплексного исследования одного из таких АУ с  $S_{уд} > 3000 \text{ м}^2/\text{г}$  разными физико-химическими методами. Отметим прежде всего, что исследуемый в настоящей работе образец АУ был получен в Тамбовском государственном техническом университете.

Образец был исследован методами элементного анализа, рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ) вблизи упругого пика. В каждом случае полученные результаты сравнивали с данными, которые удалось обнаружить в литературе. Отметим здесь, что метод СПЭЭ часто используют для оценки отношения  $sp^2/sp^3$  в УМ (например, [1]). Одним из мотивов при постановке настоящей работы явились выводы, сделанные в работе [1], где приведены СПЭЭ для АУ в области, которая отстоит от упругого пика на расстоянии 280–320 эВ, и определяется переходами с  $C1s$  уровня на нижние свободные уровни (зоны), т. е. переходами  $1s \rightarrow \pi^*$  и  $1s \rightarrow \sigma^*$ . Сравнение СПЭЭ в области этих переходов для АУ и графита привело авторов к заключению, что 98% атомов углерода в этом АУ имеет  $sp^2$  гибридизацию. На первый взгляд, для АУ с  $S_{уд} > 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ , как для материала с высокой степенью дефектности, величина 98% кажется слишком высокой.

Удельная поверхность исследуемого нами образца АУ, определенная методом БЭТ по результатам низкотемпературной адсорбции молекулярного азота, находилась в пределах от 3100 до 3270  $\text{м}^2/\text{г}$ . Измерения проводились на трех приборах, расположенных в разных городах. Было установлено, что размол образца приводит к уменьшению удельной поверхности.

Данные о составе образца были получены методом элементного анализа (таблица).

Состав исследуемого образца в весовых процентах  
(усреднение по 5 опытам)

C	H	N	S	O*
92.97± 0.03	1.134± 0.069	0.09± 0.07	0.699± 0.026	5.377

Из таблицы видно, что сумма концентраций элементов в первой строке таблицы менее 100%. Обычно, остаток приписывают кислороду. При таком подходе в образце содержится 5.765 вес.% кислорода. Очевидно, что это оценка сверху. Присутствие в образце серы и азота обусловлено их присутствием в оксиде графена. Отметим, что присутствие в образце таких элементов как водород и кислород, в случае их химического связывания с графеновой структурой, будет уменьшать относительную концентрацию атомов углерода с  $sp^2$  гибридизацией в образце.

На рис. 1 показана рентгенограмма исследуемого образца, нанесенного на пластину «без фона» (монокристалл–Si).

Для сравнения на графике показаны рентгенограммы чистой пластины. Судя по рисункам, в структуре порошка отсутствует дальний порядок. Имеется широкий диффузный пик в области малых углов и расширенная суперпозиция в диапазоне углов  $2\theta = 35\text{--}55^\circ$ , обусловленная отражениями 100 и 101 от углерода, принадлежащего гексагональной системе. Профильный анализ дифракционной картины с учетом расщепления линии  $K\alpha$  позволяет разделить два рефлекса. Параметры элементарной ячейки углеродной фазы были оценены с учетом профильного анализа и составили  $a = 2,46 \text{ \AA}$  и  $c = 7,34 \text{ \AA}$ . Эти значения близки к параметрам углеродного материала образца № 000-75-1621 ( $a = 2,47 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,79 \text{ \AA}$ ). Размер области когерентного рассеяния (100), оцененный по формуле Шеррера составил 2,8 нм. Из анализа наших данных рентгеновской дифракции и электронной дифракции следует, что полученный материал оказывается структурно близким к

графену и образован в основном атомами углерода с  $sp^2$ -гибридизацией.

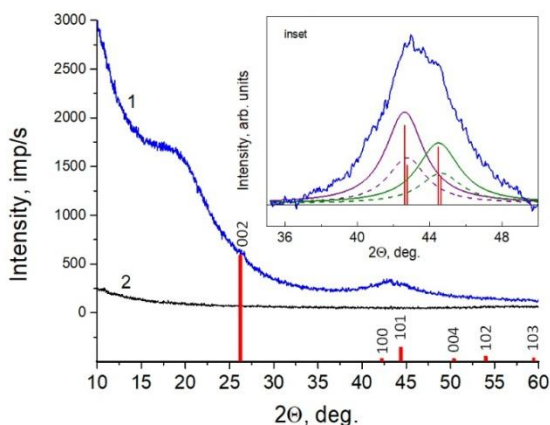


Рис. 1. Рентгенограммы порошка МПУ (1), пластины монокристаллического Si с низким уровнем «фона» (2). Штрих-рентгенограмма для поликристаллического графита (образец № 000-75-1621) показана красным. На вставке – профильный анализ участка дифрактограммы

Данные, полученные другими методами [4] и будут приведены непосредственно в докладе.

Таким образом, щелочная активация смеси карбонизированного оксида графена и декстрина привела к получению активированного угля с уникальной высокопористой структурой. Согласно методу БЭТ (адсорбция молекулярного азота при 77 К), удельная поверхность материала составляет 3100–3270 м<sup>2</sup>/г, что выше, чем удельная поверхность графенового слоя. Материал имеет плотность 0,34 г/см<sup>3</sup> и удельное электрическое сопротивление 0,25 Ом·см. Наше исследование структуры показало, что этот материал можно отнести к классу углеродных  $sp^2$  материалов. Концентрация атомов углерода  $sp^3$  оказалась относительно низкой с абсолютным значением, которое зависит от метода измерения. Было показано, что на электронограмме и рентгенограмме отсутствует

графитоподобный пик (002). Характерный размер  $sp^2$ -домена в базисной плоскости, оцененный по спектрам комбинационного рассеяния света, составил 7 нм. Было также обнаружено, что энергии основных плазмонов в случае исследуемого АУ имеют более низкие значения по сравнению с таковыми в случае графита.

Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства АУ были также изучены методом стандартной контактной порометрии [5], и было обнаружено, что общая удельная поверхность, измеренная по октану, составляет 3530 м<sup>2</sup>/г, а гидрофильная удельная поверхность, измеренная по воде, составляет 3090 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, было показано, что АУ представляет собой предпочтительно гидрофильный углеродный материал, в котором объемная доля гидрофобных пор составляет всего 2,6%; однако объемная доля гидрофобных микропор намного больше – 25%. Была получена очень высокая удельная емкость 870 Ф/г, в основном из-за псевдоемкости реакции Фарадея (при средней удельной емкости двойного электрического слоя 210 Ф/г). На основе зарядно-разрядных характеристик было установлено, что исследуемый АУ является перспективным материалом для электродов суперконденсаторов с временем разряда в секундах, а также перспективным материалом для анодов асимметричных суперконденсаторов с высокой удельной энергией.

## Литература

1. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D. [et al.]. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene // Science, 2011. – Vol. 332. – P.1537.
2. Liu X., Zhang C., Geng Z. [et al.]. High-Pressure Hydrogen Storage and Optimizing Fabrication of Corncob-Derived Activated Carbon // Microporous Mesoporous Mater, 2014. – Vol. 194. – P. 60.

3. Yu Y., Qiao N., Wang D. [et al.]. Fluffy Honeycomb-like Activated Carbon from Popcorn with High Surface Area and Well-Developed Porosity for Ultra-High Efficiency Adsorption of Organic Dyes // *Bioresour. Technol*, 2019. – Vol. 285. – P. 121340.

4. Shulga Y. M., Kabachkov E. N., Korepanov V. I. [et al.]. Concentration of C sp<sup>3</sup> Atoms and Other Properties of an Activated Carbon with over 3000 m<sup>2</sup>/g BET Surface Area // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1324.

5. Volkovich Y. M., Sosenkin V. E., Rychagov A. Y. [et al.]. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance. Possible application to its use in supercapacitors // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 319. – P. 111063.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Avilova I. A., Chernyak A. V. , Troshin P. A., Volkov V. I.</b> Self-organization of fullerene derivatives in aqueous solutions and erythrocytes studied by pulsed field gradient NMR.....	3
<b>Баран Л. В.</b> Структура и фазовый состав пленок C <sub>60</sub> - 3 ат.% Sn - 2 ат.% Bi, подвергнутых термическому отжигу в вакууме.....	7
<b>Барбарчик Е. А., Замковец А. Д., Понявина А. Н., Баран Л. В., Тихомиров С. А.</b> Особенности спектральных свойств плазмонных наноструктур Ag-R6G и Ag-RC.....	12
<b>Блантер М. С., Борисова П. А., Бражкин В. В., Ляпин С. Г., Филоненко В. П.</b> Фазовые превращения фуллеренов с металлами.....	18
<b>Витязь П. А., Урбанович В. С., Шипило Н. В., Нисс В. С., Григорьев С. В., Афанасьев В. П.</b> Влияние бора на свойства нанокмполитов на основе импактных алмазов, спеченных под высоким давлением.....	25
<b>Войтович А. П.</b> Самособирающиеся наноструктуры в ионных кристаллах: характеристики собственных дефектов, перспективы создания материалов с новыми свойствами.....	34
<b>Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Ивашенко Д. В., Усенко А. Е., Паньков В. В.</b> Функциональный наполнитель для магнитореологических материалов на основе алюмоферрита бария, полученного цитратным золь-гель методом.....	41
<b>Гармаза Ю. М., Тамашевский А. В.</b> Синтез, биофункционализация и тестирование 1D платформ на основе нанопроволоки оксида цинка с целью создания иммуносенсора.....	47

<b>Гольцев М. В., Белая О. Н., Гусакова О. В., Гусакова С. В., Шепелевич В. Г.</b> Структура быстрозатвердевших фольг сплавов ПОССу-30-1.....	53
<b>Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безьязычная Т. В., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Килин С. Я., Шпилевский Э. М., Низовцев А. П., Бабичев Л. Ф., Акишина Е. А., Поткин В. И.</b> Квантово-химическое DFT-моделирование эндоэдрических производных фуллеренодоксирубицина.....	59
<b>Doan Cong Vui, Chubenko Eugene</b> Optical properties of g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> THIN FILMS.....	64
<b>Елесина В. И., Чурилов Г. Н., Внукова Н. Г., Глущенко Г. А., Исакова В. Г.</b> Методика обогащения смесей на экстракторе с механоактивацией.....	70
<b>Зайцев В. А., Подрябинкин Д. А., Мельникова В. В., Данилюк А. Л., Прищепа С. Л.</b> Слабая локализация и антилокализация в двумерных материалах.....	76
<b>Зноско К. Ф., Тарковский В. В., Сергиенко И. Г.</b> Синтез наноразмерных материалов сложного состава в плазме электровзрывного разряда в воде.....	83
<b>Ильина М. В., Соболева О. И., Польшвинова М. Р., Ильин О. И.</b> Допированные азотом углеродные нанотрубки для энергоэффективных наногенераторов.....	90
<b>Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Пархоменко И. Н., Чижов И. В.</b> Структурно-фазовое состояние и микромеханические свойства DLC-покрытий после облучения ионами He <sup>+</sup> с энергией 500кэВ.....	96
<b>Кот В. А.</b> Задача Стефана о затвердевании расплава при постоянной температуре поверхности с	

учетом наноразмерного эффекта.....	102
<b>Кот В. А.</b> Задача Стефана о плавлении тел с учетом наноразмерного эффекта при конвективном теплообмене.....	115
<b>Криничная Е. П., Клименко И. В., Румянцев Б. М., Логинов Б. А., Журавлева Т. С., Завьялов С. А.</b> Композиты полипарааксилитен–олово: синтез и свойства.....	129
<b>Кузьмар И. И., Гульпа Д. Ю., Кушнер Л. К.</b> Электроосаждение покрытий сплавом олово-медь-ультрадисперсный алмаз.....	136
<b>Кулакович О. С.</b> Применение металлодиэлектрических наноструктур для обнаружения пестицида карбендазима методом ГКР.....	142
<b>Луговский А. А., Гурский А. Л., Тарасов Д. С., Гусаков Г. А., Самцов М. П.</b> Наноконплексы ультрадисперсных алмазов с мероцианиновым красителем для флуоресцентных биозондов.....	148
<b>Магдалинова Н. А., Смирнов Н. Н. Ключев М. В.,</b> Катализатор гидрирования органических соединений на основе аминированного активированного угля.....	154
<b>Низовцев А. П., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Михелс Д., Ляхов Д., Каргин Н. И., Гусев А. С., Килин С. Я.</b> DFT Simulation of indirect <sup>13</sup> C- <sup>13</sup> CJ-coupling tensors in diamond clusters hosting the NV center .....	161
<b>Панарин А. Ю., Ащеулов И. И., Терехов С. Н.</b> Влияние заряда молекул аналита, адсорбированных на поверхности наноконпозита гидроксипатит/серебро, на эволюцию сигнала ГКР.....	167
<b>Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Дикусар Е. А., Солдатов А. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Пушкар-</b>	



<b>чук В. А., Dominik Ludewig Michels, Dmitry Lyakhov, Кульчицкий В. А.</b> Квантово-химическое моделирование конъюгата карбоплатин – фуллеренол как перспективной основы противоопухолевой терапии.....	173
<b>Пушкарчук В. А., Низовцев А. П., Могилевцев Д. С., Килин С. Я., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Dominik Ludewig Michels, Dmitry Lyakhov</b> Структурные, электронные и оптические свойства двух SiV-центров в наноалмазе как модели квантового излучателя: квантово-химическое моделирование.....	179
<b>Ронишенко Б. В., Челнокова И. А., Позняк А. А., Шманай В. В.</b> Модификация поверхности алюминия и слюды азидными группами. Полиэтилениминовая модификация слюды для атомно-силовой микроскопии.....	184
<b>Слесаренко Н. А., Черняк А. В., Волков В. И.</b> Features of ionic and molecular transport in the Nafion membrane by NMR.....	190
<b>Стебелева О. П., Кашкина Л. В.</b> Получение углеродосодержащих композитов с использованием кавитационной технологии.....	193
<b>Сурсаева В. Г.</b> Нанокристаллические дефекты в материалах. Свойства зернограничных тройных стыков.....	199
<b>Томилин О. Б., Фомина Л. В.</b> Стабилизация возбуждённых состояний фуллеренов.....	208
<b>Ульянова Т. М., Витязь П. А., Овсеенко Л. В., Овсеенко Л. В., Крутько Н. П., Липай Ю. В.</b> Роль наноструктурного оксида алюминия в трансформации структуры и оптимизации свойств огнеупорных композитов.....	215
<b>Урбанович В. С., Маликина Т. Д., Ковалев В. Е., Нисс В. С., Григорьев С. В.</b> Спекание кера-	

мики из $\text{Lu}_2\text{O}_3$ при высоких давлениях.....	225
<b>Урбанович В. С., Jaworska L., Klimczyk P., Маликина Т. Д., Figel P., Нисс В. С., Григорьев С. В., Laszkiewicz-Lukasik J.</b> Новый сверхтвердый композит на основе cBN с повышенной трещиностойкостью.....	232
<b>Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В.</b> Моделирование оптических характеристик наноструктурированных метаматериалов.....	240
<b>Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А., Батырев Е. В.</b> Термоэлектрические материалы на основе наноструктурированных фуллереновых композитов.....	246
<b>Хуснутдинов Р. М., Хайруллина Р. Р.</b> Структурные особенности и микроскопическая динамика аморфной фуллереновой смеси.....	253
<b>Чурилов Г. Н., Елесина В. И., Внукова Н. Г., Николаев Н. С., Исакова В. Г.</b> Плазмо-химический метод получения частиц со структурой ядро@оболочка и устройство его реализующее.....	259
<b>Шепелевич В. Г., Максимов Ю. В., Селицкий К. Л.</b> Структура быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Al(Fe)-5 мас. \% Bi}$ .....	265
<b>Шпилевский Э. М., Филатов С. А., Шилагарди Г., Тувшинтур П.</b> Металл-фуллереновые пленки: диффузия и образование фаз.....	271
<b>Шпилевский Э. М.</b> Потенциал ученого.....	279
<b>Шульга Ю. М.</b> Активированные угли с высокой удельной поверхностью.....	288