

# НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Сборник научных статей



Минск 2022

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

**НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2022

## МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫЕ ВОДОРОД-ГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

**А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, Б. П. Тарасов**

Институт проблем химической физики  
Российской академии наук,  
г. Черноголовка, arbuzov@icp.ac.ru

*Исследовано взаимодействие с водой и растворами лимонной кислоты композитов  $MgH_2$  с графеноподобными (ГПМ) или никель-графеновыми (Ni/ГПМ) материалами. Композиты получены механохимической обработкой смеси Mg с ГПМ или Ni/ГПМ в атмосфере водорода. На основе таких композитов разработаны прототипы генераторов компримированного водорода, которые можно использовать в автономных мобильных установках и для заправки водородом безосколочных композиционных баллонов высокого давления.*

Известно, что одним из перспективных водород-генерирующих материалов является  $MgH_2$ , который наряду с высоким количеством выделяемого водорода отличается дешевизной и экологичностью. Кроме того, в отсутствие влаги его можно долго хранить и безопасно транспортировать. Обычно гидролиз  $MgH_2$  начинается сразу при контакте с водой, но реакция резко замедляется вплоть до полной остановки из-за образования пассивирующей пленки  $Mg(OH)_2$ , поэтому количество выделившегося водорода составляет всего 10–20% от максимально возможного. Для решения этой проблемы предлагаются различные подходы: ультразвуковое воздействие, сплавление магния с другими элементами, использование алко-

лиза вместо гидролиза, применение различных добавок (галогениды, оксиды и гидриды металлов).

Новые водород-генерирующие композиты получены механохимическим способом – обработкой смеси магния и металл-графеновых катализаторов в планетарно-шаровой мельнице в водородной среде [1, 2]. Добавка ГПМ и Ni/ГПМ увеличивает скорость механосинтеза гидроксида магния в 1,5–2 раза. Никель-графеновый катализатор выполняет как минимум 3 функции: 1 – является катализатором гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода; 2 – увеличивает теплопроводность композиционного материала; 3 – препятствует спеканию высокодисперсных металлических частиц при высокотемпературном разложении гидридных фаз [3–5]. В процессе механохимического синтеза наряду с  $\alpha$ -фазой  $MgH_2$  во всех полученных образцах наблюдалось наличие метастабильной  $\gamma$ -фазы (рис. 1, *а*), при этом количество  $\gamma$ -фазы  $MgH_2$  в композитах  $MgH_2$ /ГПМ и  $MgH_2$ /Ni/ГПМ больше, чем в механохимически обработанном гидриде магния.

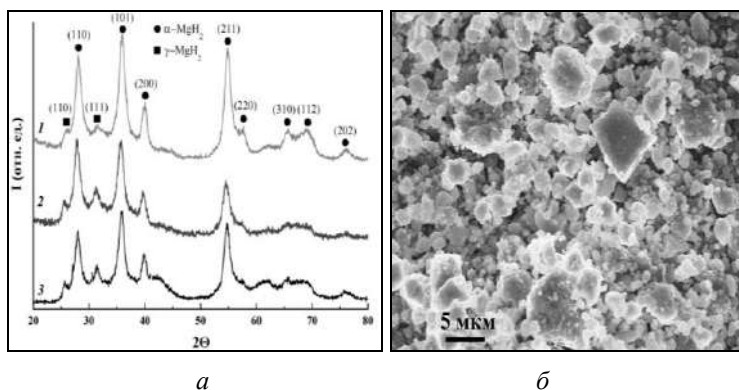


Рис. 1. Дифрактограммы композитов после механосинтеза: 1 –  $MgH_2$ ; 2 –  $MgH_2$ /ГПМ; 3 –  $MgH_2$ /Ni/ГПМ (*а*); СЭМ микрофотография композита  $MgH_2$ /Ni/ГПМ (*б*)

Зависимости степени превращения  $\alpha$  от времени реакций взаимодействия  $MgH_2$  и полученных композитов с водой или с растворами лимонной кислоты различной концентрации представлены на рис. 2. При реакции с водой полученного механохимическим методом  $MgH_2$  максимальная скорость взаимодействия достигается на начальном этапе (до 30 с), затем значительно снижается из-за образования пленки  $Mg(OH)_2$  и через 2 мин практически останавливается (рис. 2, *a*, кривая 1). Зависимости степени превращения от времени реакции гидролиза для композитов  $MgH_2/ГПМ$  и  $MgH_2/Ni/ГПМ$  (рис. 2, *a*, кривые 2 и 3) имеют аналогичный характер. Как видно из приведенных на рис. 2, *a* кривых, добавка ГПМ и Ni/ГПМ в процессе механохимического синтеза  $MgH_2$  способствует увеличению степени превращения в реакции гидролиза в 1,8–2 раза. Наблюдаемый эффект связан с увеличением количества дефектов и уменьшением размера частиц в процессе механохимического синтеза за счет добавок ГПМ или Ni/ГПМ, которые способны стабилизировать субмикронные частицы  $MgH_2$  и препятствовать их агломерации.

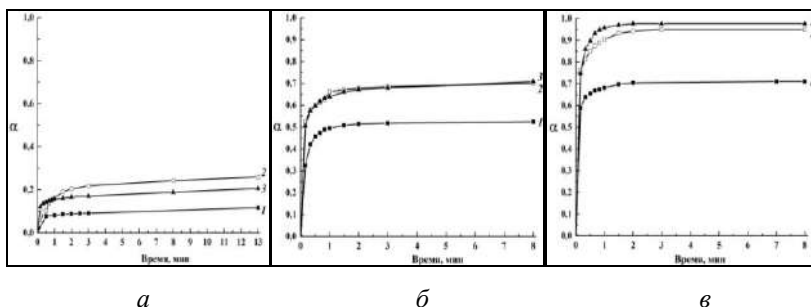


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени реакции  $MgH_2$  (1), композитов  $MgH_2/ГПМ$  (2) и  $MgH_2/Ni/ГПМ$  (3) с водой (*a*), с растворами лимонной кислоты 0,1 М (*б*) и 0,3 М (*в*)

На рис. 2, б представлена зависимость степени превращения от времени реакции механохимически синтезированных  $MgH_2$  и композитов  $MgH_2/ГПМ$  и  $MgH_2/Ni/ГПМ$  с водным раствором лимонной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л (мольное соотношение 3/1). Максимальная степень превращения достигается после 2 мин взаимодействия и составляет 0,52. Добавка к гидриду магния ГПМ и Ni/ГПМ приводит к увеличению скорости на начальном этапе взаимодействия и к большему выходу водорода – 68 % от теоретического. Увеличение концентрации лимонной кислоты до 0,3 моль/л способствует повышению выхода водорода и увеличению скорости реакции при взаимодействии с механохимически синтезированными  $MgH_2$  и композитами. Степени превращения при взаимодействии раствора лимонной кислоты (0,3 моль/л) с  $MgH_2/ГПМ$  и  $MgH_2/Ni/ГПМ$  имеют схожие значения: 0,75 и 0,76 после 10 с, и 0,95 и 0,98 после 2 мин соответственно. Увеличение скорости реакции и выхода водорода при добавке ГПМ и Ni/ГПМ наряду с субмикронным размером частиц  $MgH_2$  и увеличением количества дефектов может быть связано с образованием буферного раствора цитрат магния/лимонная кислота, который способен поддерживать требуемый для полного завершения реакции рН.

В ходе исследования были разработаны способ и устройство для получения компримированного водорода, которое может быть использовано в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны [6]. Устройство для заполнения баллонов компримированным водородом обладает простой разборной конструкцией и функционирует без использования дополнительных источников энергии.

Способ получения компримированного водорода заключается в проведении химической реакции водород-генерирующего материала, в качестве которого могут быть использованы Mg, MgH<sub>2</sub> или описанные выше композиты MgH<sub>2</sub>/ГПМ и MgH<sub>2</sub>/Ni/ГПМ, с жидким реагентом – раствором лимонной кислоты в замкнутом объеме.

Работа выполнена по теме государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

### Литература

1. Патент RU 2660232 С1 от 15.06.2016 г. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

2. Патент RU 2675882 С2 от 21.12.2016 г. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения (Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

3. Тарасов Б. П. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / Б. П. Тарасов, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов [и др.] // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 772–777.

4. Volodin A. A. Nickel-graphene nanostructures: Synthesis, study and applications / Volodin A. A., Arbuzov A. A., Fursikov P. V., Tarasov B. P. // *Macroheterocycles*. – 2021. – Vol. 14. – No. 2. – P. 180–184.

5. Tarasov B. P. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage / Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Volodin A. A. [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2022. – Vol. 896. – Article 162881.

6. Патент RU 2735285 С1 от 18.12.2019 г. Способ

получения сжатого водорода и устройство для его осуществления (Арбузов А. А., Шимкус Ю. Я., Можжухин С. А., Сон В. Б., Тарасов Б. П.).



## **ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГРАФЕНА С ДЕФЕКТОМ СТОУНА–УЭЛЬСА**

**А. Х. Ахунова, Ю. А. Баимова**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия  
akhunova.a.a@gmail.com

Графен представляет собой двумерный материал из монослоя атомов углерода, упорядоченных в гексагональную решетку. Физико-механические свойства двумерных материалов могут сильно зависеть от их структурных особенностей, в частности от наличия дефектов, точечных или топологических [1]. Простейшими топологическими дефектами в графене, обычно наблюдаемыми в экспериментах, являются дислокационные диполи, состоящие из двух дефектов 5–7, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Диполь с нулевым расстоянием между дефектами является частным случаем дислокационного диполя и называется дефектом Стоуна–Уэльса (СУ). Экспериментальное наблюдение дефектов графена очень сложный и дорогостоящий процесс. Уменьшить число экспериментов позволяет компьютерное моделирование, с помощью которого можно проанализировать все аспекты влияния дефектов на физические и механические свойства графена.

В настоящей работе методом молекулярно-динамического моделирования с помощью программы LAMMPS исследовано влияние направления одноосного растяжения на механические свойства бездефектного графена и графена с дефектом Стоуна-Уэльса.

Расчетная ячейка графена размером  $74 \times 103 \text{ \AA}$  содержала 31000 атомов углерода, взаимодействие между которыми описывалось потенциалом AIREBO. Периодические граничные условия задавались в горизонтальном и вертикальном направлениях. Дефект СУ создавался поворотом одной углеродной связи на  $90^\circ$  в плоскости листа графена и располагался в центре расчетной ячейки. Одноосное растяжение проводилось вдоль направлений «зигзаг» и «кресло» при трех температурах – 0, 300 и 1000 К. Скорость растяжения составила 0.005 пс. Перед растяжением проводилась релаксация структуры. Температура в процессе моделирования контролировалась термостатом Носа-Гувера с использованием nvt-ансамбля.

Особенностью данного исследования является то, что структура могла анизотропно изменяться в направлении, нормальном растяжению, что позволило выявить влияние деформации и дефекта на процесс коробления графена.

Показано, что с ростом температуры предел прочности  $\sigma_b$  уменьшается, причем для направления «кресло» это наиболее выражено (рис. 1). Отметим, что для направления «кресло» уже при температуре 300 К предел прочности бездефектного и дефектного графена практически равны, при этом  $\sigma_b$  с повышением температуры до 1000 К незначительно снижается по сравнению с  $\sigma_b$  при 300 К.

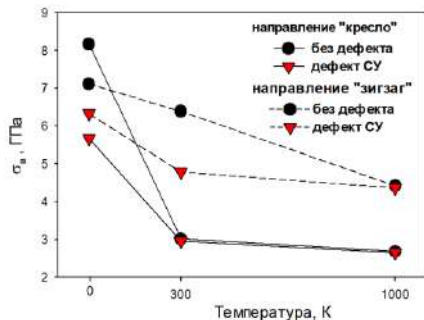


Рис. 1. Зависимость предела прочности  $\sigma_b$  от температуры деформации для направления растяжения «кресло» и «зигзаг»

Для направления «зигзаг» величины  $\sigma_b$  для бездефектного и дефектного графена практически равны при 1000 К.

Рассмотрим механизм деформации при одноосном растяжении бездефектной структуры.

При растяжении в направлении «кресло» при  $T = 0$  К уже при  $\varepsilon = 0.023$  происходит коробление графена с образованием двух складок вдоль оси растяжения с одинаковой амплитудой, которые при последующей деформации распрямляются волнами, направленными под углом  $45^\circ$  к оси растяжения. После этого начинается перестройка углеродных связей путем образования дефектов 5–7 с их последующим объединением в кластеры и разрывом по возникшим диполям (рис. 2, а). Отметим, что при более высоких температурах образуется одна складка, которая не исчезает при дальнейшем растяжении. Но, несмотря на это, механизм деформации остается таким же, как и при 0 К.

В процессе растяжения вдоль направления «зигзаг» при  $T = 0$  К образование складок начинается при  $\varepsilon = 0.026$ . Складки имеют разную амплитуду, но также, как и в бездефектном графене, направлены вдоль оси растяжения. При последующем растяжении распрямляется только складка с наименьшей амплитудой, после чего происходит разрыв углеродных связей, что приводит к формированию вакансионных дефектов, которые в процессе деформации увеличиваются в размере, приводя к разрушению графена (рис. 2, б).

Присутствие дислокационного диполя в структуре графена приводит к снижению механических свойств, что связано с облегчением зарождения вакансионных дефектов. При  $T = 0$  К в процессе растяжения вдоль направления «кресло» графен с диполем на первых этапах деформации также подвергается короблению, как и бездефектный. При дальнейшем растяжении происходит его выпрямление, которое начинается от места расположения дислокационного диполя. После выпрямления графена резко начинается образование вакансионных дефектов и их распространение в две стороны от дислокационного диполя под углом  $45^\circ$  к оси растяжения (рис. 3, а).

При растяжении в направлении «зигзаг» при температуре  $0$  К процесс деформации протекает по такому же механизму, что и в бездефектном графене. Отметим, что внесенный дислокационный диполь является центром зарождения вакансионных дефектов, которые распространяются по прямой в обе стороны от диполя под углом  $45^\circ$  к оси растяжения (рис. 3, б).

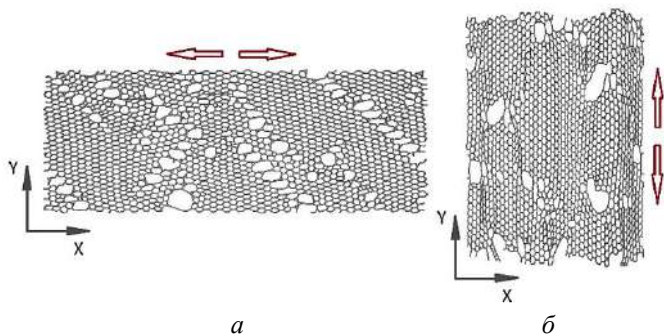


Рис. 2. Пример структуры при одноосном растяжении бездефектного графена в направлении «кресло» (а) и в направлении «зигзаг» (б) при температуре 0 К

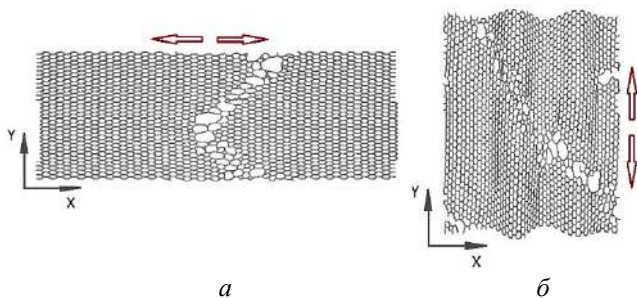


Рис. 3. Пример структуры при одноосном растяжении графена с дефектом Стоуна–Уэльса в направлении «кресло» (а) и в направлении «зигзаг» (б) при температуре 0 К

В направлении «зигзаг» при 300 К разрушение графена начинается с разрыва связей в дислокационном диполе, что приводит к образованию поры, размер которой увеличивается в процессе деформации. При 1000 К в процессе растяжения происходит аннигиляция дислокационного

диполя и деформация происходит аналогично случаю бездефектного графена.

Таким образом, можно заключить, что повышение температуры и направление растяжения существенным образом влияют на предел прочности бездефектного графена и графена с дефектом Стоуна–Уэльса. Установленное различие механических свойств исследуемых структур может быть объяснено разными механизмами деформации, возникающими в процессе растяжения вдоль направления «кресло» и «зигзаг». Для всех рассмотренных температур механизм деформации одинаков и зависит только от направления оси растяжения. Также, при низких температурах наблюдается постепенное зарождение и поступательное распространение дефектов. При температуре выше 300 К динамика зарождения дефектов резко ускоряется.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10112) и госзадания ИПСМ РАН.

## **Литература**

1. Effect of Stone-Thrower-Wales defect on structural stability of graphene at zero and finite temperatures / J. A. Baimova, Liu Bo, S. V. Dmitriev, K. Zhou, A. A. Nazarov // EPL – 2013. – Vol. 103. – P. 46001.

## **ДЕФОРМИРОВАНИЕ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА КАК МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**Ю. А. Баимова, К. А. Крылова, Л. Р. Сафина,  
Р. Т. Мурзаев, Н. Г. Апкадинова, П. В. Полякова,  
Е. А. Рожнова**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия

В последнее десятилетие наноструктурные углеродные материалы являются объектом исследований всего научного сообщества, поскольку могут быть получены сравнительно простыми методами синтеза и, при этом, обладают новыми уникальными свойствами. Спектр таких материалов простирается от хорошо известного в течение 500 лет графита, до совершенно новых материалов со сложной архитектурой. Подобные материалы объединяют несколько характерных особенностей: 1) структурные элементы соединены силами ван-дер-Ваальса; 2) структура чаще всего имеет смешанную гибридизацию; 3) большая площадь свободной поверхности; 4) малый вес и 5) уникальные свойства. Интересным представляется подход, когда подобные трехмерные наноструктуры создаются на основе отдельных полиморфов углерода, например, на основе графена.

Простой способ синтеза объемного наноматериала, на основе скомканных чешуек графена, обладающего ультравысокой удельной поверхностью ( $3523 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и высокой проводимостью, был предложен в работе [1]. Анализ

структуры показал, что такой материал состоит из множества дефектных/смятых листов графена размером в несколько нанометров. Было показано, что в данной структуре преобладают атомы углерода с гибридизацией  $sp^2$ , в то время как  $sp^3$ - или  $sp$ -гибридизация представлена меньше. Модельное представление скомканного графена показано на рис. 1, а.

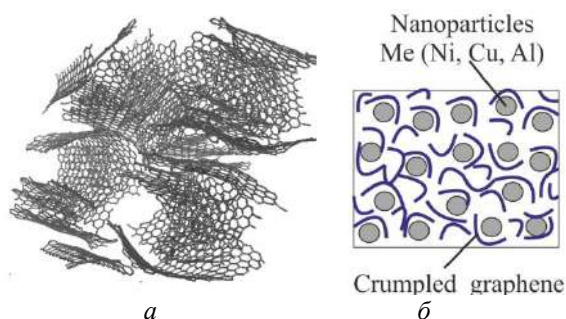


Рис. 1. Пример структуры скомканного графена (а).  
Схема композита на основе скомканного графена и наночастиц (б)

Особый интерес представляют механические свойства объемных углеродных наноматериалов и их изменение под действием деформации [2], а также создание на основе скомканного графена устройств хранения водорода или новых композитных структур [3]. Пример схемы создания композита на основе скомканного графена показан на рис. 1, б. Поскольку структура является пористой и имеет большую площадь свободной поверхности, ее достаточно удобно заполнить атомами других элементов (например, водорода) или наночастицами металла. Последующая деформационная обработка позволит закрепить наполнитель внутри.



В данной работе рассматривается концепция сохранения наполнителя внутри пор скомканного графена посредством деформирования. Во-первых, свойства самого графена могут сильно зависеть от степени приложенной деформации, поскольку прочность структуры растет с ростом приложенной деформации по степенному закону [2]. Во-вторых, деформацию можно применить для увеличения сорбционной емкости структуры: заполнить поры водородом и закрыть пути выхода водорода из структуры, прикладывая сжимающую деформацию и, тем самым, отделяя чешуйками «закрывая окна» в структуре. В-третьих, применяя гидростатическое сжатие, можно получить кардинально иной материал – скомканный графен, заполненный наночастицами металла и сжатый до высоких плотностей так, чтобы сформировался композит. Пример формирования такого композита показан на рис. 2.

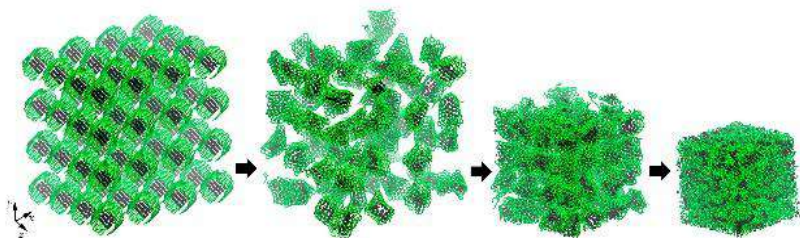


Рис. 2. Пример формирования композита из идеальной структуры (чешуйки, внутри которых расположены наночастицы), моделирование реалистичной структуры после выдержки при 300 К, и дальнейшее формирование композита под давлением. Графен показан зеленым цветом, частицы металла – черным

При этом, свойствами структуры можно управлять, изменяя морфологию скомканного графена, вид наполни-

теля, количество атомов наполнителя, а также меняя внешние условия – температуру и приложенное давление.

Таким образом, скомканый графен представляет собой относительно легко синтезируемый материал, имеющий перспективы применения в абсолютно различных областях – синтез новых материалов, водородная энергетика, транспортировка и хранение энергии. При этом свойствами как начальной, так и итоговых структур можно управлять приложением внешней деформации, давления, температуры.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 20-72-10112).

### **Литература**

1. Zhang, L.; Zhang, F.; Yang, X.; [et al.]. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors // *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – P. 1408.

2. Baimova, J. A., Liu, B., Dmitriev, S.V., Srikanth, N., Zhou K. Mechanical properties of bulk carbon nanostructures: effect of loading and temperature // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 19505-19513.

3. Safina L. R.; Baimova J. A.; Krylova K. A.; Murzaev, R. T.; Shcherbinin S. S.; Mulyukov R. R. Ni-Graphene composite obtained by pressure-temperature treatment: atomistic simulations // *Phys. Status Solidi RRL.* – 2021. – Vol. 15. – P. 2100429.

## **ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ**

**М. П. Баранова**

Красноярский государственный аграрный университет,  
г. Красноярск, Россия, marina60@mail.ru

*Определена технологическая и техническая возможность глубокой переработки угля путем его ожигания с использованием методов экстремальных механохимических и физических воздействий, выработаны рекомендации по прикладному использованию полученных материалов в теплоэнергетике. Органическая часть твердой массы приготовленной углемасляной суспензии, которая превратилась в относительно тяжелую органическую жидкость, может быть использована в качестве котельного или моторного топлива, а также в качестве исходного сырья для получения различных углеводородных жидкостей.*

В настоящее время практически отсутствуют промышленные технологии переработки некондиционных углей и углешламов. Например, фильтр-кек с крупностью частиц 0–1000 мкм при содержании класса 0–100 мкм до 90 %, влажностью 30–45 % и зольностью 23–62 % направляется в отвал вместе с крупной породой. В результате существенно загрязняется окружающая среда и теряется значительная доля перерабатываемого угля (до 10–12 %). Кроме того, обратная вода насыщается остаточными фло-

кулянтами, которые нарушают технологический процесс обогащения угля [1]. Комплекс исследований в области механизма превращений органической массы твердого топлива в жидкие продукты способствуют увеличению ассортимента химических продуктов и сырья для их производства на базе продуктов ожижения, такие как ароматические углеводороды, фенолы, сырье для производства электродного кокса и многое другое. Также получается новый востребованный энергетический продукт – смесь углеводородов, аналогичная нефти, которую те же обогатительные фабрики могут использовать в качестве флюкулянтов. Полученный продукт можно также использовать в качестве топлива для котельных. В принципе, процесс является способом получения синтетической нефти из отходов угледобывающих предприятий и углеперерабатывающих фабрик [2–5].

Изучение возможности использования углешламов для получения различных органических продуктов, пригодных в качестве сырья для производства разнообразных товарных органических соединений, стимулируется имеющим место в настоящее время и ожидаемым в будущем ограниченным количеством углеводородов, производимых из нефти. Из угля можно получать различные циклические углеводороды, используемые в производстве широкого ассортимента полимеров, красителей и лекарств.

Известны результаты исследований по каталитической гидрогенизации угля при пониженных давлениях и температурах (1.8–2 МПа, 180–200 °С) с расщеплением его органических веществ на продукты с меньшей молекулярной массой, т. е. относительно небольшие ароматические фрагменты, включающие различные функциональные группы. Полученные ароматические соединения перспек-

тивны для производства различных перечисленных выше товарных продуктов [5].

Для решения проблем использования низкосортных углей и утилизации отходов углеобогащения создана установка по ожижению органической массы. В работе представлены результаты выполненных исследований и показаны перспективы решения имеющейся проблемы. Таким образом, целью работы являлось получение исходных данных для создания пилотного образца технологического комплекса.

*Характеристика исходного сырья.* Для исследования возможности глубокой трансформации органической массы угля с применением механо-химической деструкции в кавитационной установке были отобраны и использованы пробы фильтр-кека. Результаты технического и элементного анализов представлены в таблице.

Анализ данных табл. показал, что влажность представленных для проведения исследований проб фильтр-кека была стабильно высокой порядка 40%. Зольность фильтр-кека зависит от качества исходного сырья и меняется в узком интервале значений ( $A^d = 30,7\%$ ; 26,8%). Гранулометрический состав фильтр-кека с обогатительной фабрики шахты им. С. М. Кирова включал классы крупности до 3,0 мм. Исходное сырье предварительно подвергали мокрому измельчению до кл. 0–1(3) мм с последующей деминерализацией водоугольной суспензии методом масляной грануляции с получением угольного концентрата и водопородной суспензии, при этом экстремальному физическому воздействию подвергали органоугольную суспензию (ОУС), приготовленную на основе полученного угольного концентрата. Использование в качестве масляного агента преимущественно исходного органического растворителя

приводит к повышению эффективности процесса деструкции органических соединений.

Таблица

Характеристика проб

Показатель	Усредненные значения проб
Влага общая, %	40,3–40,8
Зольность (на сухое состояние топлива), %	32,8–48,4
Выход летучих веществ (на сухое беззольное состояние топлива), %	42,4–41,4
Сера общая (на сухое состояние топлива), %	0,15–0,13
Высшая теплота сгорания (на сухое состояние топлива), МДж	33,08–33,00
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, МДж	11,8–8,7
Гранулометрический состав, мм	
0,250 – 3,0:	4,5–6,3
0,071 – 0,250	26,8–17,3
- 0,071	68,7–76,4

*Ожижение органической массы угля в кавитационной установке с добавлением донора водорода.* Одно из важнейших направлений углехимии – это прямая конверсия угля в органические продукты. С этой целью реакции проводят так, чтобы расщепить выбранные связи для получения представляющих интерес структурных фрагментов. Высокоселективное расщепление исходных структур может привести к образованию нескольких ценных химических промежуточных веществ или «прекурсоров» ряда определенных товарных продуктов.

Были проведены исследования по возможности оживления органической массы угля при воздействии кавитационных явлений, возникающих в кавитаторе с добавлением донора водорода. Количество добавки составляло от 1 до 10% на сухую органическую массу угля. Количество оборотов 3000, время воздействия от 10 до 30 мин. В качестве донора водорода использовали смесь изомеров 60% цис-декалин и 40% транс-декалина, который является бициклическим органическим соединением, и используется в качестве растворителя для многих смол или топливных присадок. На рис. 1 представлено влияние количества циклов обработки суспензии в кавитаторе на уменьшение твердой фазы в суспензии.

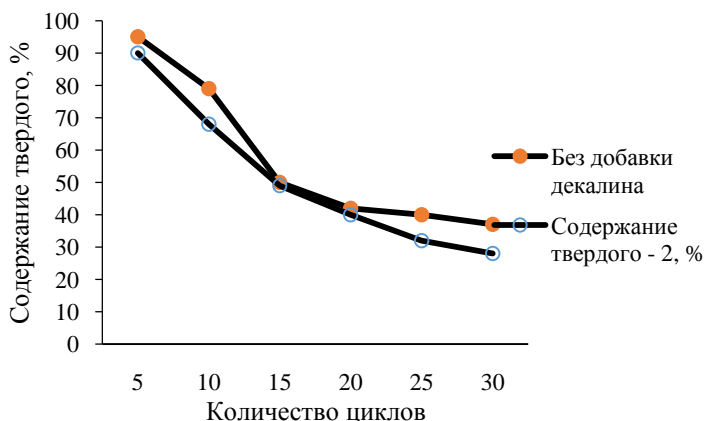


Рис. 1. Влияние количества циклов пропускания суспензии через РПА на процесс оживления

Продукты оживления углей анализировались методом амми ИК спектроскопии. Определено наличие в жидкой фазе 5-метилтетралин и 6-метилтетралин, которые являются продуктами расщепления органических веществ углей ,

представляют собой ценные химические реагенты. Следует отметить, что эти химические соединения могут образовываться при трансметилировании декалина – донора водорода при расщеплении структур органических веществ углей.

Определена технологическая и техническая возможность глубокой переработки угля путем его ожижения с использованием методов экстремальных механохимических и физических воздействий, даны рекомендации по прикладному использованию полученных материалов в теплоэнергетике. Органическая часть твердой массы приготовленной углемасляной суспензии, которая превратилась в относительно тяжелую органическую жидкость, может быть использована в качестве котельного или моторного топлива, а также в качестве исходного сырья для получения различных углеводородных жидкостей. Полученная смесь углеводородов может быть подвергнута ректификации с получением фракций углеводородов для получения пластмасс, масляных фракций и всего спектра углеводородов для вторичного использования. Эффективное использование указанных выше веществ позволит получить не только экономический, но и существенный экологический эффект.

Показана возможность ожижения органической массы угля с использованием в качестве донора водорода декалина. Установлено, что добавка 3% декалина улучшает процесс ожижения в ходе кавитационной обработки. Ожижение органической массы угля сопровождается расщеплением структур макромолекул органических веществ угля на ароматические фрагменты с меньшей молекулярной массой, содержащие функциональные группы.

Разработанная технология позволит решить проблему повышения ценности конечной угольной продукции, в том



числе за счет вовлечения в оборот неиспользуемых тонких угольных шламов.

## Литература

1. Murko V. I., Puzyryov E. M., Karpenok V. I., Fedyaev V. I., Baranova M. P. The Usage Of Boilers With A Furnace For Burning Enrichment Products And Deballasting Coal / XVIII International Coal Preparation Congress, Saint-Petersburg, Russia. – 2016. – P. 345–350.

2. Murko V. I., Fedyaev V. I., Aynetdinov H. L., Baranova M. P. Enviromentally clean techology of fine waste coal utilization / The 17th International Coal Preparation Congress. – Turkey. – 2013. – P. 679–682.

3. Хренкова Т. М. Механохимическая активация углей. – М., «Недра». – 1993. – 176 с.

4. Каирбеков Ж. К., Мылтыкбаева Ж. К., Ешова Ж. Т. Исследование влияния механохимической обработки на процесс гидрогенизации угля. Междунар.журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – №8.– С. 45–48.

5. Михеев В. А., Ворсина Е. В, Москаленко Т. В. Традиционные методы получения синтетического жидкого топлива из твердых горючих ископаемых // Тенденции развития науки и образования. – 2017. – № 33-1. – С. 23–27.

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ,  
ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЦИРКОНИЯ**

**Н. А. Босак<sup>1</sup>, А. Н. Чумаков<sup>1</sup>, Л. В. Баран<sup>2</sup>,  
В. В. Малютина-Бронская<sup>3</sup>, М. Ивкович<sup>4</sup>, Н. Сакан<sup>4</sup>,  
А. А. Иванов<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск  
<sup>3</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
г. Минск

<sup>4</sup>Институт физики, г. Белград, Сербия

Тонкие пленки, в том числе диэлектрические, из различных материалов нашли широкое применение в полупроводниковой электронике, в том числе и микроэлектронике. Благодаря ряду физико-химических свойств, они используются в качестве буферных покрытий, стойких к воздействиям высокой температуры плазмы, коррозионных сред, медленных нейтронов, в качестве материала твердотельных электролитов и других [1]. Наиболее перспективными для получения защитных покрытий являются оксиды титана и циркония. В частности, тонкие пленки  $Pb(Zr, Ti)O_3$  на кремнии, полученные методом лазерного осаждения в вакууме, исследуются в качестве ферроэлектриков [2].

В нашей работе представлены результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок циркония, осажденных в вакууме

на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [3].

**Экспериментальная установка.** Пленки циркония Zr осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней в вакууме ( $p = 2,2$  Па). Экспериментальная лазерная установка ( $\lambda = 1,06$  мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с  $F_2^-$ -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувывоте составляла  $\tau \sim 85$  нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 120$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 6\text{--}10$  кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне  $400\text{--}4000$  см<sup>-1</sup>. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик проводилось на

измерителе иммитанса E7-20 при комнатной температуре с частотой сигнала 100 кГц и 1 МГц.

**Экспериментальные результаты и их анализ.** Методом атомно-силовой микроскопии установлена нанокристаллическая структура тонких пленок циркония на кремниевой (рис. 1) и стеклянной (рис. 2) подложках. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремниевой подложке не превышает 15 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 1,7 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 200 нм (рис. 1, б). Средняя высота рельефа поверхности пленок на стеклянной подложке не превышает 11 нм, средняя арифметическая шероховатость – 1,5 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 120 нм (рис. 2, б).

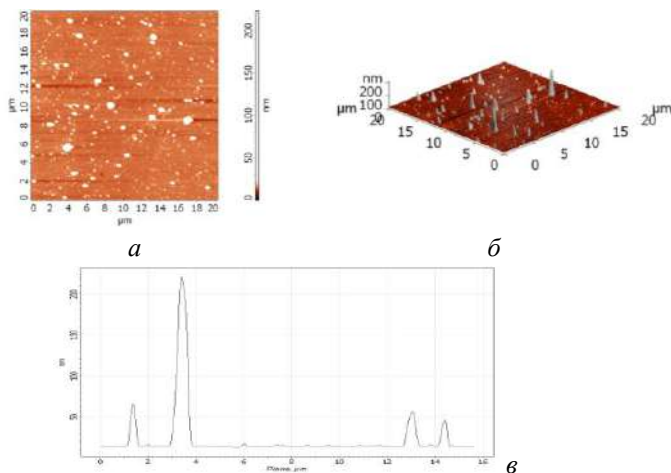


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки Zr на кремнии (а, б) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (в)

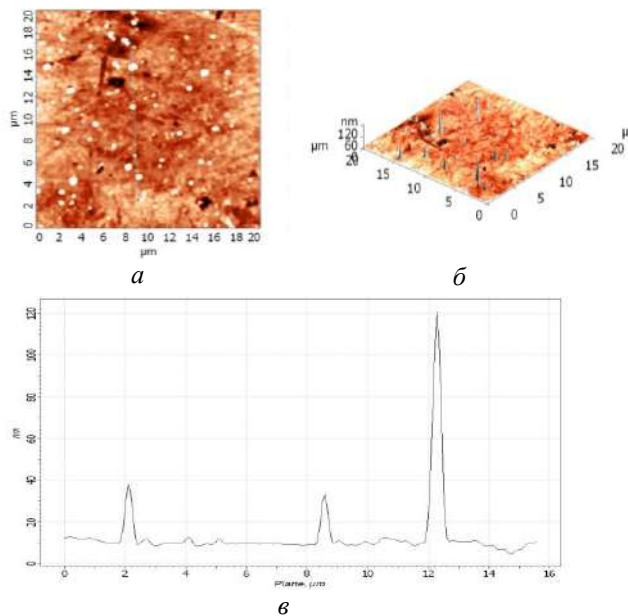


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки Zr на стекле (*а*, *б*) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (*в*)

Резкий скачок пропускания лазерно-осажденной пленки циркония на кремнии наблюдается в ближней ИК-области спектра от  $\lambda = 953$  нм до  $\lambda = 1190$  нм в пределах от  $T = 0,1\%$  до  $T = 39,5\%$ . Пропускание пленки составляет  $T \sim 40\%$  в области спектра от 1190 нм до 2890 нм (рис. 3, *а*). Пропускание пленки в средней ИК-области остается постоянным  $T \sim 37\%$  в интервале частот от  $\nu = 1960$   $\text{см}^{-1}$  до  $\nu = 3490$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 3, *б*). Коэффициент отражения  $R$  (рис. 3, *в*) уменьшается в области от  $\lambda = 190$  нм до  $\lambda = 280$  нм, остается постоянным от

$\lambda = 286$  нм до  $\lambda = 360$  нм и плавно нарастает до  $\lambda = 1020$  нм.

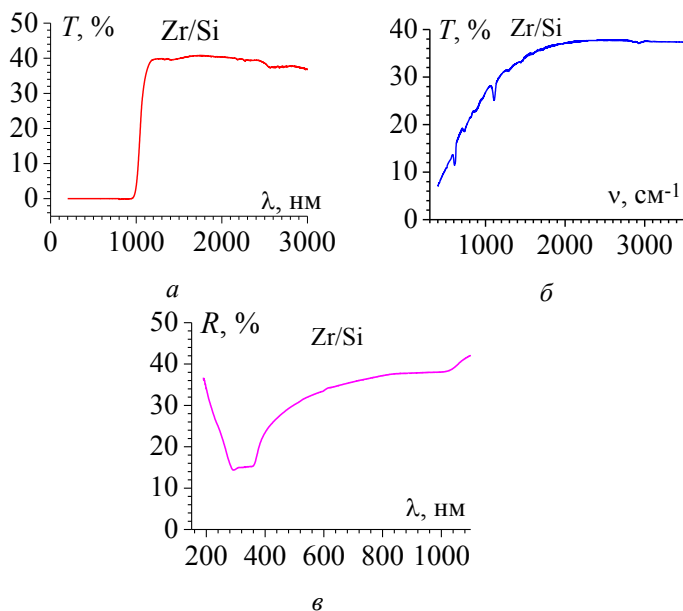


Рис. 3. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки циркония Zr на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а), средней ИК-области (б). Спектр отражения лазерно-осажденной пленки Zr на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (в)

На рис. 4 представлены ВАХ (рис. 4, а) и ВФХ (рис. 4, б) пленки Zr на кремниевой подложке. Как видно из рис. 4, а, кривая ВАХ практически симметрична. При положительных напряжениях наблюдается зависимость тока от напряжения, близкая к линейной. В области отрицательных значений напряжения на ВАХ наблюдается небольшой гистерезис, это может быть обусловлено

сложным соединением пленки, образованным в процессе напыления на границе раздела, в том числе и образованным окислом.

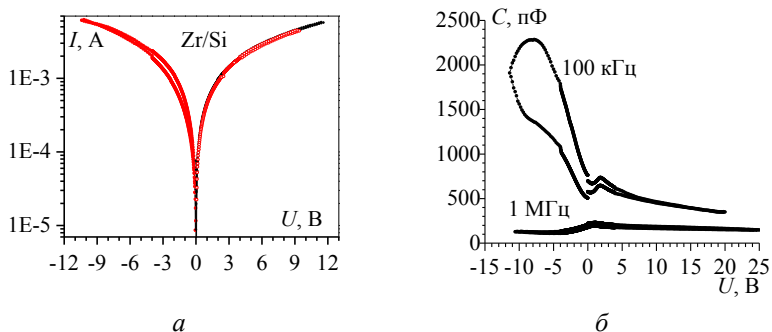


Рис. 4. Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки циркония на кремнии

Для ВФХ исследуемого образца, при приложении положительного напряжения порядка 1 В наблюдается локальный максимум, это может быть вызвано более сильным изменением емкости барьерного слоя и частотными свойствами поверхностных состояний границы раздела. Процессы переключения достаточно сложно наблюдать в образцах с высокой удельной проводимостью, с учетом сильного вклада границы раздела Zr/Si (наличие быстрых поверхностных состояний). Наличие гистерезиса на ВФХ говорит о встроенном заряде, причем на 100 кГц  $|\Delta U| = 2,4$  В, а на частоте 1 МГц  $|\Delta U| = 1,4$  В. Это может быть связано с наличием встроенного заряда тонкого слоя окисла на границе раздела.

Получены тонкие пленки циркония с достаточно однородной структурой поверхности. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремнии не превышает

15 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 1,7 нм. Наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 200 нм. Средняя высота микровыступов пленки на стеклянной подложке не превышает 11 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 1,5 нм, при этом наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 120 нм. У пленки на кремниевой подложке наблюдается минимум отражения в интервале от  $\lambda = 286$  нм до  $\lambda = 360$  нм. При изучении электрофизических характеристик пленки на кремниевой подложке ожидалось получить характеристики диода Шоттки. Однако, в процессе напыления пленки на границе раздела образовалось некое композитное соединение, что отразилось на электрических свойствах полученных систем Zr/Si, в частности выявилось наличие встроенного заряда. Полученные результаты требуют дальнейшего исследования.

### Литература

1. Лыньков Л. М., Молодечкина Т. В., Богуш В. А., Борботько Т. В. Легированные оксиды титана и циркония в технологии формирования защитных покрытий // Докл. БГУИР. – 2004. № 3. – С. 73–84.

2. Xu J., Bai T., Li X., Zheng X., Su W., An Ch. In situ laser deposition of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric thin films // Vacuum. – 1992. – Vol. 43, № 11. – P. 1051–1053.

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



## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА**

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

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

С момента своего открытия, графен и его производные постоянно привлекает к себе внимание исследователей ввиду своих уникальных свойств. В настоящее время изучение процессов восстановления поверхности оксида графена (ОГ) является одной из ключевых тем в области изучения углеродных наноматериалов. Восстановленный оксид графена может быть получен с помощью термических, плазмохимических методов, а так же химических методов с применением различных восстановителей [1, 2]. Электрохимическое восстановление оксида графена считается экологичным методом, по сравнению с химическими методами восстановления, в которых используются опасные химические вещества, такие как гидразин.

Данная работа посвящена исследованию условий синтеза и возможностям восстановления/функционализации ОГ, полученного электрохимическим (анодным) окислением графита.

Оксид графена (многослойный) был синтезирован методом электрохимического (анодного) окисления дис-

персного графита в серной кислоте [3]. Электрохимические измерения проводились на потенциостат-гальваностате P-150X (Electrochemical Instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке с использованием платиновых катода и токоотвода анода, в качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод. Для получения восстановленного оксида графена (ОГ-КОН) использовали дисперсию оксида графена и КОН (0.05 М) с массовым соотношением 1:1.4. Для определения потенциала катодного восстановления проводили потенциодинамические исследования в диапазоне потенциалов от  $E_{ст} = 0.88$  В до 0.05 В со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с (рис. 1).

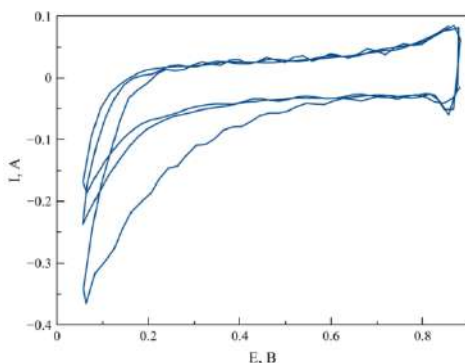


Рис. 1. Потенциодинамическая кривая восстановленного оксида графена

Смещение потенциала в катодную область от стационарного потенциала не выявляет заметного увеличения тока до потенциала  $E_{ст} \approx 0.2$  В, при котором наиболее вероятным процессом будет адсорбция катионов водорода на поверхности ОГ.

Механизм взаимодействия адсорбированного водорода с кислородсодержащими функциональными группами требует дополнительного изучения, однако судя по увеличению тока и гистерезиса на потенциодинамических кривых по мере циклирования, можно предположить восстановление кислородных соединений и снижение их концентрации. В связи с этим электрохимическое восстановление ОГ проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале 0.2 В. Для идентификации строения и исследования свойств восстановленного ОГ использовали методы ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), исследование морфологии проводилось с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На ИК-Фурье спектре ОГ наблюдается интенсивный пик при  $3445\text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям гидроксильных групп, а также находящийся между графеновыми слоями пик  $\sim 2880\text{ см}^{-1}$ , рис. 2. Пик при  $1635\text{ см}^{-1}$  обусловлен наличием  $sp^2$ -гибридизации  $C=C$  в структуре графена. Полоса между  $1103\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям связей  $C-O-C$  (эпоксигруппы). Полоса при  $1350\text{ см}^{-1}$  представляет собой деформационное колебание в  $-COOH$ -группах. Стоит отметить, что в ИК-спектре восстановленного ОГ-КОН интенсивность пиков валентных и деформационных колебаний снижается, пик, соответствующий колебаниям гидроксильных групп, смещается в  $3500\text{ см}^{-1}$ , пик при  $1635\text{ см}^{-1}$  смещается к  $1602\text{ см}^{-1}$ , пик при  $1103\text{ см}^{-1}$  пропадает, что возможно свидетельствует о восстановлении эпоксидных групп.

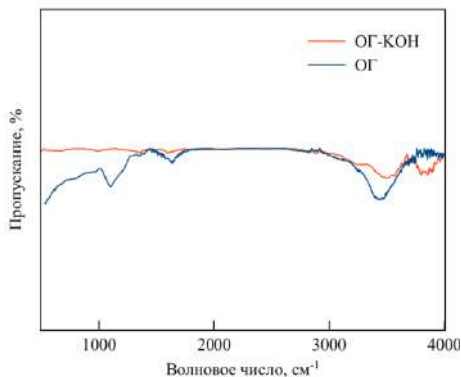


Рис. 2. ИК-Фурье спектр многослойного оксида графена и восстановленного оксида графена

Результаты РФА показывают (рис. 3), что на рентгенограмме ОГ регистрируется сигнал с максимумом пика при  $2\theta = 11.86^\circ$ , что соответствует межслоевому расстоянию  $7.78 \text{ \AA}$ , вычисленному по уравнению Брэгга, рефлексы при  $2\theta = 26.12^\circ$  соответствуют графитовой фазе. Однако, базальный пик ОГ на дифрактограмме ОГ-КОН после восстановления гидроксидом калия отсутствует.

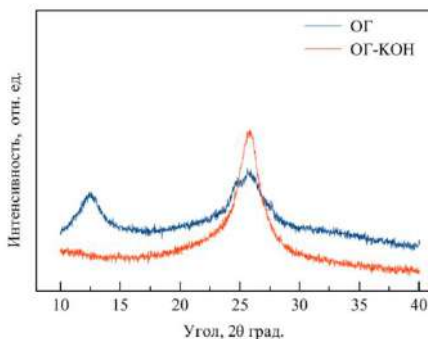


Рис. 3. Дифрактограмма ОГ и восстановленного ОГ (ОГ-КОН)

По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 4) структура частиц ОГ представлена в виде периодически повторяющихся упорядоченных слоев толщиной менее 0.1 мкм, после процесса электрохимического восстановления морфология поверхности ОГ-КОН не изменяется.

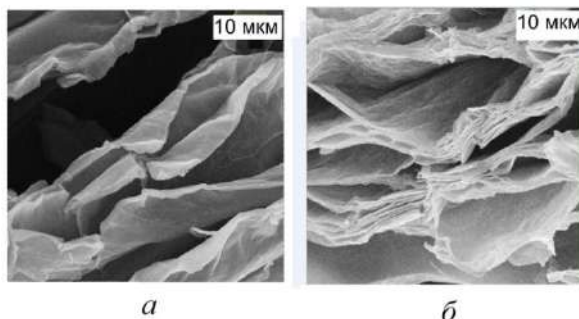


Рис. 4. СЭМ-фотография ОГ (*а*) и восстановленного ОГ (ОГ-КОН) (*б*)

Возможности восстановления/функционализации поверхности оксида графена открывают новое направление углеродных материалов. В результате проведенных исследований показана возможность электрохимического восстановления многослойного оксида графена.

Полученные структуры были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

## Литература

1. De Silva K. K. H., Huang H.-H., Joshi R. K., Yoshimura M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants // Carbon. – 2017. – Vol. 119. – P. 190–199.

2. Sengupta I., Chakraborty S., Talukdar M., Pal S. K., Chakraborty S. Thermal reduction of graphene oxide: how temperature influences purity // J. Mater. Res. – 2018. – Vol. 33, Is. 23. – P. 4113–4122.

3. Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N. [et al.] Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite // Russ. J. Electrochem. – 2019. – Vol. 55, №. 12. – P. 1196–1202.

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРТОПЕДИЧЕСКОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ОКСИДОМ ГРАФЕНА**

**В. Н. Василец<sup>1</sup>, Ю. О. Веляев<sup>2</sup>, Л. В. Потопахин<sup>2</sup>,  
А. А. Мосунов<sup>2</sup>, М. П. Евстигнеев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН,  
г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Севастопольский государственный университет»,  
г. Севастополь, Россия

Все известные в настоящее время пары трения эндопротезов тазобедренного сустава, включающие полимерные материалы, подвержены износу, в результате которого в области размещения имплантата накапливаются полимерные частицы, которые индуцируют полное асептическое рассасывание всех элементов костной ткани [1]. Одним из способов повышения биосовместимости и эксплуатационных свойств полимерных материалов является поверхностное модифицирование, в т. ч., путём нанесения графенсодержащего покрытия [2].

В настоящей работе для повышения износостойкости и биосовместимости ортопедического сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) разработана методика плазма-инициируемого модифицирования поверхности оксидом графена (ОГ). Поверхность СВМПЭ предварительно обрабатывали в воздушной плазме низкого давления для

гидрофилизации и повышения адгезии СВМПЭ к слою ОГ. Слой ОГ на предварительно активированную в плазме поверхность СВМПЭ наносили микрокапельным путём из водно-спиртовой эмульсии. Состав поверхностного слоя исследовали методом ИК спектроскопии НПВО. Испытания на машине трения показали значительное уменьшение коэффициента трения и износостойкости модифицированного СВМПЭ/ОГ.

**Методика эксперимента.** Для приготовления суспензии использовали оксид графена (Sigma-Aldrich США), 40 мг которого взвешивали в стеклянной бюксе на аналитических весах и затем добавляли соответствующий объём деионизованной воды. Полученную смесь с концентрацией оксида графена 4 мг/мл, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 90 мин для получения устойчивой суспензии. После приготовления суспензии её разбавляли этиловым спиртом в соотношении вода:спирт 1:1. Для нанесения суспензии каждый предварительно отмытый в этиловом спирте, толуоле и деионизованной воде образец СВМПЭ обрабатывали в плазменной системе вакуумной очистки Plasma Cleaner 2.0 (Россия) в потоке воздуха со скоростью потока 50 мл/мин в течение 900 с при мощности разряда 100 Вт с целью повышения адгезии поверхности СВМПЭ к оксиду графена. Размер каждого образца составлял 6×2 см. Обработанный в воздушной плазме образец СВМПЭ переносили на установку для напыления, которая состояла из термометра, нагревательной плитки, подключенной к терморегулятору ТРМ 500, и вентилятора, используемого для охлаждения образца.

Образец СВМПЭ помещали на медную подложку, расположенную на поверхности плитки, к которой крепились термопара терморегулятора и термометр. После прогрева образца в течение 5 мин образец стабилизировали при



температуре  $75,0 \pm 0,5$  °С и проводили напыление на него суспензии оксида графена с расстояния 10–15 см равномерно по всему образцу, используя аэрограф Jas 1146, подключённый к компрессору Jas 1202 с автоматическим регулятором давления. После напыления образец высушивали на плитке при температуре 75 °С в течение 30–50 с. На рис. 1 представлены образцы СВМПЭ после нанесения слоя ОГ разной толщины.

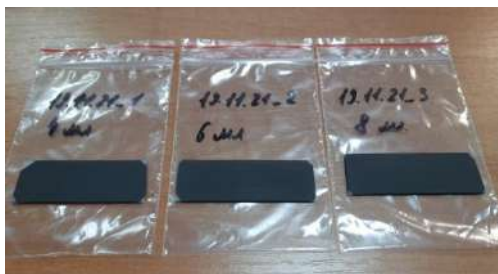


Рис. 1. Образцы СВМПЭ, после обработки в воздушной плазме (100 Вт,  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ , 15 мин) и нанесения слоя оксида графена толщиной (слева направо) 1,6 мкм; 2,2 мкм и 3,6 мкм

ИК-спектры поверхностного слоя на каждом этапе обработки измеряли на приборе Perkin Elmer 1720X (США) с приставкой НПВО с кристаллом ZnSe. Коэффициент трения скольжения измеряли до и после нанесения на приборе Labthink MXD-02 (Китай). Для стабилизации и сшивания нанесённого слоя образец впоследствии обрабатывали в плазме He при пониженном давлении (0,1 Торр, поток  $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ , мощность разряда 50 Вт) в течение 6–12 мин. Затем снова измеряли коэффициент трения скольжения.

**Результаты и обсуждение.** ИК-спектры поверхностного слоя для исходного СВМПЭ плазмообработанного СВМПЭ и СВМПЭ с нанесённым на поверхность слоем ГО представлены на рис. 2. На кривой 1 представлен спектр

исходного СВМПЭ. Полосы поглощения с максимумами 2915 и 2847  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям связи С–Н, а полосы 1472 и 1462  $\text{см}^{-1}$  отвечают деформационным колебаниям связи С–Н. После обработки в кислородной плазме (кривая 2) появляются новые линии поглощения с максимумами при 1713 и 965  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие образованию полярных кислородсодержащих групп С=О и двойных транс-виниленовых связей -С=С- соответственно. На кривой 3 представлен спектр поверхностного слоя после нанесения слоя ГО. Линия поглощения с максимумом около 3000  $\text{см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям группы О–Н, связанной с углеродным каркасом в ГО разных местах.

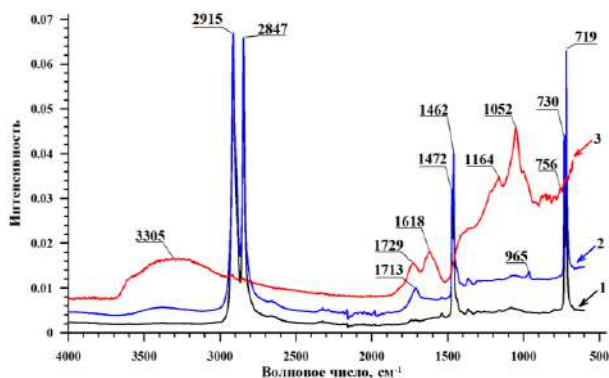


Рис. 2. ИК-спектры НПВО исходного СВМПЭ (1), СВМПЭ, обработанного в воздушной плазме (2), СВМПЭ с оксидом графена (3)

Полосу поглощения при 1730  $\text{см}^{-1}$  можно, очевидно, приписать к валентным колебаниям С=О в карбонильных группах и/или кетонах, а полосу поглощения при 1620  $\text{см}^{-1}$  приписать к деформационным колебаниям адсорбированных молекул. Согласно литературным данным [3, 4], полосу поглощения при 1164  $\text{см}^{-1}$  можно связать с колебаниями эпоксидной группы С–О–С, а полосу поглощения при

1052 см<sup>-1</sup> – с фенилгидроксильными группами. В результате измерения трибологических характеристик образцов показано, что нанесение покрытия из оксида графена на поверхность плазмообработанного СВМПЭ более, чем в три раза снижает динамический коэффициент трения скольжения (с 0,15 до 0,045). Плазменная обработка в He при низком давлении не приводит к существенному изменению коэффициента трения скольжения, однако способствует существенному увеличению адгезии и прочности нанесённого слоя.

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00046, а также в рамках государственного задания № 122040500074-1.

### Литература

1. Baena J. C., Wu J., Peng Z. Wear Performance of UHMWPE and Reinforced UHMWPE Composites in Arthroplasty Applications: A Review // *Lubricants*. – 2015. – Vol. 3 (2). – P. 413–436.
2. Шульга Ю. М., Василец В. Н., Баскаков С. А., Мурадян В. Е., Скрылева Е. А., Пархоменко Ю. Н. Восстановление наночастиц оксида графена вакуумным ультрафиолетовым излучением // *Химия высоких энергий*. – 2012. – Т. 46 (2). – С. 160–164.
3. Titelman, G. I., Gelman, V., Bron, S., Khalfin, R. L., Cohen Y., Bianco Peled H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 641–648.
4. Stankovich S., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Graphene-based composite materials // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 3342–3348.

## **ФЕРРОМАГНЕТИЗМ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОБОГАЩЕННОГО АЗОТОМ ОКСИДА ГРАФЕНА**

**В. П. Васильев<sup>1</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>1</sup>, А. В. Куликов<sup>1</sup>,  
Ю. Г. Морозов<sup>2</sup>, Ю. М. Шульга<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Россия

В работе [1] был описан простой метод получения эффективного бесплатинового электрокатализатора реакции восстановления кислорода. Электрокатализатор был синтезирован твердофазным методом в планетарной шаровой мельнице в результате размола оксида графена и меламин (*N*-ОГ) без использования растворителей и высокотемпературной обработки. Из данных, полученных методами элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что электрокаталитическая активность полученного материала определяется наличием на его поверхности достаточного количества атомов азота и хинонных групп.

В настоящей работе описываются результаты изучения полученного материала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнитометрии. Неожиданно оказалось, что, помимо характерного для материалов на основе оксида графена узкого ЭПР сигнала с *g*-фактором 2.0034, в ЭПР спектре присутствует достаточно интенсивный широкий сигнал с *g*-фактором 2.08.

Исследование на вибрационном магнетометре показало, что исследуемый материал является ферромагнетиком с удельной намагниченностью насыщения 3 emu/g.

**Эксперимент.** Оксид графена был синтезирован с использованием модифицированного метода Хаммерса [2]. Химический состав:  $C_8O_{4.6}H_{1.8}(H_2O)_{0.58}$ , плотность  $\sim 1.2$  г/см<sup>3</sup>. В качестве источника азота использовали меламин:  $C_3N_6H_6$  (99.9%, BASF). Механохимический синтез образцов проводили в планетарной мельнице FRITSCH Pulverisette 6, как описано в [1].

Элементный анализ образцов проводили на CHNS-анализаторе Vario Micro cube (Elementar GmbH). ИК-спектры в диапазоне 450–4000 см<sup>-1</sup> были получены с использованием Фурье-спектрометра FTIR VERTEX 70v (Bruker). Спектры ЭПР порошков регистрировались при комнатной температуре на ЭПР спектрометре Bruker Elexsys II E 500 и радиоспектрометре SE/X 2544 (Radiopan). Число спинов  $N$  и  $g$ -фактор определяли с помощью пакета программ Херг. РФЭС-спектры получены с использованием электронного спектрометра для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD.

**Обсуждение результатов.** Элементный состав углеродных материалов показывает, что концентрация кислорода снижается для образца  $N$ -ОГ (таблица). Восстановление образца сопровождается одновременным увеличением содержания азота до 5.5 ат.%. Относительная концентрация углерода в  $N$ -ОГ увеличивается незначительно, всего на 2.4 ат.%.

Сравнивая ИК-спектр  $N$ -ОГ со спектром оксида графена можно наблюдать, что полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями связей  $C=O$  практически отсутствует. Также, можно отметить существенное увеличение интенсивности полосы поглощения, связанной

с запрещенными в ИК-спектре колебаниями двойных связей C=C (рис. 1, а).

Таблица

Элементный состав исследуемых образцов (ат.%)

Образец	C	N	O	S
ОГ	74.3	0.3	23.5	1.9
pОГ	76.8	0.0	23.0	0.2
N-ОГ	76.7	5.5	17.4	0.4

Идентификация поверхностных азотсодержащих групп была проведена на основе анализа тонкой структуры линии спектра N1s. Отнесение пиков, приводит к заключению, что основной вклад в спектр N1s дают атомы азота пиррольных групп (N2) (рис. 1, б).

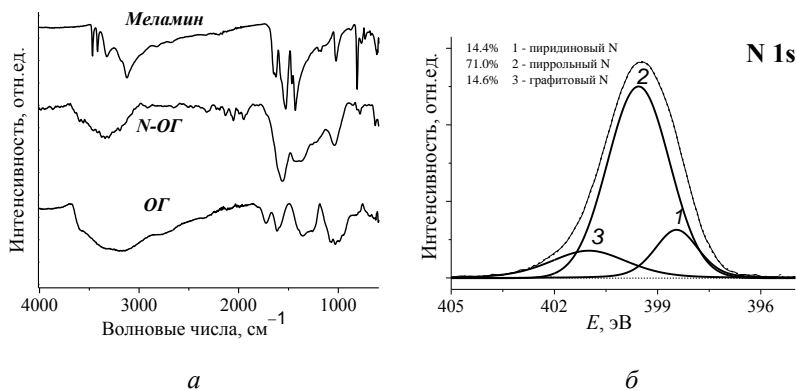


Рис. 1. ИК-спектры меламина, оксида графена и N-ОГ (а); РФЭС спектр N1s исследуемого образца N-ОГ и его декомпозиция на отдельные пики (б)

Ферромагнетизм при комнатной температуре в многослойном оксиде графена (G-600) был экспериментально обнаружен Wang [3], однако его происхождение до сих пор остается дискуссионным. В спектре ЭПР ОГ и размолотого оксида графена (*p*ОГ) наблюдается только один узкий сигнал (рис. 2, *а*). ЭПР спектр *N*-ОГ представляет собой суперпозицию двух сигналов: широкого и узкого. На фоне широкой линии (рис. 2, *б*) при  $g = 2.08$  видна узкая линия при  $g = 2.0034$ .

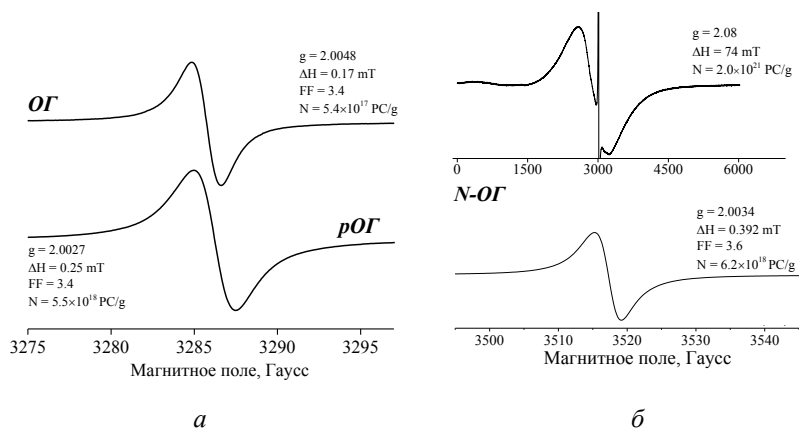


Рис. 2. ЭПР спектры образцов ОГ и *p*ОГ (*а*); ЭПР спектры *N*-ОГ (вверху – в широком диапазоне магнитного поля, внизу – в узком (комнатная температура) (*б*))

По-видимому, эта форма линии происходит от двух разных парамагнитных центров, которыми вполне могут быть дефекты решетки типа *E* или *F* [4]. Природу узкого сигнала ЭПР для образцов оксида графена изучали во многих работах. В настоящее время можно считать установленным, что этот сигнал обусловлен оборванными связями и графеновыми кластерами (неспаренные электроны

ароматических колец атомов углерода в локализованных  $\pi$ -состояниях [5, 6]). Неспаренные электроны оборванных связей дают сигнал, интенсивность которого зависит от температуры, тогда как сигнал от электронов графеновых кластеров от температуры не зависит. Происхождение широкого сигнала пока в литературе не описано.

Форм-фактор спектров близок к форм-фактору лоренцевой линии, что часто наблюдается для больших кластеров радикалов с близким расстоянием между ними (сильное обменное взаимодействие). Измеренная концентрация спинов (рис. 2) для образца  $N$ -ОГ составляет  $6.2 \cdot 10^{18}$  РС/г, что на порядок превышает концентрацию для образца ОГ ( $5.4 \cdot 10^{17}$  РС/г) и примерно сопоставимо с концентрацией спинов для образца  $p$ ОГ ( $5.5 \cdot 10^{18}$  РС/г).

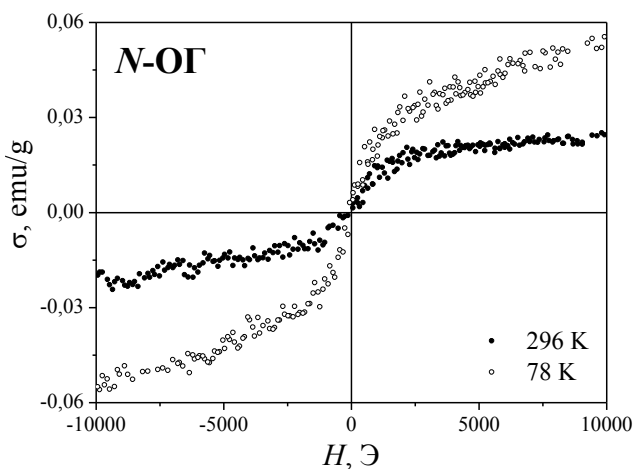


Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса в магнитном поле

Исследование на вибрационном магнетометре показало, что исследуемый материал является ферромагнетиком с удельной намагниченностью насыщения 3 emu/g.



Кривые  $\sigma(H)$  измерялись при двух температурах (78 и 296 К) при изменении магнитного поля от  $-10$  до  $10$  кЭ с постоянной скоростью  $1.2$  кЭ/мин. Образец  $N$ -ОГ показал характерную для ферромагнетика зависимость  $\sigma(H)$  с хорошо разрешенной петлей гистерезиса (рис. 3). Коэрцитивная сила составляла около  $100$  Э. В пределах погрешностей эксперимента при повышении температуры от  $78$  до  $296$  К намагниченность при  $10$  кЭ уменьшались приблизительно с  $0.05$  до  $0.02$  emu/g, это свидетельствует о том, что температура Кюри ненамного превышает  $296$  К.

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119032690060-9.

## Литература

1. Vasiliev V. P., Manzhos R. A., Krivenko A. G., Kabachkov E. N., Shulga Y. M. Nitrogen-enriched carbon powder prepared by ball-milling of graphene oxide with melamine: an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31. – P. 529–531.
2. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80. – P. 1339.
3. Wang Y., Huang Y., Song Y., Zhang X., Ma Y., Liang J., Chen Y. Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene // *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9. – P. 220-4.
4. Ciric L., Sienkiewicz A., Gaal R., Jacimpvic J., Vaju C., Magrez A., Forro L. Defects and Localization in Chemically-Derived Graphene // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 6. – P. 195139-6.
5. Dvoranova D., Barbierikova Z., Mazur M., Garcia-Lopez E. I., Marci G., Luspai K., Brezova V. EPR investigations of polymeric and  $H_2O_2$ -modified  $C_3N_4$ -based

photocatalysts // J. Photochem. Photobiol. A. – 2019. – Vol. 375. – P. 100–113.

6. Di J., Xia J. X., Li X. W., Ji M. X., Xu H., Chen Z. G., Li H. M. Constructing confined surface carbon defects in ultrathin graphitic carbon nitride for photocatalytic free radical manipulation // Carbon. – 2016. – Vol. 107. – P. 1–10.

## **УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

**А. А. Володин, А. А. Арбузов, А. Н. Лапшин,  
И. О. Якушин, Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий**

Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия  
alexvol@icp.ac.ru

Современные металлгидридные источники тока обладают сравнительно высокой емкостью, циклической стабильностью, устойчивостью к перезаряду и отсутствием эффекта памяти [1, 2]. Эффективность металлгидридного источника тока определяется материалами катода, анода и электролита, способом получения электродов, плотностью контакта между активным веществом и токосъемником. Повысить производительность таких источников можно модифицированием составов анода, катода и электролита, использованием композиционных материалов, способных обеспечить хороший контакт электродов и высокую кинетику процессов заряда-разряда.

Использование новых Mg-содержащих сплавов (La,Mg)Ni<sub>3</sub> (AB<sub>3</sub>-тип) и (La,Mg)<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> (A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>-тип) с высокой емкостью вместо традиционных (La,Mm)Ni<sub>5-x</sub>Ti<sub>x</sub> (AB<sub>5</sub>-тип) послужило существенным стимулом для очередной волны развития исследований [3–7]. Удешевление производства углеродных структур (графена, углеродных нанотрубок и нановолокон) способствовало созданию большого ассортимента новых композитных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками [8–11]. Работы по

формированию новых сплавов, композитов и технологий их обработки проводятся во всем мире, а количество публикаций увеличивается в геометрической прогрессии. Кроме того, увеличение стоимости сырья, ухудшение экологической обстановки в мире, удорожание технологий производства и ужесточение требований по безопасности позволяют рассматривать металлогидридные источники тока, как важную альтернативу литий-ионным.

Для получения катодов порошки  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  прессуют с разными добавками на коллекторе. Из-за плохого контакта между активным материалом электрода и токосъемником эффективность аккумулятора снижается. Для улучшения проводимости, как правило, используют углеродную сажу или графит. Использование углеродных наноструктур – углеродных нанотрубок (УНТ), нановолокон (УНВ) и графеноподобного материала (ГПМ), как альтернативы саже и графиту, может повысить электропроводность электродов и снизить содержание углеродного компонента в составе композитов.

В работе обобщен накопленный экспериментальный материал по получению, исследованию и модификации композиционных материалов на основе гидроксида никеля и углеродных наноструктур (УНС) для металлогидридных источников тока с высокой электропроводностью.

Наши предыдущие работы [12, 13] показали, что добавка углеродных нанотрубок и нановолокон к оксидам титана или лантана приводит к значительному увеличению удельной электропроводности. Было отмечено, что при содержании 3 мас.% углеродного компонента наблюдается резкое (на три порядка) увеличение электропроводности композитов. Позднее нами были получены композиты гидроксида никеля с углеродными наноматериалами механическим смешением смесей исходных компонентов:

Г/Ni(OH)<sub>2</sub>, УНТ/Ni(OH)<sub>2</sub>, УНВ/Ni(OH)<sub>2</sub> и ГПМ/Ni(OH)<sub>2</sub>, содержащие 3–5 масс.% углеродного компонента (рис. 1). Было определено, что наибольшую электропроводность имеет композит с 3 масс.% ГПМ ( $9 \times 10^{-2}$  См/см). Однако наибольшей емкостью обладают композитные электроды, содержащие то же самое количество УНТ (140 мАч/г). Рассчитанные объемные доли углеродных наноструктур: 6.2 об.% – УНТ; 7.1 об.% – УНВ; 6.7 об.% – ГПМ.

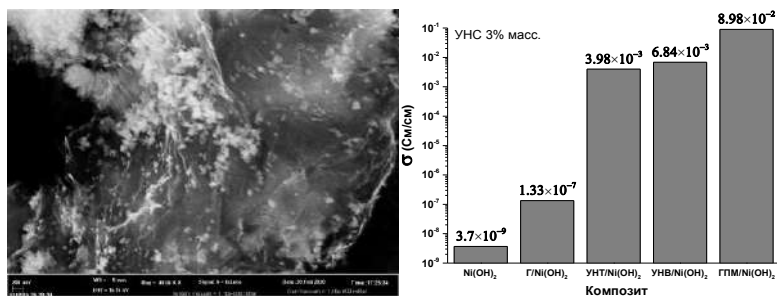


Рис. 1. СЭМ фотография композита ГПМ/Ni(OH)<sub>2</sub> (слева); удельная электропроводность композитов (справа)

Чтобы повысить удельную емкость электродов были синтезированы бинарные гидроксиды никеля и алюминия. Гидроксиды получены осаждением из водных растворов соответствующих нитратов гидроксидом аммония при 60 °С с последующим высушиванием и прокалкой. Полученный материал содержал 5–20 масс.% алюминия. Рентгенофазовым анализом установлен фазовый состав бинарных гидроксидов и показано, что исследуемые образцы содержат фазу  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. При исследовании емкости электродов, содержащих различное количество алюминия, установлено, что максимальная емкость (175 мАч/г) достигается при добавке 7 масс.% Al. При увеличении содержания

Al до 15 масс.% и более удельная емкость уменьшается до 160 мАч/г и ниже (рис. 2).

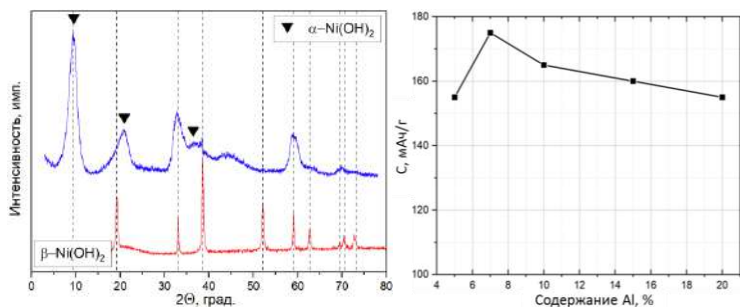


Рис. 2. Дифрактограмма бинарного гидроксида NiAl(OH)<sub>n</sub> (слева); удельная емкость электродов с бинарным гидроксидом (справа)

Впоследствии способ формирования композитов был модифицирован [14]. Новые композиты получали синтезом Ni(OH)<sub>2</sub> непосредственно на поверхности углеродных наноструктур осаждением из водного раствора нитрата никеля гидроксидом аммония (рис. 3).

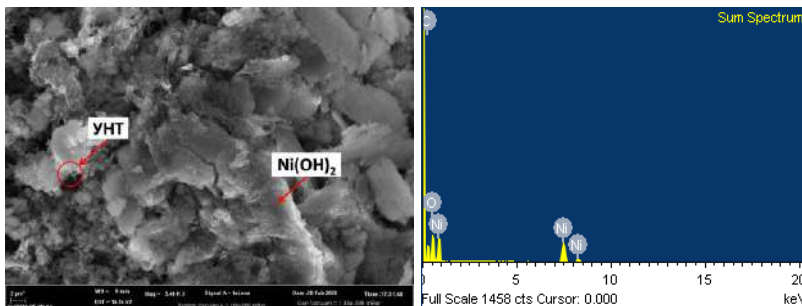


Рис. 3. СЭМ фотография композита УНТ/Ni(OH)<sub>2</sub> (слева); EDX спектр композита УНТ/Ni(OH)<sub>2</sub> (справа)

Такой способ позволил получить композиты с высокой плотностью контакта и электропроводностью на порядок выше по сравнению с механическим смешением, а удельная емкость электродов, содержащих углеродные нанотрубки, была увеличена более чем на 30% (265 мАч/г).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (Соглашение №075-15-2022-1126 от 01.07.2022).

### **Литература**

1. Yartys V., Noreus D., Latroche M. Metal hydrides as negative electrode for Ni-MH batteries // *Appl. Phys. A.* – 2016. – Vol. 122. – P. 43.

2. Liu W., Placke T., Chau K.T. Overview of batteries and battery management for electric vehicles // *Energy Reports.* – 2022. – Vol. 8. – P. 4058–4084.

3. Volodin A. A., Denys R. V., Tsirlina G. A., Tarasov B. P., Fichtner M., Ulmer U., Nwakwuo C. C., Yartys V. A. Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$  alloy and its electrochemical performance // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41. – P. 9954–9967.

4. Volodin A. A., Denys R. V., Wan ChuBin, Wijayanti I.D., Suwarno, Tarasov B. P., Antonov V. E., Yartys V. A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of  $\text{AB}_2$ -type  $\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{La}_{0.03}\text{Ni}_{1.2}\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.12}\text{Fe}_{0.12}$  alloy // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 793. – P. 564–575.

5. Wijayanti I. D., Denys R., Suwarno, Volodin A. A., Lototsky M. V., Guzik M. N., Nei J., Young K., Roven H. J., Yartys V. Hydrides of Laves type Ti-Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 828. – P. 154354.

6. Володин А. А., Фурсиков П. В., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 796–802.

7. Tarasov B. P., Fursikov P. V., Volodin A. A., Bocharnikov M. S., Shimkus Y. Y., Kashin A. M., Yartys V. A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M. V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 13647–13657.

8. Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Mozhzhuhin S. A., Volodin A. A., Fursikov P. V. Composite Materials with 2D Graphene Structures: Applications for Hydrogen Energetics and Catalysis with Hydrogen Participation // J. Struct. Chemistry. – 2018. – Vol. 59, No 4. – P. 830–838.

9. Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Mozhzhuhin S. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Lototsky M. V., Yartys V. A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by Ni-graphene nanocomposites // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 29212–29223.

10. Арбузов А. А., Володин А. А., Тарасов Б. П. Каталитический синтез и исследование углерод-графеновых структур // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 760–765.

11. Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Mozhzhuhin S. A., Lototsky M. V., Yartys V. A. Metal hydride – Graphene composites for hydrogen based energy storage // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 896. – P. 162881.

12. Володин А. А., Бельмесов А. А., Мурзин В. Б., Фурсиков П. В., Золотаренко А. Д., Тарасов Б. П. Электропроводящие композиты на основе оксида титана и угле-



родных нанотрубок // Неорг. матер. – 2013. – Т.49. № 7. – С. 702–708.

13. Володин А. А., Фурсиков П. В., Бельмесов А. А., Шульга Ю. М., Ходос И. И., Абдусалямова М. Н., Тарасов Б. П. Электропроводность композитов на основе оксида лантана с углеродными нановолокнами // Неорг. матер. – 2014. – Т.50. № 7. – С. 726–734.

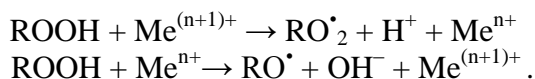
14. Володин А. А., Слепцов А. В., Арбузов А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. // Патент на изобретение № 2758442 от 08.12.2020. Опубликовано: 28.10.2021 Бюл. № 31.

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ТЕРМООКИСЛЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

**Е. В. Воробьева**

УО «Гомельский государственный университет  
им. Ф. Скорины», г. Гомель, Беларусь

Нанодисперсный оксид цинка широко используется в качестве функционального неорганического наполнителя для создания полимерных нанокомпозитов. В настоящее время на основе полиэтилена высокой плотности и нано-ZnO разрабатываются материалы для защиты от  $\gamma$ -излучения [1], при использовании нано-ZnO получены композиты с уникальными физико-механическими характеристиками [2, 3]. Вводимые наночастицы ZnO катализируют процесс окисления полиолефиновой матрицы композита, как любые частицы, содержащие переходные металлы (цинк, медь, железо, кобальт, никель и др.). Каталитическое влияние металлов реализуется через циклическое разложение образующихся в полимере гидропероксидов:



Для устранения негативного влияния переходных металлов в полиэтилен вводят антиокислительные добавки. Обычно при введении катализатора окисления (переходных металлов и их соединений) и ингибитора

окисления (антиокислительная добавка) по термоокислительной стойкости материала наиболее ожидаем аддитивный результат. Однако, для композита микро-ZnO/ирганокс 1010/полиэтилен был отмечен синергический эффект увеличения термоокислительной стойкости [4].

*Цель работы* – изучить термоокислительную стойкость композита нано-ZnO/ирганокс 1010/полиэтилен, выявить влияние размера частиц на проявление синергического эффекта термоокислительной стойкости.

**Материалы и методы исследования.** Полимерные композиции для исследований получали путем смешивания порошков полиэтилена низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-005), антиоксиданта ирганокса 1010 и порошка наночастиц оксида цинка (размер частиц  $30 \pm 10$  нм, фирма Aladdin Chemistry Co. Ltd). Образцы полимерных пленок получали методом термического прессования (температура  $150$  °С, давление  $80\text{--}100$  кгс·см<sup>-2</sup>, продолжительность  $15\text{--}20$  с), контроль толщины проводили микрометром.

Распределение наполнителя проводили двумя способами:

(I) распределение микро-; нанонаполнителя с использованием растворителя (ацетон) и магнитного перемешивания полученной суспензии (10 мин);

(II) распределение нанонаполнителя при использовании растворителя (ацетон) и ультразвукового воздействия на полученную суспензию (20 кГц, 5 мин на приборе «УЗДН-1»).

Термоокисление пленочных образцов проводили в термошкафах на кристаллах КВг при температуре  $150$  °С. Степень окисления полимера характеризовали показателем экстинкции полосы поглощения  $1720$  см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах

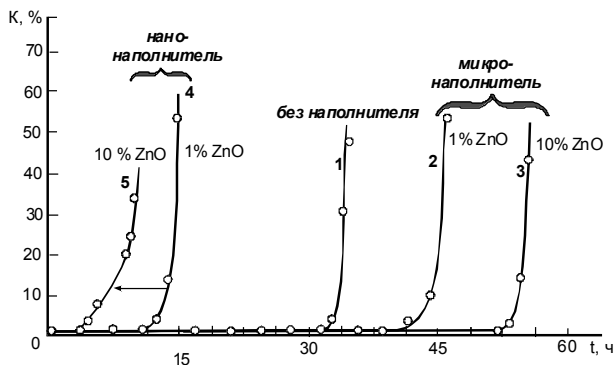
полученных пленочных образцов. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма Brüker, Германия), работу со спектрами осуществляли, используя пакет программ OPUS 7.5. Термоокислительную стойкость полимеров выражали как продолжительность индукционного периода окисления (ИПО) образцов.

За окончание индукционного периода окисления образца принимали момент термоокисления, в который коэффициент экстинкции полосы поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  (или карбонильный индекс) в ИК-спектрах образцов достигал значений 3–4 ед.

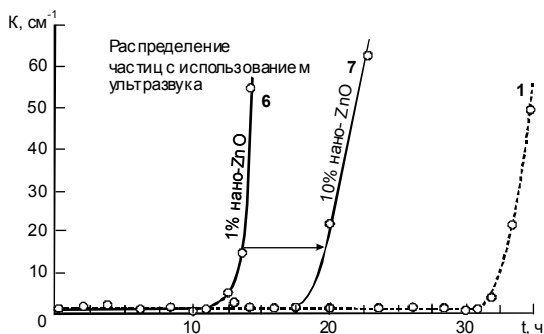
#### **Результаты исследования и их обсуждение.**

Результаты экспериментальной работы представлены на рис. 1. Полимерная плёнка, содержащая 0,1 масс.% ирганокс 1010, характеризуется ИПО продолжительностью в 31 ч (рис. 1, кривая 1). При дополнительном введении микродисперсных частиц ZnO ИПО экспериментальных образцов композитного материала увеличивается (рис. 1, кривые 2, 3), что на синергический эффект композиции микро-ZnO/ирганокс 1010/полиэтилен.

При введении в ингибированный полиэтилен в качестве наполнителя наноразмерного оксида ZnO (способ введения наночастиц I) – термоокислительная стойкость композитного материала снижается (рис. 1, кривые 4, 5), причем сокращение ИПО более выражено для композиции с высокой концентрацией наночастиц. Значит, при способе введения (I) наблюдается аддитивный эффект наполнителя и антиоксиданта. Результат объясним с позиции увеличения площади контактирования частиц наполнителя с полимером и образования карбоксилатов цинка, катализирующих процесс окисления [5].



*a*



*б*

Рис. 1. Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, ингибированных 0,1 масс.% ирганокса 1010 и содержащих дополнительно 1 масс.% (2, 4, 6) и 10 масс.% (3, 5, 7) частиц микро- и нанooksида цинка от продолжительности окисления пленок  $t$  (ч) при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  на подложках КВг; кривая 1 – пленка содержит только антиоксидант;

*a* – распределение частиц наполнителя способом (I) (растворитель);  
*б* – распределение частиц наполнителя способом (II) (ультразвук);

При введении в стабилизированный полиэтилен наночастиц оксида цинка с использованием ультразвука

(способ II) отмечается другая закономерность: с ростом концентрации наночастиц ZnO в ингибированном полимере термоокислительная стойкость образцов возрастает (рис. 1, кривые 6, 7). Такая закономерность указывает на проявление синергического эффекта увеличения термоокислительной стойкости в композите нано-ZnO/ирганокс 1010/полиэтилен. Значит, процессы, приводящие к синергическому эффекту увеличения термоокислительной стойкости, отмеченные для микроразмерного наполнителя ZnO, протекают и в композитах с наноразмерным ZnO, но они мало заметны на фоне каталитического процесса окисления полимера.

Установлено, что введение с помощью растворителя нанодисперсного ZnO в полиэтилен, ингибированный фенольным антиоксидантом ирганоксом 1010, приводит к аддитивному изменению термоокислительной стойкости получаемого композита.

Синергический эффект увеличения ингибирующей способности композита нано-ZnO/ирганокс 1010/полиэтилен проявляется только при высоких концентрациях нанонаполнителя ZnO и при условии его равномерного распределения в полимерной матрице с использованием ультразвука.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание № 8.4.1.4, 2021-2025 гг.

## **Литература**

1. Alsayed Z., Badawi M. S., Awad R., Thabet A. A., El-Khatib A. M. Study of some  $\gamma$ -ray attenuation parameters

for new shielding materials composed of nano ZnO blended with high density polyethylene // Nuclear Technology and Radiation Protection. – 2019. – Vol. 34. – № 4. – P. 342–352.

2. Galli R., Hall M. C., Breitenbach E. R., Colpani G. L., Zanetti M., de Mello J. M. M., Fiori M. A. Antibacterial polyethylene-ethylene vinyl acetate polymeric blend by incorporation of zinc oxide nanoparticles // Polymer Testing. – 2020. – Vol. 89. – P. 106554.

3. Tjong S. C., Liang G. D. Electrical properties of low-density polyethylene/ZnO nanocomposites // Materials chemistry and physics. – 2006. – Vol. 100. – № 1. – P. 1–5.

4. Лин Д. Г. Окисление ингибированного фенольным антиоксидантом полиэтилена в условиях контакта с металлическим цинком / Лин Д. Г., Воробьева Е. В., Марченко Н. В. // Журн. прикл. химии. – 2008. – № 11. – С. 1866–1871.

5. Лин Д. Г., Воробьева Е. В. Иницирование и подавление термического окисления полиэтилена в контакте с металлами и их соединениями / Мин. образ. РБ, УО «ГГУ им. Ф. Скорины». – Гомель, 2012. – 230 с.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДВИЖЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНЕ**

**Л. Х. Галияхметова, Ю. А. Баимова**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия

Разработка способов получения и исследования различных наноструктурных материалов в последние годы является одним из самых активно развиваемых направлений исследований. Широкое применение наноматериалов объясняется их уникальными свойствами и структурой. Одним из активно исследуемых материалов является графен. Графен отличается большой свободной поверхностью и особыми свойствами – высокой прочностью, гибкостью, химической активностью, имеет высокую теплопроводность. Такие материалы получили распространение в последнее десятилетие и, несмотря на тысячи новых исследований, многие их особенности остаются плохо изученными. Поскольку получение и экспериментальные исследования таких материалов как графен весьма дорогостоящие, на помощь приходит компьютерное моделирование.

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



на 90 градусов. При этом дефект 5–7 является дислокацией, а дефект СУ также является дислокационным диполем [1]. Дислокационные диполи, расположенные друг от друга на определенном расстоянии (которое также называется плечом диполя) и расположенные под углом друг к другу, к настоящему моменту мало изучены. На рис. 1. представлены несколько примеров дислокационных диполей: (1) диполь с  $l_1 = 0 \text{ \AA}$  или дефект СУ, (2) диполь с  $l_2 = 7 \text{ \AA}$  и (3) диполь с  $l_3 = 30 \text{ \AA}$ . В работе исследования проводятся с помощью свободно распространяемого пакета моделирования LAMMPS со встроенным потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO [2].

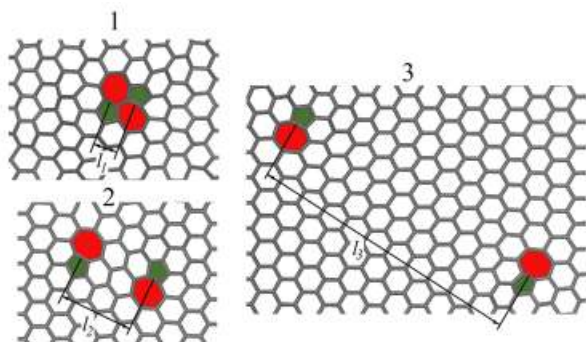


Рис. 1. Примеры диполей с разной длиной плеча. Показана часть ячейки моделирования. Дефект 7 показан красным цветом, а дефект 5 – зеленым

Для исходной структуры проводится релаксация до достижения минимума энергии, затем проводится выдержка в интервале температур от 300 до 4000 К. При каждой температуре проводится 50 расчетов, поскольку

процессы при высоких температурах являются вероятностными.

На рис. 2 представлены различные типы структурных превращений, происходивших при высоких температурах: 5-атомные углеродные кольца показаны темно-зеленым цветом, 7-атомные кольца показаны красным, 6-атомные кольца, появляющиеся на месте дефекта, показаны светло-зеленым цветом. Для дефекта СУ может наблюдаться только один тип структурных превращений: исчезновение дефекта при вращении связи С-С (связь в бездефектном графене показана синим цветом). Превращения наблюдаются уже при температуре 1400 К.

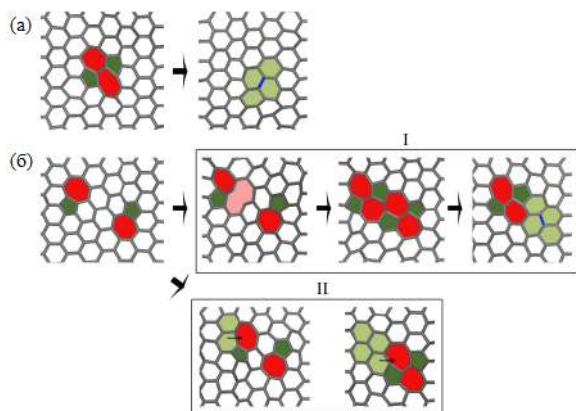


Рис. 2. Сценарий движения дефекта для диполя с нулевым плечом (а) и диполя с  $l_2 = 7 \text{ \AA}$  (б)

Для диполя с плечом  $7 \text{ \AA}$  наблюдается несколько сценариев поведения: движение одной или обеих дислокаций; трансформация в два дефекта СУ; преобразование в один дефект СУ (вследствие движения дислокаций друг к другу). Далее возможно исчезновение

дефекта и переход к идеальной решетке графена (рис. 2, б), что аналогично сценарию для дефекта СУ. В случае I разрыв связи происходит за счет тепловых флуктуаций. После этого четыре 6-атомных кольца между двумя дислокациями превращаются в дефект СУ. Направление движения показано стрелками на рис. 2, б. Конфигурацию, показанную на рис. 2, б, левая часть II, можно рассматривать как дислокационный диполь с плечом, равным 3 Å. Дислокационный диполь (3) с плечом 30 Å устойчив и не движется даже при температуре 3500 К.

Результаты показали, что графен с диполями остается стабильным вплоть до высоких температур. В этом случае повышение температуры приводит к движению дислокаций, образованию нового диполя с другой длиной плеча или исчезновению дефекта из решетки графена за счет поворота связи С–С. Основным механизмом движения дислокаций является разрыв связей.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-72-00057.

## Литература

1. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A. V. Structural defects in graphene // ACS Nano. – 2010. – Vol. 5. – P. 26–41.
2. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // J. Chem. Physics. – 2000. – Vol. 112. – P. 6472–6486.
3. Рысаева Л. Х., Клявлиная А. И. Динамика дислокационного диполя в графене при конечных температурах // ФПСМ – 2019. – № 16(2). – С. 149–153.

## **НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРУЕМЫХ В ПОВЕРХНОСТНО-ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

**А. А. Горбачев, А. В. Протосовская,  
А. А. Романенко, О. Н. Третинников**

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

Перспективным направлением в современной низкодозной дозиметрии является использование феномена радиационно-индуцированного образования флуоресцентных металлических нанокластеров (НК). Они представляют собой наночастицы благородных металлов размером менее 1–2 нм, флуоресцирующие в видимой области. Наилучшими лигандами для УФ-индуцированного синтеза и стабилизации этих НК в водных растворах и гидрогелях, содержащих ионы серебра, являются полиэлектролиты, в частности, полиакриловая кислота (ПАК) и ее сополимеры. Недавно установлено, что НК в этих системах образуются не только под действием УФ-, но и гамма-излучения. На этой основе были предложены низкодозные флуоресцентные дозиметры в виде мицелл из сополимера ПАК в воде. Из-за своей жидкофазной природы они имеют ряд недостатков: узкий дозовый диапазон, диффузионное «размазывание» локальной радиационно-индуцированной флуоресценции

по объему и ее сильные пострадиационные изменения. В принципе, эти недостатки можно преодолеть иммобилизовав полиэлектролитный лиганд на твердом носителе методом поверхностной прививочной полимеризации [1, 2]. Для достижения высокой радиационной чувствительности актуальным является существенное увеличение толщины слоя привитого полиэлектролита, импрегнированного ионами металла – прекурсорами НК. Чем толще слой, тем больше ионов металла в него можно импрегнировать и, соответственно, тем больше флуоресцентных НК будет образовываться при радиационном воздействии.

**Экспериментальная часть.** Слой поверхностно-привитой ПАК толщиной до 3 мкм на пленке полиэтилена (ПЭ) получали методом УФ-индуцированной прививочной полимеризации из раствора фотоинициатора в мономере. Для импрегнирования полученного слоя ПАК ионами серебра пленку погружали в водный раствор нитрата серебра заданной концентрации и выдерживали в темноте 20 мин. После этого пленку сушили 12 ч в темноте. Для изучения процессов радиационного образования флуоресцентных НК *in situ* образцы помещали в спектрофлуориметр Fluorolog-3 (Horiba Scientific, Япония) и экспонировали в течение 50 с излучением интенсивностью  $8 \text{ мВт/см}^2$  с  $\lambda = 315 \text{ нм}$  при одновременной регистрации 30 спектров через равные промежутки времени.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 представлены спектры флуоресценции пленки ПЭ с поверхностно-привитой ПАК и такой же пленки, но содержащей ионы серебра, импрегнированные в привитой полимер, измеренные в процессе облучения пленок УФ-излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 315 \text{ нм}$ . Видно, что пленка без ионов

серебра в привитом слое дает очень слабую флуоресценцию, которая практически не изменяется при облучении. Напротив, в пленке, поверхностно-привитой слой которой импрегнирован ионами серебра, наблюдается появление и быстрый рост флуоресценции в области 500–800 нм, сопровождающийся смещением максимума от 574 до 617 нм. Это говорит о том, что во второй пленке происходит образование флуоресцентных НК серебра. Рост интенсивности флуоресценции говорит об увеличении их количества, а смещение положения максимума – о росте размеров [3, 4].

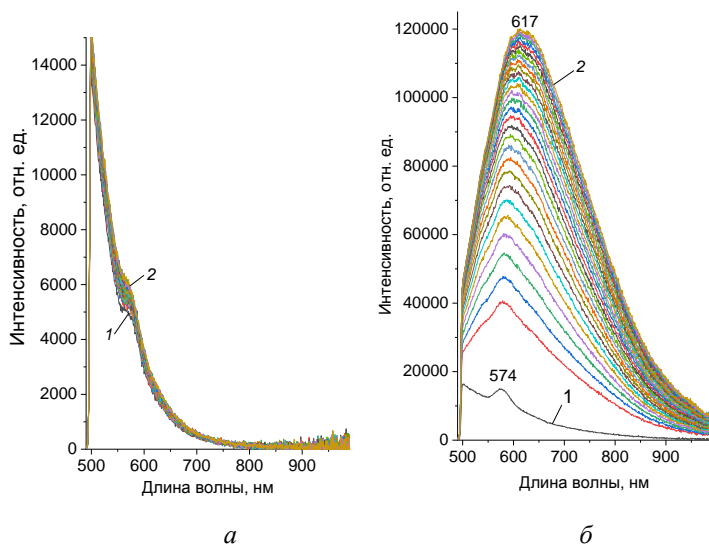


Рис. 1. Спектры флуоресценции пленок ПЭ с поверхностно-привитой ПАК, не содержащей (а) и содержащей (б) предварительно импрегнированные ионы серебра, подвергнутых УФ-облучению длительностью от 1 (1) до 50 с (2)

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности флуоресценции образующихся НК серебра от длительности УФ-облучения. Видно, что в период облучения с 0 до 20 с интенсивность быстро растет. Затем, в промежутке 20–40 с рост замедляется и практически прекращается при 40–50 с. Это можно объяснить тем, что по мере облучения происходит фотохимическое восстановление ионов до атомов и объединение последних в НК, в результате чего ионов серебра практически не остается. Важно отметить, что в более подвижной системе, например, в водном растворе полимера или полимерном гидрогеле, НК продолжают свой рост вплоть до нефлуоресцентных (плазмонных) наночастиц за счет объединения друг с другом, что приводит к падению интенсивности флуоресценции [3, 4].

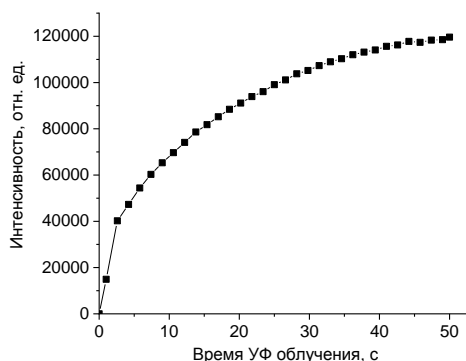


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции НК серебра в максимуме от продолжительности их синтеза

На рис. 3 показана зависимость интенсивности в максимуме флуоресценции (600 нм) НК серебра, образовавшихся в результате УФ-облучения в слое

поверхностно-привитой ПАК, импрегнированном ионами серебра в водных растворах  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией от 0.01 до 0.25 моль/л. Видно, что при увеличении концентрации от 0.01 до 0.05 моль/л интенсивность флуоресценции вырастает более чем в два раза и практически не изменяется при более высоких концентрациях. Т. е. оптимальная концентрация раствора для импрегнирования составляет 0.05 моль/л.

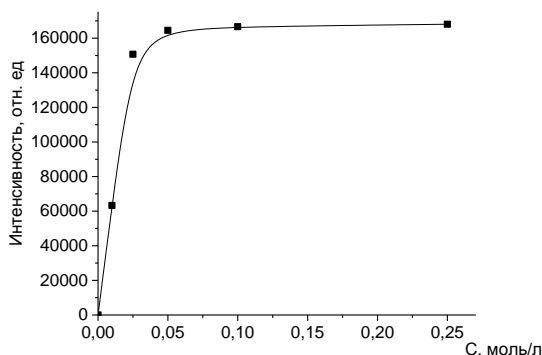


Рис. 3. Зависимость интенсивности в максимуме флуоресценции НК серебра от концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе для импрегнирования

Разработаны и исследованы флуоресцентные нанокomпозиты, получающиеся в результате радиационно-индуцированного образования флуоресцентных НК серебра в слое ПАК, привитой к поверхности пластиковой подложки и импрегнированной ионами серебра. Установлено, что образующиеся НК флуоресцируют в диапазоне 500–800 нм с максимумом при 574–617 нм. Интенсивность флуоресценции растет с одновременным длинноволновым смещением ее максимума по мере увеличения продолжительности облучения. Изучено влияние концентрации ионов серебра в растворе для



импрегнирования поверхностно-привитой ПАК на интенсивность флуоресценции получаемых НК. Установлено, что оптимальная концентрация раствора для импрегнирования составляет 0.05 моль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Ф21-031.

## Литература

1. Tretinnikov O. N., Pilipenko V. V., Prikhodchenko L. K. Benzophenone-initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration // *Polymer Science, Ser. B.* – 2012. – Vol. 54. – № 9–10. – P. 427–433.

2. Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes / O. N. Tretinnikov [et al.] // *Polymer Science, Ser. B.* – 2016. – Vol. 58. – № 3. – P. 278–283.

3. Synthesis of fluorescent silver nanoclusters immobilized on a plastic substrate using a surface-grafted polymer matrix-template / O. N. Tretinnikov, A. A. Gorbachev, P. P. Pershukevich // *J. Appl. Spectrosc.* – 2016. – Vol. 83. – № 5. – P. 864–867.

4. Optical properties of silver nanoclusters synthesized in surface-grafted polyacrylic acid at different grafting densities / A. A. Gorbachev [et al.] // *Optics and Spectroscopy.* – 2019. – Vol. 126. – № 2. – P. 150–153.

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРАЖЕНИЯ  
ГРАДИЕНТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ СТРУКТУРЫ  
С МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ  
В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ**

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

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

*Разработан и исследован материал градиентного типа с использованием углеволоконистого войлока и наночастицами оксида железа, характеризующийся коэффициентом отражения электромагнитного излучения от -10 до -30 дБ в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц, плотностью  $\leq 2,5$  г/см<sup>3</sup> и толщиной  $\leq 6$  мм.*

Радиопоглощающие материалы (РПМ) предназначены для экранирования источников излучений, для защиты объектов от обнаружения, для решения экологических проблем, связанных с электромагнитным излучением. Разработка эффективных систем защиты от широкополосного электромагнитного излучения (ЭМИ) требует совместного решения сложных электрофизических, электродинамических, материаловедческих и конструкторско-технологических задач.

Эффективность поглощения ЭМИ определяется специфическими для заданного диапазона частот свойствами применяемых материалов, такими как комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости, удельная элек-

тропроводность, а также размерами и взаимосвязью структурных элементов в композитных РПМ. При создании РПМ всё чаще используют композитные диэлектрические матрицы, содержащие проводящий наполнитель, что позволяет сочетать механические свойства связующего и высокую эффективность поглощения электромагнитного излучения [1–4].

**Принципы проектирования РПМ.** Волновое сопротивление непроводящего материала определяется выражением  $Z=(\mu/\epsilon)^{1/2}$ , и основной способ уменьшения отражения ЭМИ основан на выборе нужного соотношения магнитной и диэлектрической проницаемости  $\mu/\epsilon$  для получения  $Z$ , равного сопротивлению свободного пространства, т.е. чем меньше несоответствие волновых сопротивлений сред, тем меньше величина коэффициента отражения. Если гистерезисные петли  $\mu$  и  $\epsilon$  одинаковы, так что для любой пары напряженностей полей  $E$  и  $H$  отношение  $\mu/\epsilon$  одно и то же, то слой этого поглощающего материала будет для падающей волны подобием свободного пространства. Для эффективного поглощения ЭМИ предпочтительно использовать, с точки зрения электродинамики, материалы, имеющие высокие значения мнимых частей диэлектрической и/или магнитной проницаемостей.

Для широкодиапазонного поглотителя ЭМИ с низким коэффициентом отражения оптимальной конструкцией является градиентная структура. В таком поглотителе реализуется изменение сопротивления  $Z_{св}$  и проводимости  $\sigma_{св}=0$  свободного пространства на поверхности падения электромагнитной волны на поглотитель до более низкого сопротивления и более высокой проводимости на противоположной стороне поглотителя. Это изменение может быть достигнуто либо изменением его геометрической формы, либо изменением свойств материала. Неоднородная внешняя поверхность поглотителя (гофрированная,

конусная, игольчатая и т. п.) уменьшает коэффициент отражения ЭМИ. Схожий эффект достигается при неоднородности внутренних слоев градиентной структуры. Простейший вариант – это создание внутренних неоднородных по толщине слоев или формирование неплоской границы раздела сред. Более сложный вариант - создание нескольких внутренних слоев, представляющих собой дифракционные решетки. Такие поглотители обладают большой широкой диапазоном при малой величине коэффициента отражения и небольшой толщине [5], однако являются сложными с точки зрения практической реализации.

Мы полагаем, что наиболее перспективным направлением создания широкодиапазонного РПМ является реализация градиентной структуры на базе углеродных волокон с волновым сопротивлением, согласованным со средой распространения электромагнитных волн [6–8]. Уникальные электромагнитные свойства углеродосодержащих материалов обуславливают ряд принципиальных особенностей их взаимодействия с ЭМИ – проводимость отличается сильной анизотропией и частотной дисперсией и варьируется в широких пределах в зависимости от типа углеродной структуры. В настоящее время в конструкциях экранов ЭМИ, в композитных экранирующих и радиопоглощающих материалах [3] широко применяются углеродные волокна, обладающие высокой механической прочностью и высокой электропроводностью. Еще одним важным моментом при выборе углеродных волокон в качестве поглотителей ЭМИ является то, что недавно был обнаружен эффект аномально большого поглощения ЭМИ очень тонкими проводящими волокнами [4]. Он наблюдается, когда на волокно падает электромагнитная волна, электрический вектор которой параллелен оси волокна. Эффективный диаметр волокна в этом случае может в несколько сотен раз превышать его геометрический диаметр. Это размер-

ный эффект, природа которого, возможно, связана с возбуждением токов при определенных соотношениях между эффективным диаметром волокна и длиной волны ЭМИ.

**Углеволокнистый войлок.** Углеродные волокна выпускаются в виде нитей, жгутов, тканей и войлоков. Углеродный войлок особенно интересен тем, что волокна в нем разнесены друг относительно друга на значительную величину – в десятки раз превышающую диаметр самих волокон (рис. 1).

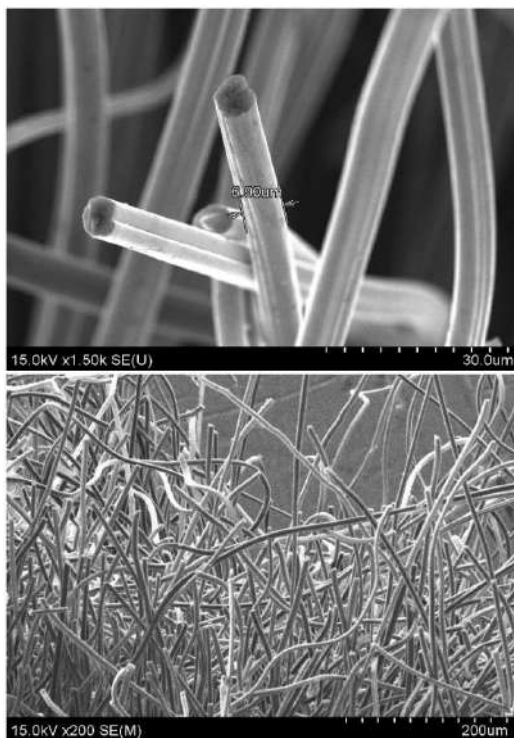


Рис. 1. Структура углеволокнистого войлока (сканирующая электронная микроскопия)

Разнесенные в объеме волокна, отожженные при определенной температуре для получения требуемой проводимости, позволяют получить материал, волновое сопротивление которого согласуется с волновым сопротивлением среды распространения электромагнитных волн.

Для придания экспериментальным образцам РПМ свойств поглотителя градиентного типа использовались слои углеволокнистого войлока (толщиной от 2 мм) с различной проводимостью. Проводимость углеволокнистого войлока зависит от температуры повторного отжига. Чем выше температура отжига, тем выше процентное отношение углерода в волокнах и тем самым выше проводимость материала. Был разработан температурно-временной технологический профиль высокотемпературного отжига в инертной азотной среде серийно выпускаемых углеродных нетканых материалов с удельным поверхностным сопротивлением 0,5 Ом. В табл. 1 приведены параметры отжига трех образцов войлока и указаны их удельные поверхностные сопротивления, полученные в результате этой технологической операции.

Таблица 1

Режимы отжига экспериментальных образцов углеродных нетканых материалов

Номер образца	Температура отжига, °С	Время отжига, мин	Удельное поверхностное сопротивление, Ом
1	720	10	100–150
2	710	10	150–200
3	700	10	300–400

В табл. 2 приведены результаты исследования взаимодействия СВЧ излучения с этими образцами в диапазонах 1–2 ГГц и 2–4 ГГц. Величина поглощения является расчетной на основе параметров прохождения и отражения.

Таблица 2

Параметры экспериментальных образцов углеродных нетканых материалов после отжига

Номер образца	1		2		3	
Удельное поверхностное сопротивление, Ом	100–150		150–200		300–400	
Диапазон частот, ГГц	1–2	2–4	1–2	2–4	1–2	2–4
Отражение, %	40	31	25	25	10	6
Прохождение, %	5	6	10	8	30	16
Поглощение, %	55	63	65	67	60	78

На рис. 2 представлены значения величин отражения, пропускания и поглощения экспериментальных образцов углеродных нетканых материалов 1, 2 и 3, отожженных при разных температурах в частотных диапазонах 1–2 ГГц и 2–4 ГГц. Из этих графиков видно, что при уменьшении температуры отжига величина отражения ЭМИ образцов резко уменьшается (линия В).

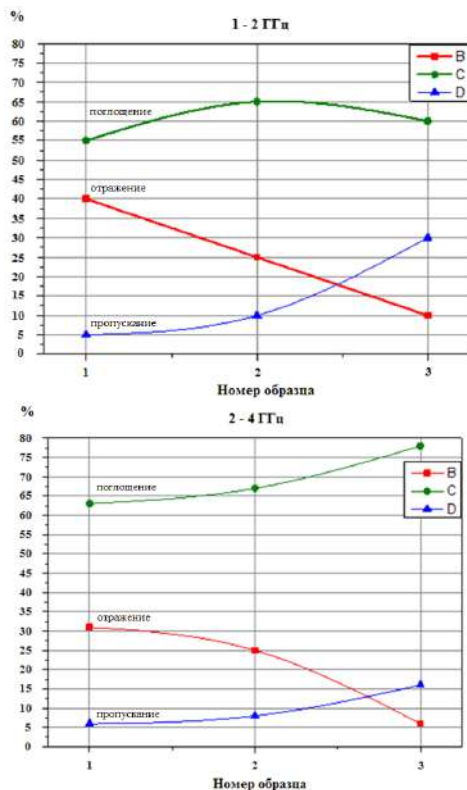


Рис. 2. Значения отражения, пропускания и поглощения экспериментальных образцов углеродных нетканых материалов 1, 2 и 3, отожженных при разных температурах в диапазонах частот 1–2 ГГц и 2–4 ГГц

На рис. 3 представлены характеристики отражения экспериментальных образцов углеродных нетканых материалов 1, 2 и 3 в диапазоне 2–4 ГГц при размещении их на металлическом экране. Минимальное значение коэффициента отражения соответствует образцу 3 (красная линия). Параметры образца 3: удельное сопротивление – 300–400 Ом, отражение – 6%, прохождение – 16%, поглощение – 78%.



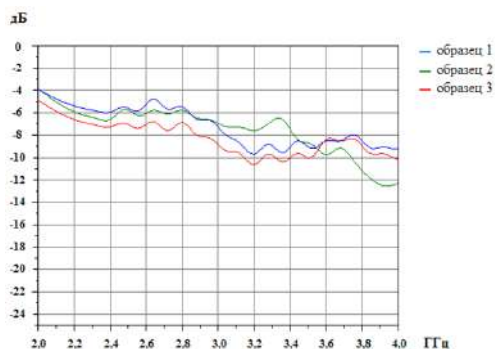


Рис. 3. Характеристики коэффициента отражения экспериментальных образцов углеродных нетканых материалов 1, 2 и 3, отожженных при разных температурах в диапазоне 2–4 ГГц при размещении на металлическом экране

**Экспериментальные исследования.** Экспериментальный образец широкодиапазонного РПМ состоит из поглощающей градиентной структуры (толщиной 5,5–6,0 мм), выполненный в виде собранных в пакет трех диэлектрических слоев, изготовленных из углеволокнистого войлока, скрепленных между собой клейкой лентой, рекомендуемой для таких применений. Первый диэлектрический слой (толщиной 1,8–2,0 мм) с удельным поверхностным электрическим сопротивлением 340–380 Ом является согласующим слоем. Второй и третий диэлектрические слои (каждый толщиной 1,8–2,0 мм) пропитаны раствором наночастиц оксида железа (II, III)  $Fe_3O_4$ , концентрацией которого можно изменять поглощающие свойства диэлектрических слоев, обеспечивая тем самым максимальное поглощение мощности падающей электромагнитной волны при ее минимальном отражении.

Разработанная широкодиапазонная радиопоглощающая градиентная структура работает следующим образом. Электромагнитные волны диффузионно рассеиваются в

объеме РПМ. При этом наряду с процессами поглощения электромагнитных волн, обусловленными потерями в диэлектрических слоях поглощающей градиентной структуры, имеют место процессы многократного отражения и переотражения падающих волн от хаотично расположенных нанougлеродных нитей, из которых состоят диэлектрические слои, сопровождающиеся дополнительным поглощением энергии электромагнитных волн. Мы назвали это электродинамическим эффектом структурного хаоса модифицированного углеволокнистого войлока. Изменением концентрации оксида железа (II, III)  $Fe_3O_4$  в диэлектрических слоях, как уже было сказано выше, можно оптимизировать свойства поглощающего материала для обеспечения максимального поглощения мощности падающей электромагнитной волны при ее минимальном отражении. Фотография образца диэлектрического слоя широкополосного поглотителя электромагнитных волн, пропитанного 20% раствором оксида железа (II, III)  $Fe_3O_4$  с диаметром частиц от 1 до 5 мкм, представлена на рис. 4.

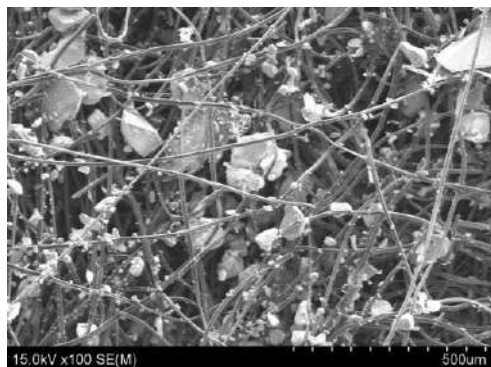


Рис. 4. Фотография диэлектрического слоя, пропитанного 20% раствором оксида железа (II, III)  $Fe_3O_4$

Наличие случайно ориентированных и относительно равномерно расположенных в объеме диэлектрического слоя частиц материала наполнителя (в нашем случае это оксид железа (II, III)  $Fe_3O_4$ ) приводит к образованию релейских рассеивающих структур, что также способствует расширению рабочего частотного диапазона разработанного РПМ.

На рис. 5 приведены характеристики отражения экспериментальных образцов углеволокнистого войлока, модифицированных оксидом железа (II, III)  $Fe_3O_4$  с различными размерами частиц и концентрациями. Введение наполнителя позволило получить импедансную поверхность с высокими поглощающими свойствами, обеспечивающими минимальное отражение падающей электромагнитной волны.

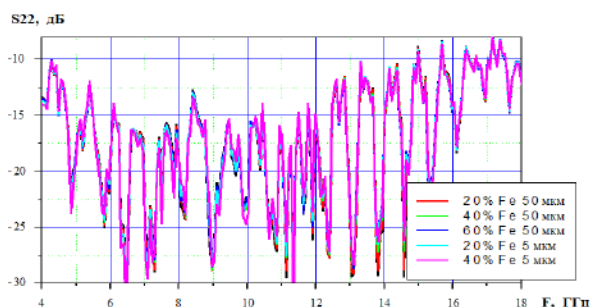


Рис. 5. Характеристики коэффициента отражения экспериментальных образцов углеволокнистого войлока, модифицированных оксидом железа (II, III)  $Fe_3O_4$  с различными размерами частиц и концентрациями

Для проведения измерений был изготовлен комплект РПМ ЭМИ размерами 500x500x6 мм (6 шт.) и 300x300x6 мм (6 шт.). Размеры экспериментальных образцов выбирались, исходя из размеров раскрыва рупора измерительных антенн, с помощью которых были

выполнены измерения характеристик РПМ (антенна измерительная П6-23М, антенна измерительная ЕМСО-3115). При измерениях использовался векторный анализатор цепей Anritsu MS4644В. На рис. 6 приведены характеристики коэффициента отражения одного из экспериментальных образцов широкополосного РПМ ЭМИ (остальные образцы имеют идентичные характеристики). Ось абсцисс – частота (ГГц), ось ординат – коэффициент отражения  $S_{22}$ .

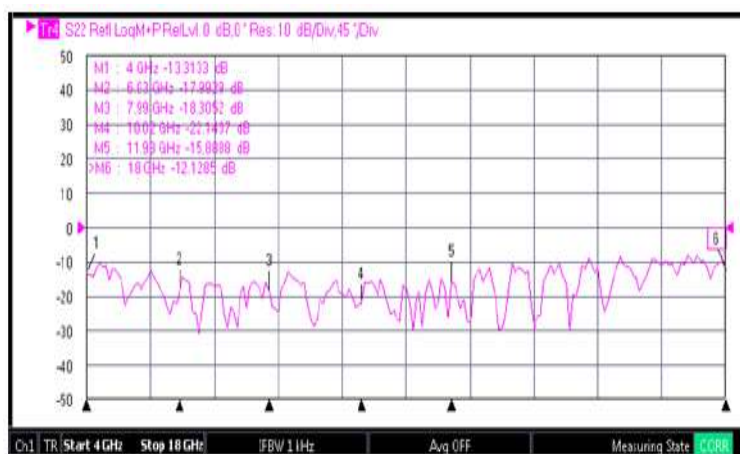


Рис. 6. Характеристика коэффициента отражения экспериментального образца РПМ ЭМИ

Разработанный РПМ ЭМИ градиентного типа с использованием углеволоконного войлока имеет коэффициент отражения от -10 до -30 дБ в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц, плотность  $\leq 2,5$  г/см<sup>3</sup> и толщину  $\leq 6$  мм. Материал может изготавливаться как в виде плоских панелей заданного размера, так и в виде сложных заказных форм.

Созданный РПМ может быть использован для скрывтия расположенных под ним крупногабаритных движущихся либо неподвижных объектов от систем наблюдения

радиолокационного обнаружения, защиты радиоэлектронной аппаратуры, носителей информации и биологических объектов от повышенного уровня электромагнитного излучения, а также локализации электромагнитных излучений.

## Литература

1. Беляев А. А., Кондрашов С. В., Лепешкин В. В., Романов А. М. Радиопоглощающие материалы // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 6. – С. 348–352.

2. Лабунов В. А., Жданок С. А., Карпович В. А. [и др.] Характеризация наноструктурных материалов по электродинамическим параметрам (методики, аппаратура, результаты) // Фундаментальные и прикладные физические исследования 2010–2016 гг: сб. трудов. Минск: Издательский центр БГУ. – 2016, – С. 348–364.

3. Беспалова Е. Е. Радиопоглощающие материалы для СВЧ-излучения высокой мощности // Труды ВИАМ. – 2015. – № 3. – С. 45–51.

4. Иванова В. И. Разработка широкополосного радиопоглощающего покрытия с высокими эксплуатационными свойствами // Жур. радиоэлектроники. – 2016. – № 7. – С. 1–23.

5. Композиционные материалы: разработка и применение: монография: под ред. М. Ю. Звездиной. Новосибирск: Изд. АНС «СибАК» – 2017. – 180 с.

6. Лушина М. В., Паршин С. Г., Ржевский А. А. Современные экранирующие и радиопоглощающие материалы // Системы управления и обработка информации. – 2011. – № 22. – С. 208–214, 223.

7. Emerson and Cuming\_Microwave products [Электронный ресурс] // «ЭлекТрейд-М». URL: [http://eltm.ru/editor/upload-files/Cuming\\_Microwave.pdf](http://eltm.ru/editor/upload-files/Cuming_Microwave.pdf).

8. Радиопоглощающие материалы Laird-Eccosorb solutions. [Электронный ресурс] // ООО «ЭрисКом». URL: <http://www.eriscom.ru/eccosorb-solutions.html>.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО АВТОЭМИССИОННОГО КОНЦЕНТРИЧЕСКОГО КАТОДА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ**

**И. Л. Житяев, В. В. Демченко, Ю. Ю. Житяева**

Южный федеральный университет,  
Институт нанотехнологий, электроники  
и приборостроения, г. Таганрог, Россия, [izhityaev@sfedu.ru](mailto:izhityaev@sfedu.ru)

Одним из перспективных направлений наноэлектроники является проектирование и изготовление наноразмерных автоэмиссионных катодов. Эмиссионный катод является основным элементом электронных устройств, требующих наличия свободных электронов: вакуумные диоды, триоды, дисплеи, рентгеновские трубки, электронные пушки, микроскопы [1–7]. Автоэмиссионные катоды по сравнению с термоэмиссионными имеют важное преимущество – не требуют дополнительных затрат энергии на нагрев катода для начала эмиссии.

По сравнению с твердотельными элементами автоэмиссионные отличаются повышенной устойчивостью к радиационному излучению, быстрым действием, высокой крутизной вольт-амперной характеристики, безынерционностью отклика тока на изменение внешнего напряжения, низким уровнем шумов.

Применение современных наноматериалов для автоэмиссионных катодов позволяет снизить порог эмиссии. Наиболее актуально использование углеродных наномате-

риалов (графен, нанотрубки, фуллерены) в качестве как основных материалов катода, так и покрытий, снижающих работу выхода электрона. На характеристики углеродных наноматериалов и устройств на их основе существенно влияет метод получения. В работе рассматриваются автоэмиссионные катоды на основе графена, полученного методом термической деструкции карбида кремния в вакууме. Этот метод отличается высокой технологичностью, однородностью пленок по поверхности подложки, прочностью сцепления пленки с подложкой в связи с тем, что графен является естественным продолжением подложки, исключая появление гистерезиса вольт-амперной характеристики при растяжении или отрыве пленки под действием пондеромоторной силы. Карбид кремния, используемый в качестве подложки, обладает высокой механической прочностью, теплопроводностью и повышенной устойчивостью к химически агрессивным средам, что расширяет области применения электронных устройств на его основе.

К нестабильности автоэмиссионных характеристик также приводит локальное неконтролируемое усиление напряженности электрического поля, что наблюдается у лезвийных или матричных структур. Следствием этого может быть перегрев материала и термополевая перестройка, приводящие к разрушению катода. Поэтому важно учитывать и минимизировать/исключать эти процессы с помощью конструктивных решений.

Целью работы является оценка влияния конструктивных параметров наноразмерного автоэмиссионного матричного концентрического катода на напряженность электрического поля у эмитирующих вершин.



**Моделирование и результаты.** Предварительные экспериментальные исследования единичных наноразмерных острых автоэмиссионных структур на основе графена на SiC позволили получить серию вольт-амперных характеристик и оценить влияние наноразмерного межэлектродного расстояния на эмиссионный ток [8]. Повышения эмиссионного тока можно добиться путем использования матричных эмиссионных структур [9]. В настоящей работе была предложена конструкция автоэмиссионного катода, состоящего из центрального острого эмиттера и нескольких концентрических колец, окружающих его (рис. 1).

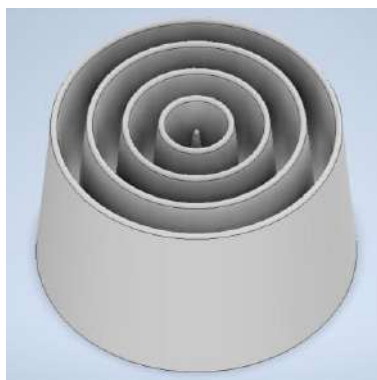


Рис. 1. Общий вид модели концентрического наноразмерного автоэмиссионного катода с центральным острым эмиттером

Представленная конструкция была теоретически исследована. Проводилось решение 2D-осесимметричной стационарной задачи распределения электростатического потенциала в межэлектродном пространстве, по результа-

там которого были получены картины распределения напряженности электрического поля.

Пленка графена покрывала поверхность автоэмиссионной структуры из карбида кремния. Для понимания характера распределения напряженности электрического поля у эмитирующей поверхности и рациональной загрузки вычислительной машины модель ограничивалась наличием четырёх концентрических эмиттеров. Сверху располагался плоский анод на расстоянии 100 нм от вершин эмиттера. Высота структур составляла 500 нм, что при разности потенциалов 10 В является достаточным, чтобы подложка не оказывала влияния на напряженность электрического поля на вершине. Наклон боковой поверхности острия и колец относительно вертикали составлял  $5^\circ$ . Основания эмиссионных структур соприкасались. Радиус закругления вершин составлял 10 нм.

Оценка распределения напряженности электрического поля вдоль вершин автоэмиссионного катода показала превышение значений для центрального острия в  $\sim 1,8$  раз по сравнению со внутренними кольцами, а значения на внешнем кольце превышают значения на внутренних – в  $\sim 1,1$  раза.

Для повышения однородности напряженности электрического поля у эмитирующей поверхности многоэмиттерных структур можно увеличить расстояние между эмиттерами в матрице. Исследование увеличения расстояния между основаниями эмиссионных структур в диапазоне 0–1400 нм показало, что напряженность поля у эмитирующей поверхности концентрических структур возрастает в  $\sim 1,25$  раз и в  $\sim 1,85$  раз – на центральном острие. При этом

значения напряженности электрического поля у поверхности центрального острия стали в  $\sim 2,6$  раз больше по сравнению со значениями у поверхности концентрических структур. Это можно объяснить снижением «эффекта экранирования поля» при плотном расположении эмитирующих структур.

Добиться однородности значений напряженности электрического поля у вершин автоэмиссионных структур без увеличения расстояния между их основаниями удалось путем уменьшения высоты центрального острия на 6% и внешнего кольца – на 3% по сравнению со внутренними кольцами.

Проведено теоретическое исследование наноразмерного автоэмиссионного концентрического катода матричного типа. Показано, что увеличение расстояния между элементами матрицы не рекомендуется для повышения однородности эмиссионных характеристик. Это также приводит и к увеличению габаритных размеров катода, что нежелательно при разработке устройств нанoeлектроники. Оптимальным решением является уменьшение высоты эмиттеров, на которых выявлено локальное превышение значений. Совокупность методов теоретического анализа конструкций эмиттеров и методов прецизионного травления наноструктур (например, с помощью фокусированных ионных пучков) позволят оптимизировать и изготовить эмиссионные катоды, обеспечивающие однородные значения напряженности электрического поля у эмитирующей поверхности всех элементов матрицы. Это позволит повысить долговечность автоэмиссионного катода и стабильности его электрических характеристик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет), проект № FENW-2022-0001.

## Литература

1. Saito Y., Uemura S. and Hamaguchi K. Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 37(3B). – L346–L348.
2. Application of carbon nanotubes to field emission displays / Lee N.S., Chung D.S., Han I.T. [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10(2). – P. 265–270.
3. Theoretical research on electron beam modulation in a field-emission cold cathode electron gun / Li X.-X., Yuan X.-S., Zhang Y. [et al.] // Chinese Physics B. – 2014. – Vol. 23(3). – P. 037901.
4. Krysztof M. Field-emission electron gun for a MEMS electron microscope // Microsystems and Nanoengineering. – 2021. – Vol. 7 (1). – 43 p.
5. A dual-functional micro-focus X-ray source based on carbon nanotube field emission / Huang W., Huang Y., Liu R. [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 125. – P. 108970.
6. Compact x-ray tube based on carbon nanotube cold cathode emitter for handheld type x-ray application / Lim J., Gupta A.P., Jung J. [et al.] // Progress in Biomedical Optics and Imaging – Proceedings of SPIE. – 2022. – P. 120314H.
7. Nanoscale vacuum field emission triode with a double gate structure / Wang X., Zheng Ch., Xue T. [et al.] //

IEEE Electron Device Letters. – 2022. – Vol. 43 (2). – P. 292–295.

8. Characterization of field-emission cathodes based on graphene films on SiC / Konakova R. V., Okhrimenko O. B., Svetlichnyi A. M. [et al.] // Semiconductors. – 2015. – Vol 49 (9). – P. 1242–1245.

9. Guerrero S. A., Akinwande A. I. Nanofabrication of arrays of silicon field emitters with vertical silicon nanowire current limiters and self-aligned gates // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27 (29). – P. 295302.

## **СОЗДАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЕНСОРОВ ГАЗА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР**

**О. И. Ильин, В. А. Поляков, Ю. Ю. Житяева,  
А. В. Саенко, М. А. Грицай, М. А. Солдатов**

Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия

С развитием технологий в области наноматериалов, интернета вещей и искусственного интеллекта в последние годы наблюдался значительный рост в совершенствовании чувствительных элементов сенсоров газа [1]. Однако, для реального приборного применения необходимы все более чувствительные и селективные сенсоры газов с улучшенными характеристиками. К настоящему времени углеродные наноматериалы и полупроводниковые оксиды металлов уже широко исследовались для обнаружения целевых газов. Однако до сих пор существуют серьезные проблемы с характеристиками сенсоров с точки зрения энергоэффективности, чувствительности, селективности, скорости реакции и стабильности.

Технологии производства микроэлектронных элементов на основе комплементарной структуры металл-оксид-полупроводник (КМОП) хорошо разработаны и показали значительный прогресс в последние десятилетия. Однако в последние годы заметны тенденции замедления роста производительности и миниатюризации компонентов электронных схем, которые связаны с приближением КМОП технологий к своим фундаментальным ограничениям. В связи с этим, наблюдается постепенный переход

от использования неорганических материалов на основе кремния и оксидов металла к органическим и гибридным органо-неорганическим материалам [2]. Такие материалы могут дать преимущество с точки зрения структурного разнообразия, уменьшить стоимость производства и позволить довести миниатюризацию логических компонентов до молекулярных масштабов. Одними из наиболее перспективных материалов для таких применений являются металл-органические каркасные структуры (МОК) [3].

Первые работы по их использованию в качестве газовых сенсоров появились относительно недавно [4], однако из-за широких возможностей варьирования физико-химических свойств при сохранении высокой площади поверхности и контролируемой пористости, работ по применению МОК в газовых сенсорах экспоненциально растёт. При этом конструкции сенсорных систем и обработки сигнала были довольно сложны и не технологичны для массового производства.

В рамках данной работы исследовались процессы формирования газочувствительного слоя на основе МОК на встречно-штыревых металлических электродах.

Для применения МОК в качестве чувствительных элементов сенсоров газа необходимо проводить измерения их электрических характеристик. При этом, высаживание МОК из растворов с последующей сушкой может привести к окислению или деградации контакта или интерфейса «контакт/МОК». В связи с этим, проводились экспериментальные исследования по созданию многослойного металлического контакта, сохраняющего свое сопротивление при последующем осаждении и сушке МОК из растворов.

Изготовление встречно-штыревых электродов проводилось на основе стандартных технологических процессов микроэлектроники. В качестве подложки использовалось

предметное стекло. После методом магнетронного распыления (VSE-PVD-DESK-PRO, ООО «АкадемВак», Новосибирск) формировалась трехслойная структура на основе металлических пленок Cr/Cu/Cr. Параметры процесса магнетронного распыления и ионной очистки, проводимой перед каждым осаждением представлены в таблице.

Таблица

Параметры процесса формирования металлического контакта

Параметры процесса	Ионная очистка	Материал		
		Cr	Cu	Cr
Давление, мбар	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Температура, °C	24	180	24	24
Мощность, Вт	150	150	100	150
Время, с	180	20	300	20

Формирование топологии контактных площадок проводилось с помощью фотолитографии на установке со-вмещения и экспонирования MJB4 (SUSS, Швейцария).

После этого было проведено формирование на поверхности образцов пленки MOK на основе ZIF-8 (ZIF – Zeolitic Imidazolate Framework), представляющий собой пористый 2-метилимидазолат цинка содалитовой топологии (SOD) [5]. Его преимущество заключается в высокой термостабильности, больших значениях удельной площади поверхности вплоть до  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$  и прекрасных сорбционных свойствах [6].

В качестве способа нанесения пленки был выбран метод осаждения из разбавленного метанольного раствора прекурсоров [7]. Пластинки помещались в раствор на 30 мин до образования молочно-белого коллоидного рас-



твора. После этого образцы вынимали, промывали метанолом и вновь погружали в свежий раствор прекурсоров. Всего было реализовано 5 циклов погружения и промывки. Формирование необходимой фазы ZIF-8 контролировалось методом рентгеновской дифракции (Bruker D2 Phaser) (рис. 1, а).

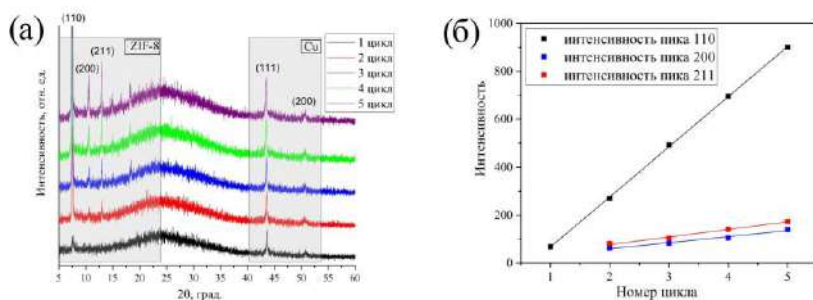


Рис. 1. Профили рентгеновской дифракции пленок ZIF-8 (а) и скорость роста интенсивностей пиков ZIF-8 (б)

При сравнении полученных данных с литературными [8] можно сделать вывод, что на поверхности образцов образовалась требуемая фаза ZIF-8. Также из рис. 2, б очевиден преимущественный монотонный рост интенсивности пика (110) в сравнении с остальными, что указывает на относительно упорядоченную ориентацию кристаллов на поверхности пластин.

Сканирующая электронная микроскопия позволила определить морфологию частиц ZIF-8, а также проследить динамику роста пленки. В первом цикле (рис. 2, а) на поверхности образцов формируются по большей части отдельные кристаллы ZIF в типичной форме ромбододекаэдров. С увеличением числа циклов кристаллы покрывают

всю поверхность образцов, и, начиная с третьего цикла, образуют цельную пленку (рис. 2, в).

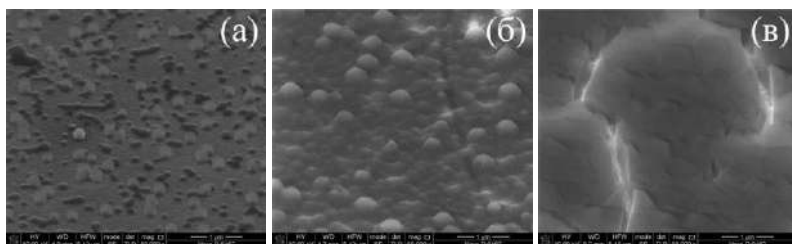


Рис. 2. SEM-изображения образцов с различным количеством циклов осаждения ZIF-8; циклы 1 (а), 2 (б), 5 (в)

Исследование пленок методом рентгенофлуоресцентного анализа (Bruker Tornado M4) показало также монотонный рост содержания цинка с увеличением количества циклов (рис. 3).

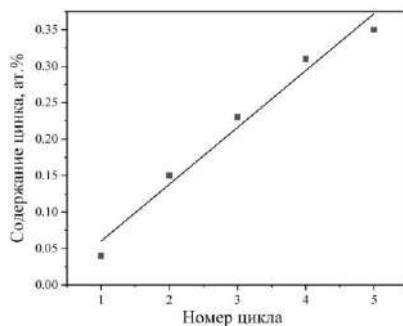


Рис. 3. Зависимость содержания цинка в образцах от количества циклов

Рост пленки был одинаков как для металлических участков, так и для участков чистого стекла. При этом данная методика нанесения пленки показала хорошую

воспроизводимость результатов рентгено-флуоресцентного и дифракционного анализа.

Исследование проводимости контактов после осаждения ZIF-8 показало, что металлический электрод сохраняет свое исходное сопротивление (2 Ом).

В результате проведенной работы показано, что выбор материала контактов позволяет сохранить свое сопротивление даже после многократных процессов осаждения ZIF-8. Отработаны режимы формирования пленок МОК на контактах. Показано сохранение проводимости контактов после формирования пленки МОК.

Полученные результаты будут использованы при создании макета сенсора с газочувствительным слоем на основе МОК.

Данные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22–29-01124).

## Литература

1. Potyrailo R. A. Multivariable Sensors for Ubiquitous Monitoring of Gases in the Era of Internet of Things and Industrial Internet // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116. – № 19. – P. 11877–11923.

2. Stassen I. [et al.]. An updated roadmap for the integration of metal–organic frameworks with electronic devices and chemical sensors // Chem. Soc. Rev. – 2017. – Vol. 46. – № 11. – P. 3185–3241.

3. Furukawa H. [et al.]. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // Science 80. – 2013. – Vol. 341. – № 6149.

4. Achmann S. [et al.]. Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase // Sensors. 2009. – Vol. 9. – № 3. – P. 1574–1589.

5. Park K. S. [et al.]. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2006. – Vol. 103. – № 27. – P. 10186–10191.

6. Kempahanumakkagari S. [et al.]. Metal–organic framework composites as electrocatalysts for electrochemical sensing applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 357. – P. 105–129.

7. Aboraia A. M. [et al.]. Structural characterization and optical properties of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) for solid-state electronics applications // *Opt. Mater. (Amst.)*. – 2020. – Vol. 100. – P. 109648.

8. Saliba D. [et al.]. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140. – № 5. – P. 1812–1823.

## **СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**С. Н. Карзан, В. В. Жилинский, В. В. Чаевский**

Белорусский государственный технологический  
университет, г. Минск

Ионно-литиевые аккумуляторы широко используются как коммерческие продукты из-за их высокой плотности энергии, быстрой скорости зарядки/разрядки и высокой производительности [1]. Наноконпозиты графен- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  демонстрируют высокую обратимую емкость, хорошую цикличность и высокую скорость перезарядки, что делает их многообещающим анодным материалом для высокопроизводительных батарей [2]. Наноконпозиты графена перспективны для применения в суперконденсаторах; присутствие графена в сетке полианилина изменяет структуру композита и может быть использовано в мощных суперконденсаторах для портативных устройств [3]. Целью данной работы был синтез углеродных наноматериалов (УНМ) в виде ультрадисперсного графита и графенов и исследование их структуры и свойств.

УНМ были получены методом плазмохимического синтеза с помощью установки (рис. 1, *а*), которая представляет собой диэлектрическую ячейку, выполненную из стекла, медный анод и катод, генератор высокого напряжения (до 30 кВ). Исходным материалом являлась графито-водная суспензия с катализатором. Температура дуги в ячейке составляла  $\sim 11000$  К, время синтеза от 20 мин (рис. 1, *б*).

Процесс происходил на поверхности суспензии, конечный продукт осаждался на стенках и электродной площадке.

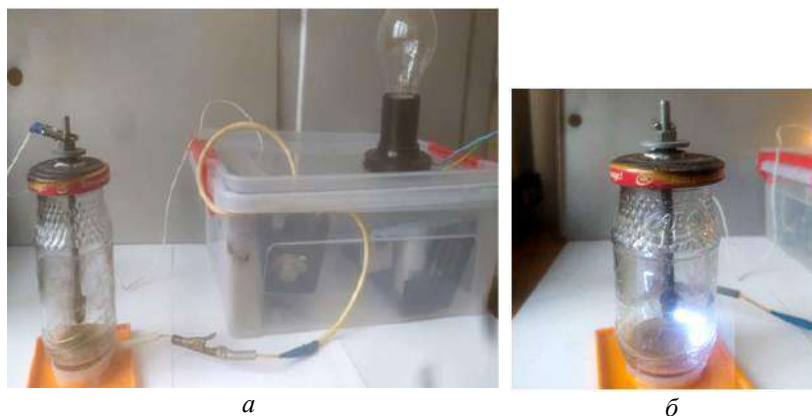


Рис. 1. Установка плазмохимического синтеза: ячейка и генератор (а), дуговой разряд в ячейке (б)

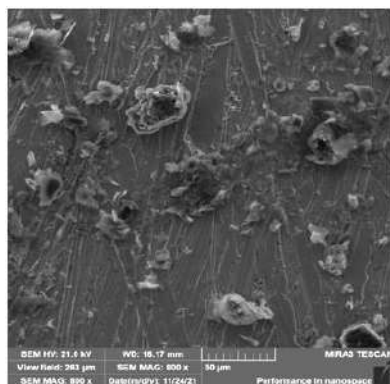
По окончании определенного времени установка выключалась, полученный продукт извлекался из ячейки с остатками графита, промывался и очищался от примесей исходного графита. Очистка УНМ проводилась путем нагревания материала в сушильном шкафу в среде воздуха при температуре 350 °С до прекращения изменения массы. Активация полученного материала проводилась в водных растворах NaOH с концентрациями до 5 М с разной скоростью развертки с целью повышения удельной площади поверхности, и, как следствие, повышения удельной электрической емкости. Для придания гидрофильных свойств УНМ с целью образования устойчивых дисперсий в полярных растворителях, а также для обеспечения возможности дальнейшей электрохимической активации, проводили модификацию их поверхности кислородсодержащими реагентами 6 М HNO<sub>3</sub>.

Емкость полученных УНМ исследовалась методом циклической вольт-амперометрии (ЦВА) путем изучения ЦВА кривых, снятых при разных скоростях развертки в 1 М и 2 М NaOH. Морфология поверхности образцов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа MIRA 3 (TESCAN). Фазовый состав полученных материалов исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku).

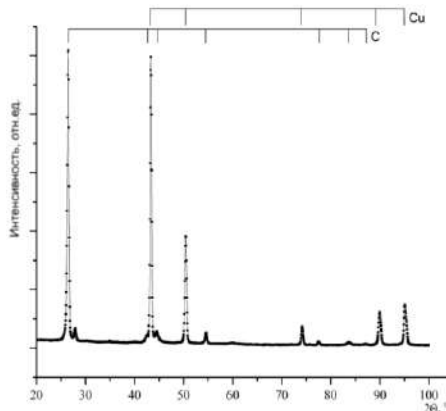
Исследования морфологии поверхности и РСА полученных образцов (рис. 2) показывают, что синтезированные УНМ состоят в основном из ультрадисперсного графита.

Данные СЭМ (рис. 2, а) показывают наличие крупных частиц с достаточно большим расстоянием между ними, что является характерным для графита [4]. В процессе эксперимента на СЭМ-снимках при больших увеличениях можно было рассмотреть ультрадисперсный графит, что согласуется с исследованиями [4], которые показывают наличие на СЭМ-снимках при больших увеличениях (2500× и 5000×) множества стопок в структуре графита, что доказывает его слоистую структуру.

Данные рентгенограммы полученных УНМ (рис. 2, б) показывают типичную кристаллическую структуру графита с наличием острого и узкого пика ( $2\theta = 26,5^\circ$ ), соответствующего дифракционной линии С (002). Графен в отличие от графита согласно исследованиям [4] имеет промежуточную структуру между кристаллической и аморфной с наличием значительно более широкой с низкой интенсивностью дифракционной линии С (002).



*a*



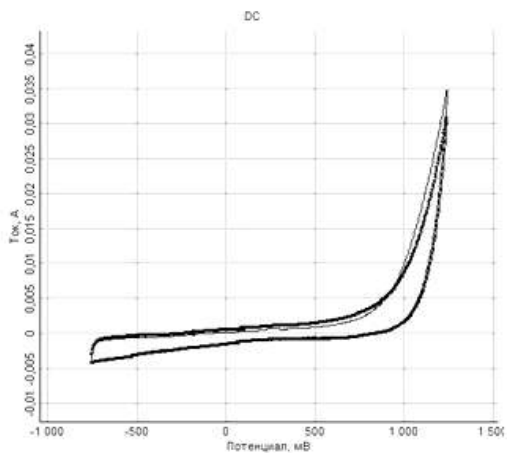
*б*

Рис. 2. СЭМ-снимок поверхности УНМ на подложке при увеличении 800× (*a*), рентгенограмма полученных УНМ на медной основе (*б*)

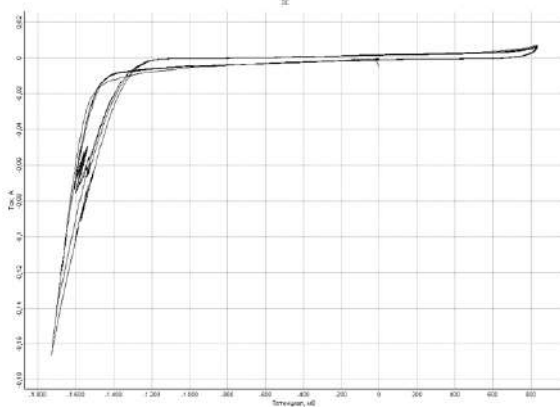
На рис. 3 представлены ЦВА кривые синтезированных УНМ при разных скоростях развертки и значениях емкости.

На ЦВА кривых отсутствуют явные пики сорбции/десорбции водорода, что выражает емкостные свойства материала, т. е. возможность применения его в качестве конденсаторов. Емкость полученных УНМ составила





*a*



*б*

Рис. 3. ЦВА УНМ: скорость развертки 0,005 В/с (*a*);  
 скорость развертки 0,001 В/с, 5 циклов (*б*)

в максимуме 24 Ф/г (рис. 3, *a*). После проведенной активации максимальная зарядная емкость УНМ составила 560 Ф/г (рис. 3, *б*), что выше емкости обычного графита, исследованной в работе [5], и значительно превышает ем-

кость графена, применяемого для изготовления промышленных суперконденсаторов (от 250 до 350 Ф/г) [6].

Таким образом, использование полученных УНМ улучшает емкостные характеристики экспериментальных образцов, что позволит улучшить емкостные свойства суперконденсаторов.

## Литература

1. Chatterjee S. Graphene-Based Polymer Nanocomposites / S. Chatterjee, B. T. T. Chu // *Graphene Science Handbook: Applications and Industrialization*. – Ch. 14, Vol. 65: Publisher: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – Nowick Place, London, SW1P 1WG.

2. Su J. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties / J. Su, M. Cao, L. Ren, C. Hu // *J. Phys. Chem. C.*: – 2011. – P. 14469–14477.

3. Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors / H. Gómez [et al.] // *J. Power Sources*, 2011. – Vol. 196, No. 8. – P. 4102–4108.

4. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets / R. Siburian [et al.] // *Orient. J. Chem.*, 2018. – Vol. 34 (1). – P. 182–187.

5. de Jong K. P. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications / K. P. de Jong, J. W. Geus // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* – 2000. – Vol. 42, No. 4. – P. 481–510.

6. Иванова Н. П. Химические источники тока. Лабораторный практикум: учебно-методическое пособие для студентов высших учебных заведений по специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. М. Жарский, В. В. Жилинский. – Минск: БГТУ, 2010. – 216 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИОННО-  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ**

**Д. С. Королев<sup>1</sup>, К. С. Матюнина<sup>1</sup>, А. А. Никольская<sup>1</sup>,  
А. В. Нежданов<sup>1</sup>, А. Н. Михайлов<sup>1</sup>, А. И. Белов<sup>1</sup>,  
Р. Н. Крюков<sup>1</sup>, П. А. Юнин<sup>1,2</sup>, А. А. Сушков<sup>1</sup>,  
Д. А. Павлов<sup>1</sup>, Д. И. Тетельбаум<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур РАН, г. Афонино, Россия

Оксид галлия в настоящее время рассматривается как новый полупроводниковый материал четвертого поколения, который в будущем придет на замену SiC и GaN в устройствах электроники нового поколения. Благодаря большой ширине запрещенной зоны (до 5,5 эВ) этот материал рассматривается как перспективный для применения в качестве детекторов и источников УФ-излучения. Оксид галлия существует в различных полиморфных модификациях, наиболее стабильной и широко изученной из которых является  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако другие модификации также привлекают внимание благодаря их отличающимся от  $\beta$ -фазы свойствам. Существенным достижением в технологии оксида галлия является возможность получения кристаллических подложек большого диаметра. Однако дороговизна подложек, а также недостаточная развитость технологии получения тонких пленок этого материала, подталкивает исследователей к поиску новых способов

создания наноматериалов на основе оксида галлия. Одним из перспективных методов создания таких материалов может служить ионно-лучевой синтез нановключений оксида галлия в твердотельных диэлектрических матрицах. Этот метод обладает важным преимуществом – полной совместимостью используемых материалов и технологий с современной КМОП-технологией. В данной работе исследованы структура и люминесцентные свойства структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , в которых нановключения оксида галлия были сформированы путем имплантации ионов галлия и кислорода с последующим отжигом.

В качестве исходных образцов использовались пленки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные электронно-лучевым методом на подложках кремния. На первом этапе ионного синтеза образцы облучались ионами галлия ( $80 \text{ кэВ}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и кислорода ( $45 \text{ кэВ}$ ,  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) с вариацией последовательности облучения. Также использовалось облучение только ионами галлия. Для данного случая ожидалось участие атомов кислорода из оксидной матрицы в формировании связей Ga-O. Второй этап синтеза – последовательный отжиг при температурах  $300\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере азота (по 30 мин). Также использовался однократный отжиг при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере азота и кислорода.

Исследование состава облученных образцов в отсутствие отжига методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявило, что для некоторых использованных вариантов ионного синтеза происходит образование связей Ga-O, причем в случае матрицы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  это происходит даже в случае, когда осуществляется имплантация только ионов галлия. В случае матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  в данном случае окисления галлия не наблюдается. По-видимому, это связано с более низкой энергией связи Si-O, которая может разрываться даже без дополнительной термической

активации. Матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  является более радиационно-стойкой. Отжиг образцов при температуре  $900^\circ\text{C}$  приводит к формированию связей Ga-O во всех исследованных образцах. Интересным является тот факт, что в случае облученных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  наблюдается заметный сдвиг профиля распределения атомов в сторону поверхности. Данный факт подлежит дополнительному исследованию при вариации условий имплантации ионов и последующей термообработки.

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показало, что после отжига при температуре  $500$  и  $700^\circ\text{C}$  для некоторых образцов на спектрах появляются пики, отсутствующие в исходных образцах. Сравнение с литературными данными показывает, что эти пики могут быть обусловлены формированием дефектных нановключений  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [1]. Увеличение температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению новых пиков, что может быть обусловлено распадом нановключений этой фазы.

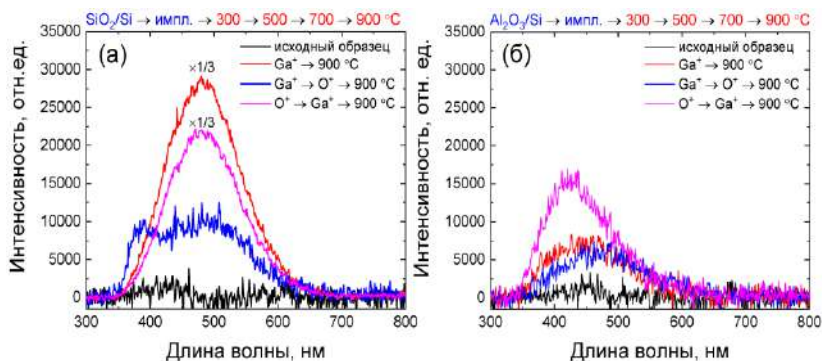


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  (б), облученных ионами  $\text{Ga}^+$  и  $\text{O}^+$  в различных режимах, после заключительного отжига при  $900^\circ\text{C}$

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных образцов показало различие фотолюминесцентных свойств имплантированных образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ . Так, для оксида кремния после отжига при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается появление линий ФЛ с максимумами при  $\sim 400\text{ нм}$  и  $\sim 500\text{ нм}$ . Увеличение температуры до  $700$  и  $900\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению интенсивности длинноволнового пика и значительному гашению интенсивности пика на длине волны  $\sim 400\text{ нм}$  (рис. 1). Поведение ФЛ в облученных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  в целом похоже, однако, наблюдается значительно более низкая интенсивность люминесценции.

Коротковолновая линия (при  $\sim 400\text{ нм}$ ) может быть обусловлена как люминесценцией дефектов, образованных в оксидных матрицах при облучении, так и люминесценцией, связанной с возможным образованием нановключений  $\gamma$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Длинноволновый максимум совпадает с положением основной люминесцентной полосы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и связан с рекомбинацией донорно-акцепторных пар (donor and acceptor pairs, DAP) [2]. В качестве донора выступает вакансия кислорода ( $V_{\text{O}}$ ), а в качестве акцептора – дефектный комплекс, состоящий из пары вакансий кислорода и галлия ( $V_{\text{Ga}}, V_{\text{O}}$ ). При этом, для этой линии характерно изменение положения максимума в зависимости от условий ионного синтеза, что может быть обусловлено вариацией размеров нанокристаллов.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии выявило образование нанокристаллических включений в пленке на глубинах, соответствующих максимальной концентрации связей Ga-O по данным исследования химического состава. С помощью прямого измерения, а также с привлечением метода Фурье-анализа, были определены межплоскостные расстояния,

которые составили 2,82 и 2,41 Å, что соответствует плоскостям (002) и (401) для фазы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что также было подтверждено методом рентгеновской дифракции, с помощью которой были обнаружены отражения от этих же плоскостей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10233, <https://rscf.ru/project/21-79-10233/>. Исследования рентгеновской дифракции образцов выполнялись в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № 0030-2021-0030).

## Литература

1. Phase Transition of Two-Dimensional  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheets from Ultrathin  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheets and Their Photocatalytic Hydrogen Evolution Activities / X. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, D. Liu, N. Tong, J. Lin, L. Chen, Z. Zhang, X. Wang // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3. – P. 14469–14476.

2. Light-Emitting Ga-Oxide Nanocrystals in Glass: A New Paradigm for Low-Cost and Robust UV-to-Visible Solar-Blind Converters and UV Emitters / V. N. Sigaev, N. V. Golubev, E. S. Ignat'eva, A. Paleari, R. Lorenzi // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. – P. 1763.

**МЕТОДОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-  
ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КОМПОЗИТА  
НИКЕЛЬ/ГРАФЕН**

**К. А. Крылова, Л. Р. Сафина**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия

Уникальные свойства скомканного графена (СГ), такие как высокая удельная площадь поверхности и пористость, а также высокие механические свойства делают его идеальным кандидатом для создания композитных структур на его основе [1]. Сегодня ведутся исследования по изготовлению композита с различными металлическими наночастицами, например, такие металлы, как Ni, Au и Pt, используются при производстве графена в качестве катализаторов и, таким образом, могут быть предшественниками новых композитных углеродных структур. В работе [2] было показано, что добавление даже небольшого количества графена в металлическую матрицу позволяет значительно улучшить ее механические свойства.

Молекулярно-динамическое моделирование (МДМ) является одним из наиболее широко используемых численных инструментов в исследованиях физических и механических свойств наноматериалов, поскольку оно предоставляет информацию, недоступную экспериментально. Большим преимуществом МДМ является возможность проверить условия, которые невозможно воспроизвести в реальной экспериментальной среде. Более того,



расчеты МД можно использовать для одновременного определения влияния одной системной переменной. Например, образование композитов Ni/графен при спекании подробно проанализировано в [3], что позволяет понять структурные превращения в таких композитах.

Одним из ключевых моментов при моделировании является обеспечение того, чтобы применяемая схема деформации соответствовала основным понятиям механики сплошной среды. Поиск лучшего метода деформирования является целью настоящей работы, в которой представлена методология МДМ пластической деформации композита Ni/графен. Учитываются две схемы деформирования (поступательное и динамическое растяжение) и две скорости деформации.

Формирование композита никель/графен проходило в несколько этапов, показанных на рис. 1. Начальная структура (рис. 1, *a*) состояла из 64 чешуек графена случайным образом расположенных в ячейке моделирования. В каждую чешуйку графена были помещены наночастички Ni, содержащие 47 атомов. Подробное описание представлено в работах [4, 5].

После создания исходной конфигурации применяются три различных способа обработки, как показано на рис. 1, *b*, *в*, *г*. Во время первого маршрута образцы нагреваются до комнатной температуры (300 K) и выдерживаются в течение 20 пс (рис. 1, *b*). Затем образец охлаждают до нулевой температуры. После чего он подвергается двухэтапному квазистатическому сжатию, включающих (i) сжатие при 0 K в течение 27 пс для устранения крупных пор в структуре и (ii) высокотемпературному сжатию до состояния композита. Структура после каждого этапа деформирования показана на рис. 1, *в* и *г* соответственно. Скорость сжатия в процессе нагружения составляет

$5 \times 10^{-3} \text{ пс}^{-1}$ . Нагрузка прикладывается по всем трем направлениям одновременно (т. е. образец подвергался гидростатическому сжатию). После высокотемпературного сжатия структура подвергалась релаксации для минимизации внутренних упругих напряжений, возникающих при приготвлении композита Ni/графен.

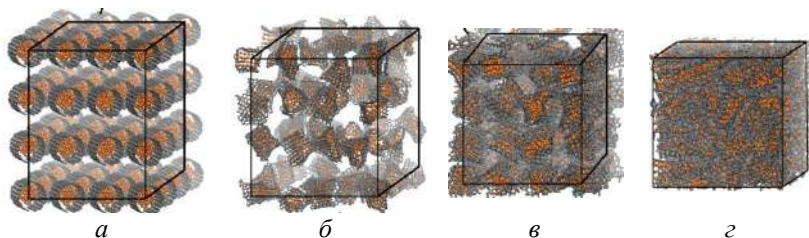


Рис. 1. Схема получения композита никель/графен: (а) исходная структура; (б) после выдержки при 300 К; (в) после предварительного сжатия при 0 К; (з) после высокотемпературного сжатия при 1000 К

Оценка механических свойства композита Ni/графен проводилась при двух видах растягивающей нагрузки: динамическое и поступательное одноосное растяжение. При динамическом нагружении деформация монотонно возрастает со временем, а границы ячейки моделирования смещаются непрерывно. При поступательном нагружении за каждым шагом растяжения следует этап релаксации, во время которого фиксируются границы ячейки моделирования (для релаксации напряжений без растягивающей нагрузки). Одноосное растяжение во всех случаях проводилось в направлении  $x$  с контролируемой деформацией. Для сравнения для всех симуляций применялись два значения инженерной скорости деформирования -  $5 \times 10^{-3} \text{ пс}^{-1}$  и  $5 \times 10^{-4} \text{ пс}^{-1}$ . Отметим, что при поступательном растяжении уменьшение скорости деформации в  $n$  раз приводит к та-

кому же увеличению времени деформации композита. Например, время поступательной деформации составляет 12 и 120 пс при скоростях деформации  $5 \times 10^{-3} \text{ пс}^{-1}$  и  $5 \times 10^{-4} \text{ пс}^{-1}$  соответственно. Однако время стадии «релаксации» конструкции для всех двух скоростях деформации не изменилось и равна 2 пс. Температура системы для всех симуляций поддерживается равной 0 К.

Модель была разработана на основе эмпирического межатомного потенциала AIREBO разработанного для углеродных и углерод-водородных систем, а расчеты выполнены с помощью программного пакета LAMMPS. Функции, описывающие взаимодействие между атомами Ni и C, относятся к потенциалу Морзе с параметрами  $De = 0,433 \text{ эВ}$ ,  $Re = 2,316 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,244 \text{ 1/\AA}$ , рассчитанные из *ab initio* моделирования для системы Ni-C [6]. Взаимодействия между атомами Ni также аппроксимируются потенциалами Морзе с параметрами  $De = 0,4205 \text{ эВ}$ ,  $Re = 2,78 \text{ \AA}$  и  $b = 1,4199 \text{ 1/\AA}$ , полученными в работе [7].

МД моделирование проводится с использованием изотермическо-изобарического ансамбля (NPT) через термостат Нозе-Гувера. Уравнения движения решались с помощью алгоритма скорости-Верле с шагом по времени 1,0 фс. Периодические граничные условия применяются по всем трем направлениям. При одноосном растяжении объемом моделируемой ячейки остается постоянным, т. е. по мере увеличения длины композита в одном направлении его размер соответственно и анизотропно уменьшается в двух других направлениях для сохранения общего объема системы.

В работе получено, что при скорости деформации  $5 \times 10^{-3} \text{ пс}^{-1}$  (рис. 2) прочность на растяжение композита Ni/графен при динамической нагрузке выше, чем при поступательной нагрузке. Можно предположить, что при-

чиной является распределение напряжений в композите на стадии «релаксации», что приводит к некоторому снижению критического растягивающего напряжения.

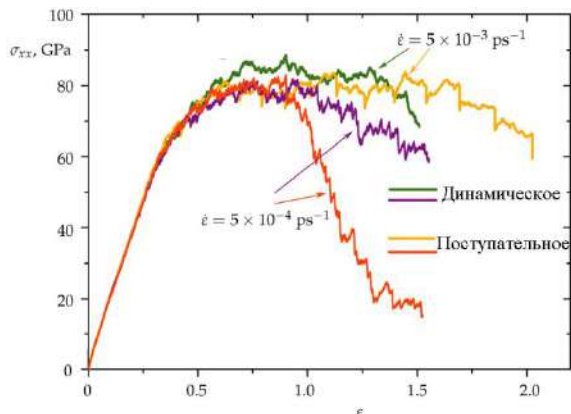


Рис. 2. Кривые напряжения–деформации при одноосном динамическом (зеленая и фиолетовая кривые) и поступательном (оранжевая и красная кривые) растяжениях композита никель/графен при двух скоростях деформации  $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

При скорости деформации  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  различия в прочности на растяжение не наблюдается, однако образование длинных углеродных цепочек происходит быстрее при поступательном одноосном растяжении, поэтому композит быстрее разрушается. Хотя эти два способа приложения деформации приводят к сходному сценарию, значения предела прочности ковалентных систем при динамическом нагружении могут быть завышены. При динамической нагрузке ковалентные сетки из-за недостаточной релаксации структуры проявляют хрупкое разрушение вместо пластического.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 20-72-10112).

## Литература

1. Jang H. D. [et all.]. Three-dimensional crumpled graphene-based platinum–gold alloy nanoparticle composites as superior electrocatalysts for direct methanol fuel cells // *Carbon*. – 2015. – Vol. 93 – P. 869–877.
2. Güler Ö. Başcı N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020 – Vol. 9 – P. 6808–6833.
3. Yang, [et all.]. Construction of graphene network in Ni matrix composites: A molecular dynamics study of densification process // *Carbon*. – 2022 – Vol. 191 – P. 55–66.
4. Krylova K. A. [et all.]. Effect of Nanoparticle Size on the Mechanical Strength of Ni–Graphene Composites // *Materials*. – 2021 – Vol. 14 – P. 3087.
5. Safina L. R. [et all.]. Ni–Graphene Composite Obtained by Pressure–Temperature Treatment: Atomistic Simulations // *Phys. Status Solidi (RRL)–Rapid Res. Lett.* 2021. – Vol. 15 – P. 2100429.
6. Katin K. P. [et all.]. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending. *Micro Nano Lett.* – 2018 – Vol. 13 – P. 160–164.
7. Girifalco L. A. [et all.]. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals // *Phys. Rev.* – 1959 – Vol. 114 – P. 687–690.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

**Н. В. Леонович, Д. А. Котов,  
П. Д. Товт, Е. К. Железнова**

НИЧ БГУИР Центр 4.9, г. Минск, Беларусь

Алмазоподобные углеродные (DLC) пленки представляют собой разновидность аморфной углеродной пленки, в которой как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи, обусловленные  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридными орбиталями алмаза и графита соответственно, являются углеродными скелетами [1–4]. Эти пленки отличаются высокой твердостью, износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой изоляцией и химической стабильностью, высокими газонепроницаемыми свойствами и противогорючими свойствами, биосовместимостью и проницаемостью для инфракрасного излучения. Поэтому они имеют широкий спектр применения в высокотехнологичных изделиях бытового и специального назначения [5–7]. Для каждого применения требования к физико-химическим свойствам покрытия часто изменяются, что обуславливается как режимами, так и видом метода осаждения.

Метод HDPCVD (high-density plasma chemical vacuum deposition – химическое осаждение из парогазовой фазы) с применением индуктивно связанной плазмы по сравнению с химическими методами осаждения даёт хорошую

адгезию пленок к нижележащим слоям и широкий спектр химических реакций и источников для реакций с благоприятными термодинамикой и кинетикой [1]. Низкая энергия частиц в индукционном разряде и возможность гибкого управления параметрами индуктивно-связанной плазмы обеспечивает вариативность получения различных метастабильных состояний вещества с уникальными механическими и физическими свойствами посредством изменения соотношения  $sp^3/sp^2$  фазы углерода в осаждаемом покрытии [1].

Для реализации HDPCVD метода с применением индуктивно-связанной плазмы нами был разработан реактор цилиндрической формы с подачей рабочего вещества в зоне плазмообразования и откачкой снизу. Схематическое изображение реактора представлено на рис. 1.

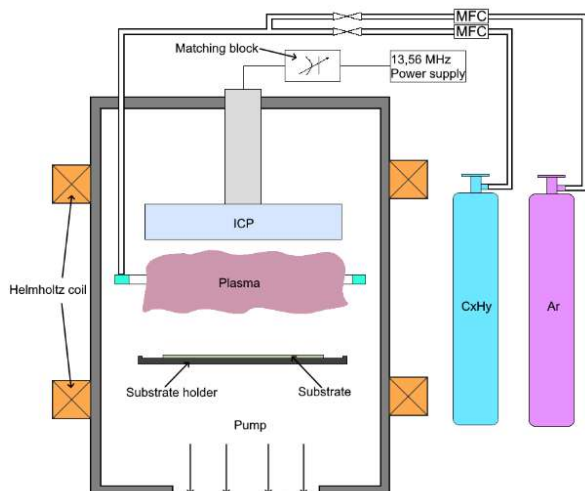


Рис. 1. Схема реактора осаждения алмазоподобных углеродных покрытий

Такая конфигурация обеспечивает ламинарный поток пленкообразующего вещества на поверхность подложкодержателя. Реактор оснащен соосно расположенным источником индуктивно-связанной плазмы работающим на частоте 13,56 МГц, ВЧ блоком питания, блоком согласования, кольцевым газораспределителем лабиринтного типа, турбомолекулярным насосом Edwards STP-iXR 1606, охлаждаемым подложкодержателем с возможностью подачи смещения и магнитной системой в виде катушки Гельмгольца.

Для оценки структуры полученного алмазоподобного углеродного покрытия делался Рамановский спектр образца с помощью прибора Confotec NR500, реализующий метод спектроскопии комбинационного рассеяния. Этот метод наиболее чувствителен к высоко симметричным ковалентным связям с маленьким или отсутствующим дипольным моментом. Углерод-углеродные связи полностью соответствуют этому критерию.

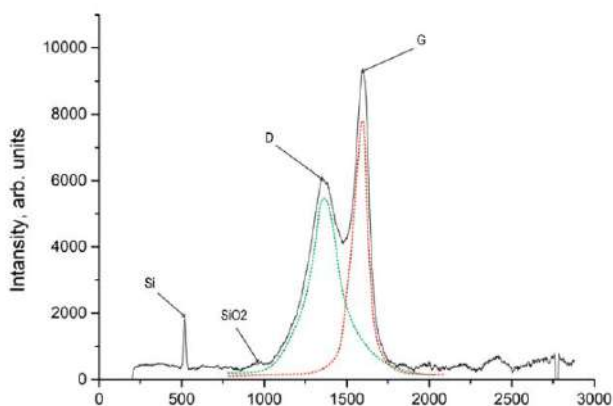


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния с разложением на гауссовы составляющие



Полученный спектр комбинационного рассеяния с разложением на гауссовы составляющие показан на рис. 2.

Положение пика  $D - 1350 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует микрокристаллическому графиту, то есть колебаниям атомов углерода, связанных  $\text{sp}^2$ -связями в кольцах.  $G$ -пик соответствует колебаниям атомов связанных также  $\text{sp}^2$ -связями, но уже не в микрокристаллах графита, а в цепочках и бензольных кольцах и его положение на спектре  $- 1582 \text{ см}^{-1}$ . Пик, расположенный на  $520 \text{ см}^{-1}$  соответствует кремнию, который является подложкой, а небольшой пик, расположенный на  $980 \text{ см}^{-1}$  говорит о наличии оксида кремния на поверхности подложки. Наличие пиков кремния и его оксида говорит о прозрачности или полупрозрачности пленки в видимом диапазоне.

Анализируя результаты рамановской спектроскопии видно, что пики  $G$  и  $D$  накладываются друг на друга, то есть суммируются, что приводит к увеличению их интенсивности на спектре. Поэтому, с целью повышения точности оценки результатов рамановский спектр был разложен на гауссовы составляющие, и в результате интенсивность  $G$  и  $D$  пиков составляет 5531 и 7961 соответственно. Соотношение пиков  $G$  и  $D$  в спектре комбинационного рассеяния алмазоподобного углеродного пленок косвенно говорит о количественном содержании  $\text{sp}^3$  фазы в структуре.

Связь между видимыми рамановскими параметрами и содержанием  $\text{sp}^3$  для алмазоподобных углеродных покрытий можно определить через соотношение интенсивности пиков  $I(D) / I(G)$ . Используя сборник данных Tamog & Vassel [8], при соотношении  $I(D) / I(G) = 0,69$  можно утверждать, что количественное содержание  $\text{sp}^3$  гибридизации полученных покрытий составляет в диапазоне 45–50%.

Помимо рамановской спектроскопии для анализа характеристик полученных образцов проводился замер коэффициента трения с помощью атомно-силового микроскопа. Среднее значение коэффициента трения образцов составило в диапазоне 0,02–0,05, что, исходя из работ [8, 9], полностью соответствует свойствам алмазоподобных углеродных покрытий. В таких покрытиях гидрогенизированного углерода а-С:Н оборванных связей очень мало или их почти не существует из-за атомов водорода, находящихся в структуре пленки [10]. Перестройка поверхности таких алмазоподобных покрытий либо минимальна, либо вообще не происходит. Кроме того, как было установлено, поверхностная энергия а-С:Н покрытий ниже, чем у негидрогенизированных [4, 10], поэтому данные покрытия имеют низкий коэффициент трения. Учитывая данные, полученные рамановской спектроскопией и атомно-силовым микроскопом, можно утверждать о наличии в структуре полученных пленок фазы та-С:Н составляющей до 50% [8].

## Литература

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Mater. Sci. Eng. – 2002. – R 37. – P. 129–281.
2. Ferrari A. C., Robertson J. // Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys. Rev. 2000; B61:14095–4107. doi: 10.1103 / PhysRev B.61.14095.
3. McKenzie D. R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // Rep. Prog. Phys. – 1996. – No. 59. – P. 1611–1664.
4. Erdemir A., Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects // J. Phys. D Appl. Phys. 2006;39:R311.

5. Gupta B. K., Bhushan B. Micromechanical properties of amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques. *Thin Solid Film.* – 1995. – Vol. 270. – P. 391–398.
6. Neuville S. New application perspective for tetrahedral amorphous carbon coatings // *Sci. Connect.* – 2014. – Vol. 8. – P. 1–27.
7. Donnet C., Fontaine J., Le Mogne T., Belin M., Heau C., Terrat J. P., Vaux F., Pont G. Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120–121. – P. 548–554.
8. Robertson J., O'Reilly E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – No. 6. – P. 2946–2957.
9. Tay B. K., Shi X., Liu E. J., Tan H. S., Cheah L. K. Effects of substrate temperature on the properties of tetrahedral amorphous carbon films // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 346. – No.1–2. – P. 155–161.
10. Grill A. Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 94–95. – 507 p.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПРОСТЫХ И БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПРОВОДОВ В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. Лозовенко<sup>1</sup>, В. С. Федосенко<sup>1</sup>, М. Иджи<sup>1</sup>,  
Г. Г. Горох<sup>1</sup>, И. А. Таратын<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, mnt@bntu.by

*Разработаны и исследованы методики формирования массивов нанопроводов Bi, Sb и InSb в матрицах модифицированного анодного оксида алюминия с большим аспектным отношением (>100) с воспроизводимой микроструктурой и заданным составом.*

Полупроводниковые нанопровода находят широкое применение в перспективных функциональных устройствах благодаря присущим им уникальным электрофизическим свойствам [1]. Единичные нанопровода могут использоваться как отдельные элементы в квантовых генераторах, а массивы нанопроводов могут найти применение в термо-электрических преобразователях и фотовольтаических устройствах [2, 3]. Существует два основных подхода в методиках формирования нанопроводов: один основан на использовании литографических методов [4], а второй на применении нанопористых масок [5]. Формирование нанопроводов в темплейтах путем их электрохимического заполнения отличается относительной простотой опера-

ций, высокой скоростью осаждения и воспроизводимостью, не требует дорогостоящего оборудования. В качестве темплейтов для осаждения наиболее часто используются диэлектрические матрицы анодного оксида алюминия (АОА) [6].

В настоящей работе представлены методики формирования массивов нанопроводов из Bi, Sb и InSb методом электрохимического осаждения в модифицированные матрицы АОА. Приведены исследования их микроструктуры и состава. Нанопровода висмута и сурьмы весьма перспективны для микротермоэлектрических устройств [7], а нанопровода из антимонида индия благодаря своим электронным свойствам незаменимы в оптоэлектронных приборах [6].

*Массивы нанопроводов висмута.* Для создания темплейтов для осаждения в них полупроводников использовали матрицы АОА со сквозными порами, металлизированные с одной стороны 1 мкм слоем Cu. Матрицы АОА толщиной 40 мкм получали двухстадийным анодированием алюминиевой фольги в 0,4 М растворе щавелевой кислоты при 40 В. Детально методика приготовления темплейтов описана в [6].

Электрохимическое осаждение Bi в поры АОА осуществляли из водного раствора 0.13 М BiCl<sub>3</sub>, 1.2 М NaCl и 1 М HCl в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j = 19.2 \text{ мА/см}^2$  при 20 °С в течение 40 мин. Площадь осаждения рассчитывалась исходя из площади оснований пор и составляла 30% от общей поверхности образца.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки сечений образцов, результаты исследований элементного состава и распределения элементов по глубине образцов.

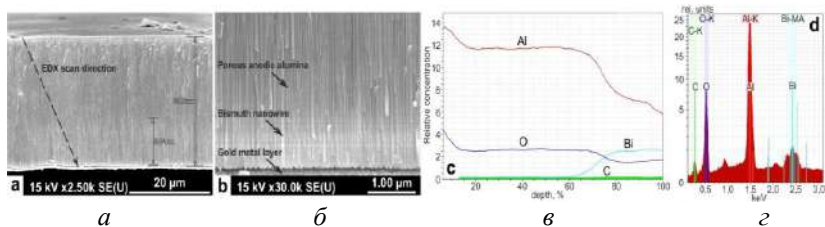


Рис. 1. СЭМ изображения сечения матриц АОА с Вi нанопроводами (а, б); профиль распределения элементов по глубине образца (в); EDX спектр, иллюстрирующий присутствие элементов в составе нанопроводов (г)

Исследования морфологии сформированных структур показали, что длина нанопроводов Вi не превысила 9,84 мкм. Скорость роста составила 0,246 мкм/мин. Диаметры нанопроводов соответствуют 60 нм. Аспектное отношение составило 164.

Анализ спектров электронно-зондового рентгено-спектрального микроанализа нанопроводов Вi показал, что в спектре присутствуют линии, соответствующие: алюминию с максимумом 1,62 кэВ; кислороду с максимумом 0,51 кэВ; висмуту в различных формах (1,87, 2,52, 2,57 и 2,74 кэВ) с максимальной полосой 2,42 кэВ.

*Массивы нанопроводов сурьмы.* Электрохимическое осаждение Sb проводили из раствора, содержащего 0.16 М  $\text{SbCl}_3$ , 0.55 М  $\text{HCl}$  и 2 мг EDTA, при постоянной плотности тока 10,7  $\text{mA/cm}^2$  в течение 40 мин при температуре 20 °С.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические сечения образцов с нанопроводами из Sb, элементный состав и распределение элементов по глубине образцов.

Длина нанопроводов Sb в матрицах АОА составляет 8,04 мкм. Скорость роста определена как 0,201 мкм/мин.

Диаметры нанопроводов равны 112 нм. Аспектное отношение составило 72.

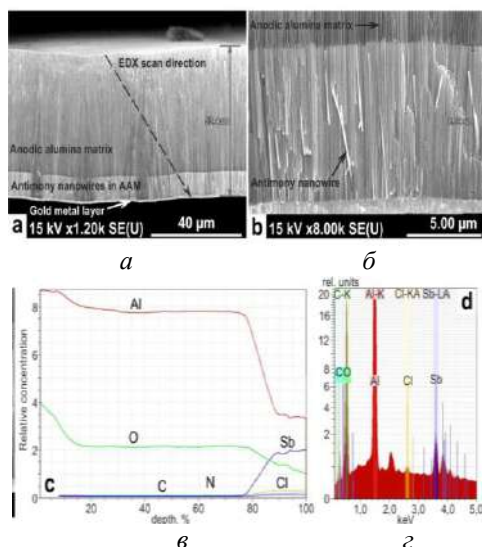


Рис. 2. СЭМ изображения сечения матриц АОА с нанопроводами Sb (а, б); профиль распределения элементов по глубине образца (в); EDX спектр, иллюстрирующий присутствие элементов в составе нанопроводов (г)

*Массивы нанопроводов антимонида индия.* Нанопровода InSb осаждали в матрицы АОА из водного раствора 0.1 М  $\text{SbCl}_3$ , 0.15 М  $\text{InCl}_3$ , 0.36 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , и 0.17 М  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , рН составляла 1.45. Процесс проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 1.84 В при температуре 20 °С в течение 60 мин. В результате в порах АОА образовались регулярные нанопровода. На рис. 3 показаны сечение матрицы АОА и массив свободно-стоящих нанопроводов InSb после селективного растворения матрицы, а также спектры рентгеноспектрального и рентгенодифракционного анализа.

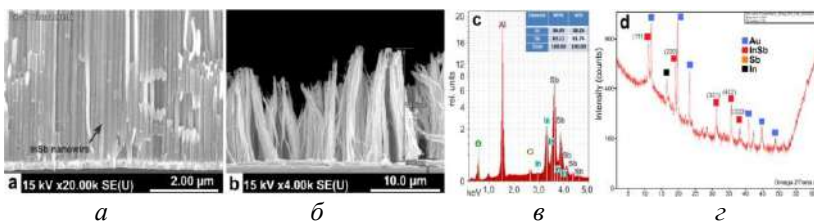


Рис. 3. СЭМ изображения сечения матрицы АОА с осажденными нанопроводами InSb (а); массив нанопроводов InSb (б); EDX спектр с таблицей соотношения элементов в проводах (в); рентгенодифракционный спектр (г)

Длина нанопроводов InSb составила 14,6 мкм, а скорость их роста – 0,243 мкм/мин. Диаметры проводов около 55 нм. Аспектное соотношение длины к диаметрам нанопроводов InSb составило 265.

В спектре рентгеноспектрального микроанализа (рис. 3, в) присутствуют линии, соответствующие алюминию в структуре АОА с максимумом 1,62 кэВ и кислороду с максимумом 0,51 кэВ. Электрохимически осажденные нанопровода в порах представлены несколькими линиями, соответствующими индию (2,87; 3,52; 3,72; 3,22 кэВ – максимальная полоса) и сурьме (3,20; 3,82; 4,60; 3,59 кэВ – максимальная полоса) в различных формах. Массовые и атомные соотношения индия и сурьмы (In : Sb) в составе нанопроволок составляли 36,89 : 63,11 мас.% и 38,26 : 61,74 ат.% соответственно. Согласно спектрам рентгенодифракционного анализа нанопроводов (рис. 3, г), InSb имеет поликристаллическую структуру с несколькими рефлексами от кристаллографических плоскостей: (111) –  $2\theta = 11,27^\circ$ , (220) –  $2\theta = 20,76^\circ$ , (331) –  $2\theta = 35,21^\circ$ , (422) –  $2\theta = 40,43^\circ$ , (333) –  $2\theta = 43,38^\circ$ . В образце наблюдалась фаза металлического индия, определяемая по дифракционному пику при  $2\theta = 17,68^\circ$ .



Таким образом, проведенные исследования показали эффективность темплейтного метода для формирования массивов простых и бинарных полупроводников с большим аспектным соотношением в модифицированных матрицах АОА. В каждом конкретном случае при осаждении Bi, Sb или InSb для получения оптимального результата необходимо произвести выбор соответствующего состава электролита с определённой концентрацией и кислотностью раствора. Решающую роль для равномерного осаждения полупроводниковых наноструктур играют электрические режимы (плотность тока и напряжение) и температура раствора. Разработанные методики найдут применение в технологических процессах создания приборных устройств на основе полупроводниковых нанопроводов, таких как сенсоры и квантовые генераторы, фотовольтаические и термоэлектрические устройства.

## Литература

1. Mao J. Size effect in thermoelectric materials / J. Mao, Z. Liu, Z. Ren // *J. Quantum Materials*. – 2016. – Т. 1. – №. 1. – С. 1–9.
2. Dahiya A. S. High-performance printed electronics based on inorganic semiconducting nano to chip scale structures / A. S. Dahiya, D. Shakhthive, Y. Kumaresan, A. Zumeit, A. Christou, R. Dahiya // *Nano Convergence*. – 2020. – Т. 7. – №. 1. – С. 1–25.
3. Обухов И. А. Нанопровод как активный элемент генератора СВЧ излучения / И. А. Обухов, Е. А. Смирнова // *Нано-и микросистемная техника*. – 2016. – Т. 18. – №. 8. – С. 509–517.
4. Choi Y. K. Fabrication of sub-10-nm silicon nanowire arrays by size reduction lithography / Y. Choi,

J. Zhu, J. Grunes, J. Bokor, G. A. Somorjai // J. of Phys. Chem. B. – 2003. – Т. 107. – №. 15. – С. 3340–3343.

5. Schmid H. Template-assisted selective epitaxy of III–V nanoscale devices for co-planar heterogeneous integration with Si / H. Schmid, M. Borg, K. Moselund, L. Gignac, C. M. Breslin, J. Bruley D. Cutaia, H. Riel // Appl. Phys. Letters. – 2015. – Т. 106. – № 23. – С. 233101.

6. Горох Г. Г. Массивы нанопроводов из антимонида индия для перспективных термоэлектрических устройств / Г. Г. Горох, И. А. Обухов, А. А. Лозовенко // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2015. – № 1. – С. 3–12.

7. Gorokh G. G., Lozovenko A. A., Bulat L. P. Thermoelectric battery based on bundles of Bi and Sb nanowires in anodic alumina matrices / G. G. Gorokh, A. A. Lozovenko, L. P. Bulat // Semiconductors. – 2017. – Т. 51. – №. 7. – С. 850–853.

## **POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTAL FILMS DOPED WITH NANOPARTICLES: OPTICAL MODEL**

**V. A. Loiko<sup>1</sup>, A. V. Konkolovich<sup>1</sup>, A. A. Miskevich<sup>1</sup>,  
D. E. Nestsiarovich<sup>1</sup>, D. Manaila-Maximean<sup>2</sup>, O. Danila<sup>2</sup>,  
V. Cîrcu<sup>3</sup>, A. Bărar<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of  
Belarus, Minsk, loiko@ifanbel.bas-net.by

<sup>2</sup>University Politehnica of Bucharest, Department of Physics,  
Bucharest, Romania

<sup>3</sup>University of Bucharest, Department of Inorganic Chemistry,  
Bucharest, Romania

**Abstract.** An optical model has been developed for analyzing the coherent transmittance and absorptance of a polymer dispersed liquid crystal films. The results for droplets with normal interface anchoring, when a control field is applied along the normal to the film, are presented. The influence of nanotubes concentrating on the absorption of the film is estimated. Experimental verification of the model is performed.

**Introduction.** The polymer-dispersed liquid crystal (PDLC) films [1] consist of a polymer matrix containing liquid crystal (LC) droplets, in which the orientation of the LC molecules can be changed under the electric or magnetic fields. This allows one to control the optical response of the films. Electrically or magnetically controlled optical response of PDLC films is based on light scattering. It does not require the use of additional polaroids in comparison with the ordinary LC layers.

In recent years, there is an increasing interest in studying the dielectric and optical properties of composite materials based on bulk LC and PDLC films doped with carbon nanotubes (CNTs) [2-5]. This is due to additional opportunities provided by nanotubes (NTs) to form and control electro-optical response.

Currently, studies of the electro-optical response of composite PDLC-CNTs films are mainly experimental [4, 5]. As far as we know, there are no theoretical optical models that allow one to describe electro-optical response of the PDLC-CNTs films as function of the component parameters.

In this paper, we suggest an electro-optical model for analyzing the coefficients of coherent (directional, regular) transmission (coherent transmittance) and absorption (absorptance) of a PDLC-CNTs film with a homogeneous normal interface anchoring. To determine the coherent transmittance of the film, the Foldy–Twersky approximation is used [6]. The optical characteristics of a single droplet of nematic LC are determined in the framework of the anomalous diffraction approximation [1] using the effective refractive indices of the droplet [6]. A method has been developed to determine the refractive index of the polymer matrix, the effective refractive index of the LC droplets, and the threshold field of the reorientation of the director structure of LC droplets upon doping the PDLC film with NTs.

**Basic relations.** Let us consider a PDLC film containing a polydisperse ensemble of spheroidal LC droplets with rotation symmetry relatively to small axis directed along the normal to the film. The anisometry parameter  $\varepsilon_a$ , defined as the ratio of the major axis of the droplet in the film plane to the minor axis along the normal to the film, is the same for all droplets. In the framework of the Foldy–Twersky

approximation, it is possible to write the following expressions for the coherent transmittance  $T_c$  and albedo  $\Lambda$  of a film:

$$T_c = \exp(-\gamma_{ext}l), \quad (1)$$

$$\Lambda = Q_{scat} / Q_{ext} = Q_{scat} / (Q_{scat} + Q_{abs}), \quad (2)$$

$$\gamma_{ext} = \frac{3c_d}{4a_{ef}} Q_{ext}, \quad (3)$$

where  $\gamma_{ext}$  is the extinction coefficient of the PDLC film;  $l$  is the film thickness;  $Q_{scat}$ ,  $Q_{ext}$  and  $Q_{abs}$  are the scattering, extinction and absorption efficiency factors for single droplet;  $c_d$  is the volume filling factor of the film with LC droplets (ratio of the volume of all droplets to the volume of film where they are distributed volume concentration of LC droplets);  $a_{ef}$  is the effective length of the minor droplet semiaxis  $a$  along the normal to the film.

Using the anomalous diffraction, and an effective medium approximations and based on the results of [6], we obtained:

$$Q_{ext} = 4 \operatorname{Re} K_h(v_{ext}), \quad (4)$$

$$v_{ext} = i2ka_{ef}(m-1), \quad (5)$$

$$Q_{abs} = 2K_h(v_{abs}), \quad (6)$$

$$v_{abs} = 2 \operatorname{Re} v_{ext}, \quad (7)$$

$$k = 2\pi / (\lambda m_{p+CNTs}), \quad (8)$$

$$m = m_{d+CNTs} / m_{p+CNTs}, \quad (9)$$

where  $K_h$  is the Hulst function [1],

$$K(v) = \frac{1}{2} - \frac{\exp(-v)}{v} + \frac{\exp(-v) - 1}{v^2}, \quad (10)$$

$m$  is the complex refractive index of LC droplet in relative to the refractive index of polymer matrix;  $\lambda$  is the wavelength of the incident light in vacuum;  $m_{d+CNTs}$  and  $m_{p+CNTs}$  are the

effective refractive indices of the LC droplet and polymer matrix doped with nanotubes. They are determined as follows:

$$m_{d+CNTs} = \sqrt{\varepsilon_{d+CNTs}}, \quad (11)$$

$$\varepsilon_{d+CNTs} = \varepsilon_{m+CNTs} - \frac{1}{3} \Delta\varepsilon_{LC+CNTs} S S_{d+CNTs}(E), \quad (12)$$

$$\varepsilon_{m+CNTs} = \frac{2\varepsilon_{LC+CNT,\perp} + \varepsilon_{LC+CNT,\parallel}}{3}, \quad (13)$$

$$\Delta\varepsilon_{LC+CNTs} = \varepsilon_{LC+CNT,\parallel} - \varepsilon_{LC+CNT,\perp}, \quad (14)$$

$$m_{p+CNTs} = \sqrt{\varepsilon_{p+CNTs}}. \quad (15)$$

In Eqs. (11)-(15),  $\varepsilon_{d+CNTs}$  and  $\varepsilon_{p+CNTs}$  are the complex effective permittivities droplet and polymer with CNTs;  $\varepsilon_{m+CNTs}$  and  $\Delta\varepsilon_{LC+CNTs}$  are the average value permittivity and dielectric anisotropy of liquid crystal;  $\varepsilon_{LC+CNTs,\parallel}$  and  $\varepsilon_{LC+CNTs,\perp}$  are permittivities to parallel and orthogonal to director of LC;  $S$  is the molecular order parameter of LC [1];  $S_{d+CNTs}(E)$  is the order parameter of LC droplets with nanotubes, depending on the control electric field  $E$ .

**Results.** To compare the results obtained in the framework of the developed model with the measurement data, we used the experimental dependences of the normalized transmittance  $T_c^{norm} = T_c / T_c^{max}$  ( $T_c^{max}$  is maximum transmittance) on the control field  $E$ . The measurements were carried out for PDLC films based on E7 LC and PMMA polymer without NTs and upon doping with NTs. The samples were illuminated along the normal to the film surface by a He-Ne laser at the wavelength  $\lambda=0.6328 \mu\text{m}$ . In the absence of NTs, ordinary  $n_{\perp}$  and extraordinary  $n_{\parallel}$  refractive indices of the LC are equal to:  $n_{\perp}=1.52$ , and  $n_{\parallel}=1.745$ , the refractive index of the polymer  $n_p=1.503$ . The filling factor of the PDLC film  $c_d=0.435$ .

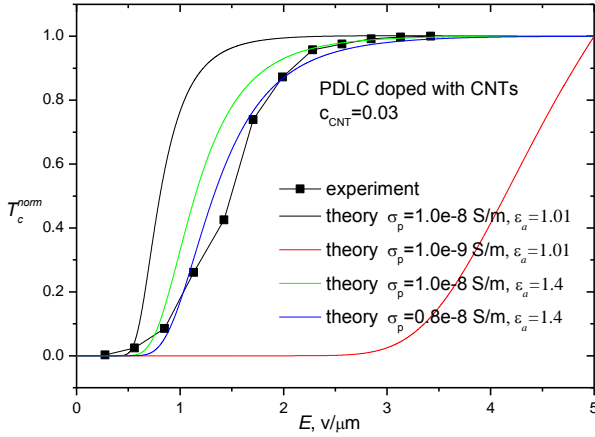


Fig. 1. Theoretical and experimental dependences of the normalized transmittance  $T_c^{norm}(E)$  for PDLC-CNTs film at difference values of the electrical conductivities  $\sigma_p$  of the polymer matrix

Films thickness  $l=50 \mu\text{m}$ . The average radius of droplets in the plane of the samples is  $\langle a \rangle = 1.07 \mu\text{m}$ ; effective droplet size  $a_{ef} = 2.34 \mu\text{m}$ . The experimental and theoretical dependences of  $T_c^{norm}(E)$  are presented in Figure 1. The following parameters were used in the calculation: the volume filling factor of the film with nanotubes  $c_{CNT} = 0.03$  ( $c_{CNT}^d = 0.011$ ,  $c_{CNT}^p = 0.019$ ); the electrical conductivities of LC  $\sigma_{||} = 5.7 \times 10^{-8} \text{ S/m}$  and  $\sigma_{\perp} = 2.6 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ . The calculations were carried out for different values of the electrical conductivities  $\sigma_p$  of the polymer matrix with and without nanotubes. One can see a good agreement of the theoretical and experimental results at variation of the model parameters in both cases.

**Conclusions.** A model for describing the electro-optical response of PDLC-CNT films is developed. The model is validated by comparison with experiment. It can be extended to PDLC-CNT films with polarization-dependent tangential

interface anchoring and the PDLC films doped with other nanoparticles: gold, ferroelectric, silica, etc.

The research was carried out within the framework of BRFFI and the Romanian Academy of Sciences project.

## References

1. Drzaic P. S. *Liquid Crystal Dispersions* (World Scientific, 1995).
2. Rahman M., Lee W. Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5: 063001 (2009).
3. Yadav S. P., Singh S. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview, *Progress in Mater. Sci.* 80:38 (2016).
4. Shriyan S. K., Fontecchio A. K. Improved Electro-Optic Response of Polymer Dispersed Liquid Crystals Doped with Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 525:158 (2010).
5. Wu Y., Cao H., Duan M. [et al.]. Effects of a chemically modified multiwall carbon nanotubes on electro-optical properties of PDLC films, *Liquid Crystals* 45:1023 (2017).
6. Loiko V. A., Konkolovich A. V., Miskevich A. A., Manaila-Maximean D., Danila O., Cîrcu V., Barar A. Optical model to describe coherent transmittance of polymer dispersed liquid crystal film doped with carbon nanotubes, *JQSRT*, 245 (2020) 106892.



## **СТРОЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Н. А. Магдалинова, М. В. Ключев**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»,  
г. Иваново, Россия  
mn2408@mail.ru, klyuev@inbox.ru

Создание и применение гетерогенных катализаторов на основе углеродных наноматериалов (УНМ): фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ), наноалмазов (НА) и графеноподобных материалов, одно из активно развивающихся направлений. В работе [1] нами было показано, что платина- и палладийсодержащие УНМ существенно превосходят по активности, селективности и стабильности коммерческие катализаторы на основе активированного угля в реакциях гидрогенизации органических соединений в мягких условиях.

Высокие каталитические характеристики исследованных материалов находят объяснение из результатов их анализа рядом физических методов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА). Как правило, кластеры металла, закрепленного на УНМ, имеют очень маленькие размеры. Так, в платинасодержащих катализаторах на основе УНВ диаметром 20–40 нм (рис. 1), полученных методом пиролиза газовой

смеси  $C_2H_4:H_2:Ar=1.5:3:1$  (УНВ(0)) и в присутствии паров  $H_2O$  (УНВ(W)),  $C_2H_5OH$  (УНВ(E)),  $NH_4OH$  (УНВ(N)) и  $HCl$  (УНВ(Cl)) (табл. 1), размеры кристаллитов Pt составили 5–7 нм (табл. 2).

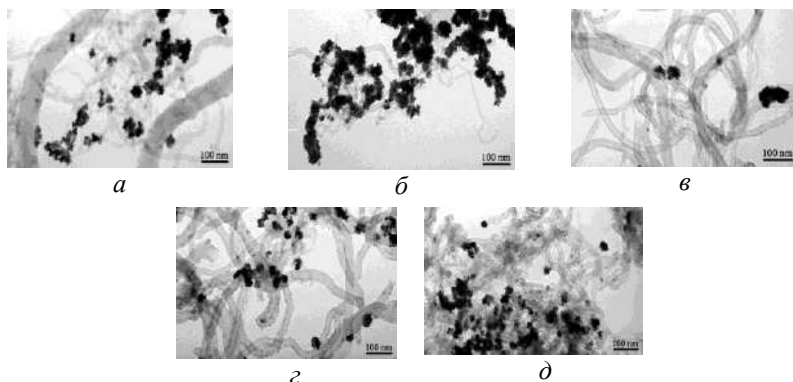


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образцов Pt/УНВ [2]:  
*a* – 19 мас.% Pt/УНВ(0), *б* – 16 мас.% Pt/УНВ(W),  
*в* – 21 мас.% Pt/УНВ(E), *г* – 23 мас.% Pt/УНВ(N),  
*д* – 17 мас.% Pt/УНВ(Cl)

Однако согласно данным электронной микроскопии размеры частиц Pt находятся в интервале от 2–3 нм до крупных агломератов размером 20–30 нм. Из табл. 2 видно, что модифицирование носителя также оказывает влияние, как на закрепление металла, так и на его каталитическую активность. В целом исследуемые образцы оказались каталитически активнее промышленного Pt/C (E-ТЕК).

Структура и состав носителя также влияет на каталитическую активность. На рис. 2 показаны структуры наноалмазов и активированного угля марки РНО М200, полученные методом СЭМ. Структура наноалмазов представляет собой фрактальную систему с различным разме-

ром отдельных зерен (рис. 2, а), в свою очередь структура активированного угля (рис. 2, б) состоит из отдельных чешуек графита различных форм и размеров.

Таблица 1

Элементный анализ УНВ

Образец	С, вес. %	Н, вес. %	Н, вес. %	О, вес. %
УНВ(0)	81.96	0.527	0.240	0.621
УНВ(W)	80.88	0.536	0.170	1.025
УНВ(E)	75.91	0.000	0.000	0.698
УНВ(N)	68.61	0.438	1.940	0.773
УНВ(Cl)	78.22	0.413	0.150	1.028

Таблица 2

Катализаторы Pt/УНВ в реакции гидрирования нитробензола

№ п/п	Катализатор	Содержание металла, масс. %	$D^*$ , нм	$W \cdot 10^4$ , моль/(л·с)	ТОF, мин <sup>-1</sup>
1	Pt/УНВ(0)	19	5–7	7.7	23.7
2	Pt/УНВ(W)	16	5–7	5.6	17.3
3	Pt/УНВ(E)	21	5–7	7.3	22.5
4	Pt/УНВ(N)	23	5–7	6.3	19.6
5	Pt/УНВ(Cl)	17	5–7	8.8	27.2
6	Pt/C (E-ТЕК)	20	2.5	3.8	11.2

Примечание. \*  $D$  – средний размер частиц металла, рассчитанный по уравнению Селякова–Шеррера для линии Pt(220) из дифрактограмм РФА. Условия реакции гидрирования: 1 ммоль нитробензола, 10 мл этанола, 20 мг катализатора, 10 мг NaBH<sub>4</sub>,  $T = 45$  °C,  $P_{H_2} = 1$  атм.

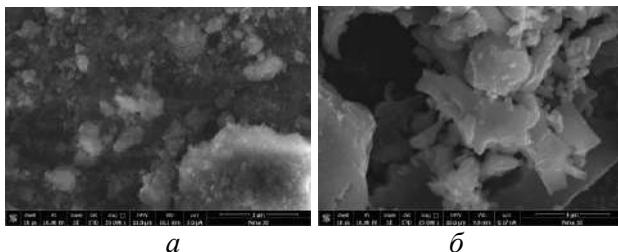


Рис. 2. Изображения СЭМ наноалмазов (а) и активированного угля марки РНО М200 (б)

Согласно данным ЭРС (табл. 3) оба носителя имеют углеродную структуру с наличием на поверхности кислородсодержащих групп различной природы. Соотношение С:О в обоих образцах примерно одинаковое 1:0.19. Элементный состав катализаторов на их основе по данным ЭРС и РФЭС представлен в табл. 3, который подтверждает закрепление палладия.

Таблица 3

Данные ЭРС и РФЭС наноалмазов, активированного угля и катализаторов на их основе

Наноалмазы (ЭРС)										
Элемент	C	O	Fe	Al	Si	K	Zr	Na	S	Mg
вес. %	83.86	15.77	0.26	0.05	0.07	-	-	-	-	-
Активированный уголь (РНО М200) (ЭРС)										
Элемент	C	O	Fe	Al	K	Zr	Na	S	Si	Mg
вес. %	83.57	15.68	-	-	0.42	0.11	0.09	0.07	0.04	0.02
1% Pd/HA (РФЭС)										
Элемент	C		O		N		Cl		Pd	
мас. %	89.12		8.18		1.70		0.40		0.60	
1% Pd/C (ЭРС)										
Элемент	C		O		S		Si		Pd	
мас. %	85.47		13.31		0.11		0.12		0.91	

При анализе РФЭ спектров (рис. 3) можно выделить два состояния, отвечающих металлическому  $\text{Pd}^0$  с энергией связи 335.0 эВ [3] и хлориду палладия  $\text{Pd}^{2+}$  с энергией связи 337.6 эВ [4], соотношение которых в образце до гидрирования Pd/HA-1 составило 36% и 64% соответственно. После гидрирования содержание  $\text{Pd}^0$  увеличивается до 54%, а содержание  $\text{Pd}^{2+}$  уменьшается до 46% (рис. 3, *a*, Pd/HA-2). Содержание палладия в катализаторе 1% Pd/HA до и после гидрирования практически не меняется в пределах ошибки метода. В случае 1% Pd/C содержание металла в катализаторе после проведения реакции уменьшается почти в 2 раза (рис. 3, *б*), при этом 7 – 9% металла находится в местах недоступных восстановителю, оставаясь не активным.

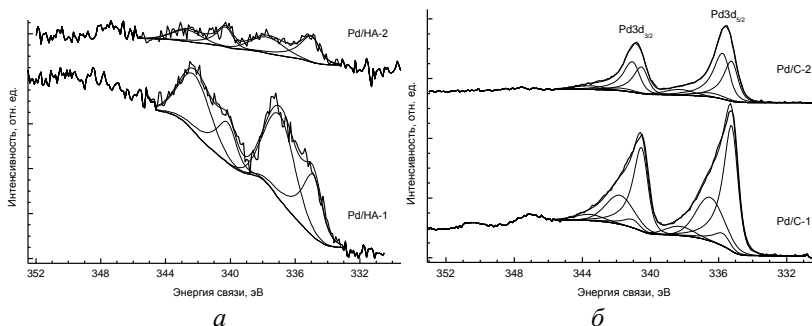


Рис. 3. Pd 3d-фотоэлектронные спектры: *a* – 1 мас.% Pd/HA до реакции (Pd/HA-1) и после гидрирования нитробензола (Pd/HA-2); *б* – 1 мас.% Pd/C до реакции (Pd/C-1) и после гидрирования нитробензола (Pd/C-2)

Повышению каталитической активности способствует функционализация носителей. Исследование палладий-содержащих катализаторов на основе оксида графита (ОГ), функционализированного этилендиамином (ЭДА), диэти-

лентриамином (ДЭТА) и триэтилететраамином (ТЭТА) показало (табл. 4), что содержание палладия в катализаторе соответствует расчетному значению и практически не меняется как до реакции гидрирования, так и после 1 и 5 циклов гидрогенизации циклогексена. По-видимому, палладий прочно связан с поверхностью носителя, что препятствует его смыванию в ходе реакции.

Таблица 4

Элементный анализ катализаторов на основе функционализированного оксида графита

Катализатор	Элементный состав, мас. %								
	Исходный			После 1 цикла гидрирования циклогексена			После 5 циклов гидрирования циклогексена		
	С	Н	Pd	С	Н	Pd	С	Н	Pd
Pd/ОГ(ЭДА)	68.1	2.7	5.4	68.5	3.1	5.3	69.0	2.9	5.3
Pd/ОГ(ДЭТА)	66.5	3.5	5.1	66.7	3.1	5.0	67.1	3.3	5.1
Pd/ОГ(ТЭТА)	64.5	4.0	4.4	63.9	3.9	4.5	64.0	3.7	4.9

Таким образом, нанометровый размер частиц металла, упорядоченная структура носителя и его функционализация обеспечивают высокую активность и стабильность катализаторов на основе углеродных наноматериалов.

## Литература

1. Klyuev M. V. Hydrogenation catalysts of organic compounds based on carbon nanomaterials / M. V. Klyuev, N. A. Magdalinova // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2019. – Vol. 10(4). – P. 293–302.

2. Герасимова Е. В. Электродокатализаторы на основе платины и углеродных наноструктур. Дис. канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 6.04.11 / Герасимова Екатерина Владимировна. – Черноголовка. – 2011. – 145 с.

3. Rochefort A. Alloying effect on the adsorption properties of Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>{111} single crystal surface / A. Rochefort, J.C. Bertolini, M. Abon, P. Delichere // Surface Science. – 1993. – Vol. 294. – P. 43–52.

4. Briggs D. Practical surface analysis / D. Briggs, M. P. Seah. – 2nd edition. – New York: John WILEY & SONS. – 1993. – Vol. 1. 2nd ed.

## СИНТЕЗ И ИСПАРЕНИЕ ПЛЕНОК ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

С. Е. Максимов, В. Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

*Экспериментально установлено, что пленки графитоподобно нитрида углерода начинают синтезироваться на кремниевой подложке при температуре выше 450 °С, а при 500 °С и выше параллельно синтезу идет испарение уже образованного материала. Кинетика испарения линейная и характеризуется энергией активации 1,76 эВ.*

Графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) – полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ (при 300 К) [1] привлекает внимание исследователей благодаря выраженным фотокаталитическим и люминесцентным свойствам [1, 2]. Обычно для синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  используется метод термической обработки органических соединений с высоким содержанием азота, например тиомочевины, меламина, цианамида и дициандиамида [3–6]. Он проявляет высокую фотокаталитическую активность при облучении светом видимого диапазона, что позволяет применять его для фотокаталитического разложения воды, ее очистки от органических загрязнителей и восстановления  $\text{CO}_2$  [2, 3, 5]. Вместе с этим особенности его получения в пленочном состоянии остаются малоизученными. В связи с этим целью данной работы явилось экспериментальное определение особенностей синтеза пленок  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  на



кремниевых подложках и определение их температурной устойчивости.

**Эксперимент.** Предварительно очищенные в ацетоне пластины монокристаллического кремния (111), легированного сурьмой (0,01 Ом·см), использовали в качестве подложек. Их термообработку при 450–600 °С, как при нанесении пленок g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, так и при исследовании их температурной устойчивости проводили в муфельной печи в воздушной атмосфере, причем в первом случае вблизи пластин помещали и порошок меламина, который при указанных температурах активно испарялся. Продолжительность термообработки варьировали в диапазоне 3–11 мин.

Скорости роста пленок и скорости испарения уже осажденных пленок контролировали взвешиванием кремниевых пластин до и после термообработки с точностью 0,1 мг. Морфологию и кристалличность структуры пленок исследовали с помощью соответственно растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

**Результаты.** Формирование пленок воспроизводимо регистрируется, начиная с температур в печи 500 °С. Электронная микроскопия показала, что осажденные пленки имеют ровную гладкую поверхность. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил, что материал пленки представляет собой кристаллический g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с доминирующей ориентацией в плоскости (002), дающей дифракционный пик при угле  $2\Theta = 27,7$  град.

На рис. 1 представлены зависимости массы синтезированной g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> пленки и пересчитанной из нее толщины пленки от времени термообработки. Они имеют немонотонный вид, характеризуемый максимальной толщиной при времени термообработки 5–7 мин.

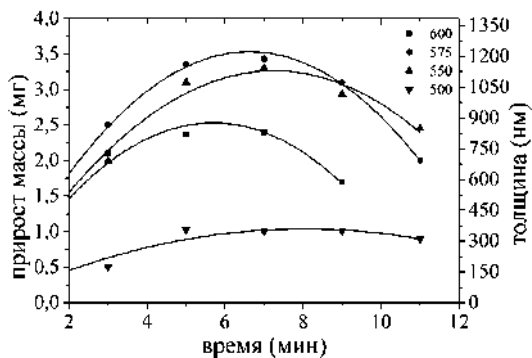


Рис. 1. Масса и соответствующая ей толщина пленки  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  синтезированной на кремниевой подложке в зависимости от времени термообработки при различных температурах

Рис. 2 иллюстрирует изменение массы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  пленки в зависимости от продолжительности ее последующей термообработки при фиксированных температурах. Отмечено, что уменьшение массы пленок начинает фиксироваться при температурах  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и выше.

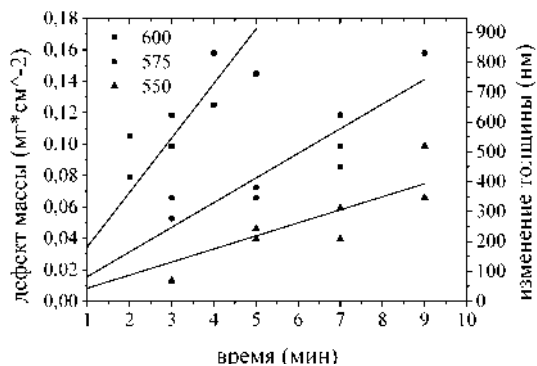


Рис. 2. Приведенное к единице площади изменение массы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  пленок в зависимости от продолжительности их термообработки при различных температурах

Экспериментальные значения для одной температуры удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью от времени нахождения образца при повышенной температуре. Электронная микроскопия и рентгеновский анализ не обнаружили структурных изменений поверхности и кристалличности отожжённых пленок.

**Обсуждение.** Внешний вид кинетических зависимостей, приведенных на рис. 1, свидетельствует об одновременном протекании двух противоположных процессов: синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  на поверхности подложки и его испарения. При увеличении температуры перегиб кривой смещается в сторону более малых времен.

Наиболее эффективной температурой для синтеза оказалась температура  $575\text{ }^\circ\text{C}$  с пиковым значением толщины пленки  $1,2\text{ }\mu\text{m}$ . Вычисленные по полученным экспериментальным данным скорости испарения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  составляют  $1,38 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,61 \cdot 10^{-4}$  и  $5,77 \cdot 10^{-4}$   $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  при  $550$ ,  $575$  и  $600\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Температурная зависимость скорости испарения хорошо аппроксимируется выражением вида  $v(T) = v_0 \exp(-E_a / kT)$ , где  $v_0 = 1,617 \cdot 10^9$   $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a = 1,76$  эВ – энергия активации испарения,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Судя по данным электронной микроскопии и рентгеновского анализа, испарение синтезированного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  происходит конгруэнтно.

Формирование пленок  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  из испаряемого меламина происходит при конкуренции двух основных процессов – полимеризация продуктов испарения меламина на нагретой подложке и испарение уже образовавшегося  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Скорости этих процессов в разной степени зависят от температуры, что следует учитывать при выборе температурно-временных режимов для получения пленок необходимой толщины.

## Литература

1. Баглов А. В. Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А. В. Баглов, Е. Б. Чубенко, А. А. Гнитько, В. Е. Борисенко, А. А. Малашевич, В. В. Углов. – Физика и техника полупроводников, – 2020. – Т. 54, В. 2. – С. 176–180.
2. Yanling Wu. Progressin Photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its Modified Compounds / Yanling Wu, Yanmin Wang, Miantuo Li.– E3S Web of Conferences 233. – 01114. – 2021. – IAECS 2020. – С. 1–4.
3. Чебаненко М. И. / Синтез и фотокаталитическая активность в видимом свете нанопорошков из графитоподобного нитрида углерода / М. И. Чебаненко, Н. В. Захарова, В. И. Попков. – Санкт-Петербург: Russian Journal of Applied Chemistry, – 2020. – С. 494–501.
4. Денисов Н. М. Синтез легированного кислородом графитоподобного нитрида углерода из тиомочевин / Н. М. Денисов, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко, В. Е. Борисенко // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45, В. 3. – С. 49–51.
5. Чебаненко М. И. / Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света / М. И. Чебаненко, Н. В. Захарова, В. И. Попков // Журн. прикл. химии. – 2020. – Т. 93, В. 4. – С. 490–496.
6. Кравченко О. В. Термобарический синтез объемных образцов кристаллического нитрида углерода / О. В. Кравченко, К. П. Бурдина, С. А. Трашин, Ю. Я. Кузяков и др. // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. – 2006. – Т. 47, В. 4. – С. 266–268.

## **РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА УПОРЯДОЧЕННЫМ МОНОСЛОЕМ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ**

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

Институт физики НАН Беларуси, г. Минск

*С использованием разработанного нами полуаналитического метода, учитывающего многократное рассеяние волн, исследованы светорассеивающие и поглощающие свойства упорядоченного монослоя частиц серебра с размерами порядка длины волны в условиях оптических резонансов. Показано влияние угла падения волны и степени упорядоченности монослоя на резонансное поглощение света.*

В последние десятилетия большое внимание уделяется исследованию дисперсных слоёв, состоящих из частиц нано- и микрометрового размеров. Применение таких структур обусловлено их уникальными возможностями для решения многих задач оптики, фотоники, электрооптики, спектроскопии, медицины. На их основе создаются качественно новые оптические элементы и устройства: фотонные кристаллы, метаматериалы, светодиоды, солнечные элементы, детекторы, лазеры, оптические покрытия и т.д. Для создания структур с заданными оптическими свойствами необходимо понимание физических принципов их взаимодействия с излучением, разработка методов описания, алгоритмов и программ для решения прямой и обратной задач рассеяния.

В данной работе на основе разработанного нами полуаналитического метода [1–3] исследовано поглощение света упорядоченным монослоем сферических частиц серебра (Ag) в зависимости от степени неидеальности решетки и угла падения линейно поляризованной плоской волны. Метод основан на использовании квазикристаллического приближения [4], приближения среднего поля и разложения полей и функции Грина по векторным сферическим волновым функциям (ВСВФ). Он учитывает многократное рассеяние волн и не имеет ограничений на размер и расстояние между частицами.

**Основные соотношения.** Пусть плоскость, в которой распределены центры частиц, совпадает с плоскостью  $(x, y)$  декартовой системы координат  $(x, y, z)$ . Начало системы находится в центре произвольно выбранной частицы (рис. 1). Положения центров частиц определяются радиус-векторами  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_j, \dots$  ( $j$  – номер частицы). Монослой освещается плоской электромагнитной волной с электрическим вектором  $\mathbf{E}_0$ , волновым вектором  $k\mathbf{r}_0$  и вектором поляризации:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0 \theta_0 + i\varepsilon_\varphi \varphi_0$$

$$E_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 e^{ikr_0 \cdot \mathbf{r}}$$

Здесь  $r_0, \theta_0$  и  $\varphi_0$  – единичные векторы ( $r_0 = \theta_0 \times \varphi_0$ ), определяемые волновым вектором падающей волны,  $k=2\pi m_h/\lambda$  – волновое число,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения в вакууме,  $m_h$  – показатель преломления среды, в которой расположены частицы,  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор точки наблюдения. Поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  в любой точке  $\mathbf{r}$  является суммой полей падающей волны и волн, рассеянных слоем частиц заданной конфигурации. Для определения рассеянных по-

лей используется функция Грина свободного пространства. Затем проводится усреднение полей и функции Грина по возможным конфигурациям ансамбля в квазикристаллическом приближении (ККП).

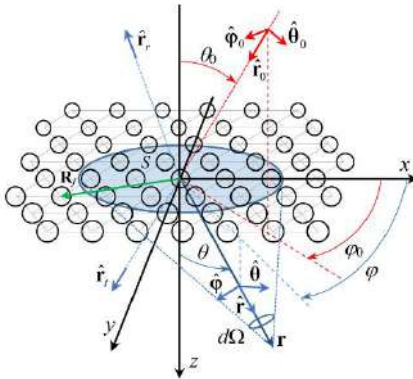


Рис. 1. Схематическое изображение монослоя сферических частиц, геометрии освещения и приёма излучения.  $\theta_0$  и  $\varphi_0$  ( $\theta$  и  $\varphi$ ) – полярный и азимутальный углы падения (рассеяния),  $r_t$  и  $r_r$  – единичные векторы в направлении прямопрошедшей и зеркально отражённой волн,  $S$  – площадь монослоя, с которой регистрируется излучение

Излучение в дальней зоне монослоя представляется в виде трёх компонент, две из них являются плоскими волнами, когерентными с падающим излучением. Первая – прямопрошедшая волна в направлении  $r_t=r_0$  с усреднённым по возможным конфигурациям ансамбля частиц электрическим вектором

$$\langle E(r_t) \rangle = E_0(r_t) + \frac{2\pi i}{k^2} \rho_0 e^{ikr_t} f(r_t) \quad (1)$$

Вторая – зеркально отражённая волна в направлении, определяемым соотношением  $(r_t - r_0) \perp R$ :

$$\langle E(r_r) \rangle = \frac{2\pi i}{k^2} \rho_0 e^{ikr_r} f(r_r). \quad (2)$$

Здесь  $\rho_0$  – средняя плотность числа частиц,  $f(r_r)$  – ампли-

тудная функция рассеяния в направлении  $r$  отдельной частицы, учитывающая многократное рассеяние волн в монослое. Она определяется через мультипольное разложение полей и функции Грина [1–3] по ВСВФ.

Третья компонента характеризует вклад некогерентно рассеянного излучения, обусловленного флуктуациями положения частиц. Интенсивность этого излучения  $I_{inc}$  определяется соотношением:

$$I_{inc}(r) = f(r_r) \cdot f^*(r) \frac{\eta}{\pi x^2} \frac{S}{r^2} S_2. \quad (3)$$

Здесь  $\eta$  – фактор заполнения монослоя,  $x = \pi D / \lambda$  и  $D$  – параметр дифракции и диаметр частицы,  $S_2$  – структурный фактор монослоя:

$$S_2 = 1 + 8\eta \int_0^\infty [g(u) - 1] J_0(2xu \sqrt{\sin^2 \theta_0 + \sin^2 \theta - 2 \sin \theta \cos(\varphi - \varphi_0)}) u du. \quad (4)$$

В формуле (4)  $g(u)$  – радиальная функция распределения (РФР) частиц [5] в монослое,  $u = R/D$  – безразмерное расстояние между центрами частиц, выраженное в их диаметрах,  $J_0(z)$  – функция Бесселя нулевого порядка. Для моделирования упорядоченного монослоя мы используем РФР следующего вида [3]:

$$g(u) = \rho_0^{-1} \sum_i \frac{N_i}{2\pi u_i} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(u)}} \exp\left(-\frac{(u-u_i)^2}{2\sigma^2(u)}\right). \quad (5)$$

где  $N_i$  – число центров частиц, расположенных на координатной окружности с радиусом  $u_i$  идеальной решётки,  $\sigma(u) = \sigma_0(au+b)$  – функция размытия,  $\sigma_0$ ,  $a$ ,  $b$  – параметры, задающие степень неидеальности решётки. В данной работе использовалась  $\sigma(u) = \sigma_0 u$ .



Коэффициенты когерентного пропускания  $T_c$  и отражения  $R_c$  монослоя запишем в виде:

$$T_c = \frac{|\langle E(r_t) \rangle|^2}{|\varepsilon_0 \cos \theta_0|^2},$$

$$R_c = \frac{|\langle E(r_r) \rangle|^2}{|\varepsilon_0 \cos \theta_0|^2}. \quad (6)$$

Коэффициент некогерентного рассеяния  $F_{inc}$  монослоя определяется следующим образом:

$$F_{inc} = \int d\sigma(r) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi I_{inc}^{rd}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta. \quad (7)$$

где  $I_{inc}^{rd}(\theta, \varphi)$  – приведённая интенсивность рассеянного поля, которая находится с учётом многократного рассеяния волн на основе формулы (3) [1–3]. Коэффициент поглощения  $A$  монослоя определяется из выражения:

$$A = 1 - (T_c + R_c + F_{inc}). \quad (8)$$

**Результаты.** На рис. 2 показаны рассчитанные зависимости  $A$  и  $F_{inc}$  от длины волны  $\lambda$  и угла освещения  $\theta_0$  монослоя, состоящего из сферических частиц серебра (Ag) при разных степенях упорядоченности слоя, характеризуемых параметром  $\sigma_0$ .

Видно (рис. 2, *a*), что при  $\theta_0 = 0$  в области  $\lambda = 0.619$  мкм имеет место пик коэффициента поглощения – «решёточный резонанс», обусловленный когерентным взаимодействием излучения с упорядоченным монослоем, при этом некогерентная компонента поля отсутствует ( $F_{inc} = 0$ ). С ростом степени упорядоченности (уменьшени-

ем  $\sigma_0$ ) переход  $F_{inc}(\lambda) > 0$  к  $F_{inc}(\lambda) = 0$  в коротковолновой области пика становится резче, при этом изменение  $\sigma_0$  слабо влияет на  $A(\lambda)$ . Из рис. 2, *b* видно, что на длине волны пика ( $\lambda = 0.619$  мкм) с ростом угла освещения в области  $1.5^\circ \leq \theta_0 \leq 4^\circ$  имеет место “дополнительный” пик поглощения, величина которого возрастает с ростом степени упорядоченности решётки. Он обусловлен вкладом некогерентной компоненты в “решёточный резонанс” ( $F_{inc} > 0$ ), т. е. появлением первого порядка дифракции при увеличении  $\theta_0$ .

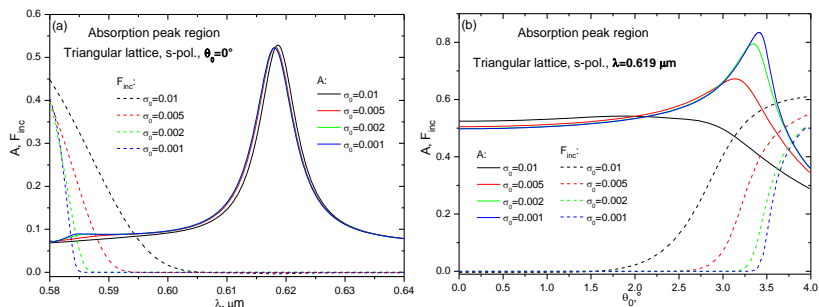


Рис. 2. Зависимости  $A$  и  $F_{inc}$  монослоя с треугольной решёткой из частиц Ag от  $\lambda$  (*a*) и  $\theta_0$  (*b*) при разных  $\sigma_0$  для  $s$ -поляризованной падающей волны в области решёточного резонанса.

$$D = 0.5 \text{ мкм}, \eta = 0.5$$

Результаты работы могут быть использованы для решения широкого спектра задач оптики, фотоники и оптоэлектроники, например, при создании и оптимизации солнечных элементов, фотонных кристаллов и т. д.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций».

## Литература

1. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Scattering and Absorption of Light by a Monolayer of Spherical Particles under Oblique Illumination // JETP. – 2020. – Vol. 131(2). – P. 227–243.
2. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Polarization of light scattered by a two-dimensional array of dielectric spherical particles // JOSA B. – 2021. – Vol. 38. – P. 22–32.
3. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Light scattering and absorption by two-dimensional arrays of nano- and micrometer monodisperse spherical silver particles // JQSRT. – 2021. – Vol. 266. – P. 107571–1–20.
4. Lax M. Multiple scattering of waves. II. The effective field in dense systems / Phys. Rev. – 1952. – Vol. 85. – P. 621–629.
5. Models of disorder // J. Ziman. Cambridge: – 1979. – 525 p.

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ZnO В СЛОЯХ SiO<sub>2</sub>**

**М. А. Моховиков<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, Л. А. Власукова<sup>1</sup>,  
И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, О. В. Мильчанин<sup>1</sup>, А. В. Мудрый<sup>2</sup>,  
J. Żuk<sup>3</sup>, A. Janse van Vuuren<sup>4</sup>, J. N. Neethling<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск,  
M.Mohovikov@gmail.com

<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук  
Беларуси по материаловедению, г. Минск

<sup>3</sup>Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

<sup>4</sup>Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy,  
Nelson Mandela Metropolitan University,  
Port Elizabeth, South Africa

Целью работы было создание наноразмерных кластеров на основе оксида цинка в слоях диоксида кремния, с использованием высокодозной ионной имплантации с последующей термообработкой.

Исходные образцы размером  $2 \times 2$  см<sup>2</sup> вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин SiO<sub>2</sub>(600 нм)/Si и имплантировались ионами цинка с энергией 150 кэВ дозой  $7,5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Имплантация проводилась при повышенной (500 °С) температуре. После имплантации образцы отжигались на воздухе при температуре 700–750 °С в течение 2 ч. Термообработка была выполнена с целью окисления преципитатов цинка в имплантированном слое.

Для анализа распределения внедренной примеси по глубине образцов использовался метод резерфордского

обратного рассеяния (POP). Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оптические характеристики экспериментальных образцов исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ).

На рис. 1 представлены моделированный (SRIM-2013) и рассчитанные из экспериментальных спектров POP профили распределения внедренных атомов цинка в структуре  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

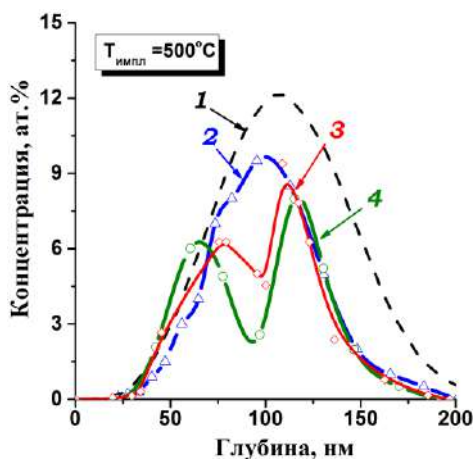


Рис. 1. Моделированный (SRIM-2013) (кривая 1) и экспериментальные концентрационные профили атомов цинка в структуре  $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$  после имплантации ионов  $\text{Zn}^+$  ( $150 \text{ кэВ}$ ,  $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) (кривая 2) и после термообработок ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , кривая 3) и  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  (кривая 4) в течение 2 ч

Компьютерное моделирование имплантационного профиля дает положение максимума концентрации цинка (около 12 ат. %) на глубине 106 нм (рис. 1, кривая 1). Как видно из рис. 1 (кривая 2), в процессе «горячей» имплантации наблюдается диффузия атомов цинка к поверхности

имплантированного слоя. Об этом свидетельствует снижение концентрации примеси в максимуме пика (до 9,5 ат.%) в сравнении с расчетным профилем, а потери примеси составляют 38 ат. %.

Последующий отжиг (700 °С, 2 ч) приводит к уменьшению количества примеси (примерно на 15 ат.%) по сравнению с имплантированным профилем, а профиль концентрации примеси становится бимодальным с максимумами 6,2 и 8,4 ат. %, расположенными на глубинах 76 и 111 нм соответственно (рис. 1, кривая 3). С увеличением температуры отжига на 50 °С до 750 °С (рис. 1, кривая 4) наблюдается смещение максимумов концентрации цинка к поверхности. Потери примеси составляют 18,6 ат.%. Для отожженных образцов бимодальная форма профиля распределения концентрации цинка может свидетельствовать о формировании нескольких слоев с нанокластерами.

На рис. 2 представлены ПЭМ-микрофотографии поперечных (*a*, *б*) и планарных (*в*) сечений структур SiO<sub>2</sub>/Si после «горячей» имплантации цинка и последующих термообработок. Наряду с приповерхностной областью (толщиной до 40 нм) диоксида кремния без видимых выделений, в образце регистрируется протяженный (от 40 до 200 нм от поверхности) слой, содержащий большое количество мелких кластеров с размерами от 2 до 10 нм (рис. 2, *a*). Более крупные кластеры с размерами 10–12 нм располагаются на глубине 100–110 нм (вблизи  $R_p$ ). Стоит отметить, что расположение слоя, содержащего нанокластеры, хорошо согласуется с профилем атомов цинка, рассчитанным из спектра РОР (рис. 1, кривая 2). Термообработка при 700 °С в течение 2 ч (рис. 2, *б*) приводит к окислению нанокластеров цинка – размеры ядер уменьшаются за счет увеличения оксидных оболочек – и к изменению глубины залегания слоев с преципитатами. Условно можно выделить три слоя. Первый слой, расположенный на глубине

от 20 до 90 нм, содержит преимущественно окисленные преципитаты (2–10 нм), окруженные оксидными оболочками.

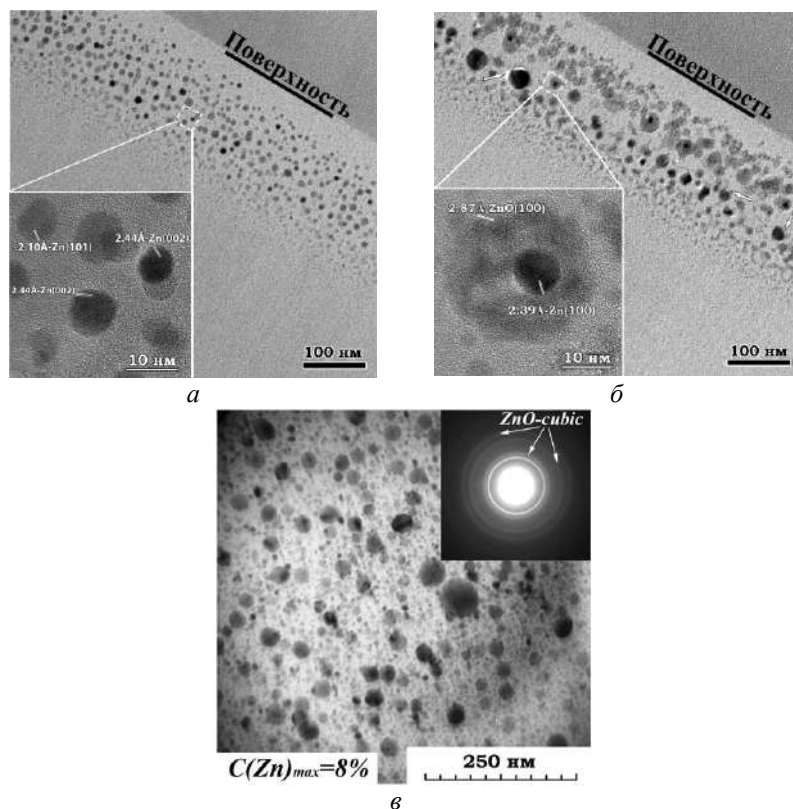


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии в режимах поперечного (*a*, *б*), планарного (*в*) сечения структур SiO<sub>2</sub>(600 нм)/Si после имплантации ионов цинка (150 кэВ,  $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при температуре 500 °С (*a*) и последующих термообработок – 700 °С (*б*) и 750 °С (*в*) при длительности 2 ч на воздухе

Ниже расположен слой крупных кристаллитов с размерами (25–30 нм) и пустотами на границе раздела «нанокластер/матрица SiO<sub>2</sub>» (указаны стрелками на рис. 2, *б*). Под ним

на глубине от 130 до 180 нм наблюдается слой мелких кластеров (2–4 нм). Стоит отметить, что образование пустот на границах «кластер/матрица» может быть связано с диффузией цинка из кластеров в процессе отжига. Анализ ПЭМ-микрофотографий в режиме планарного сечения (рис. 2, в) показал, что увеличение температуры отжига до 750 °С при длительности 2 ч приводит к формированию крупных кристаллитов размерами 40–50 нм, часть из которых содержит дефекты упаковки, а часть покрыта оксидными оболочками. На основе расчетов межплоскостных расстояния на микрофотографиях высокого разрешения (вставки на рис. 2, а, б) и картине электронной дифракции (рис. 2, в) была определена кристаллическая природа сформированных нанокластеров. Было установлено, что при температуре отжига 700 °С наблюдается формирование кристаллической фазы гексагонального ZnO, а при температуре отжига 750 °С – кубического ZnO.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ после имплантации и после отжигов. Спектр ФЛ после «горячей» имплантации (рис. 3, кривая 1) представляет собой суперпозицию двух полос с максимумами в синей (450 нм) и желто-оранжевой областях (580 нм) видимого спектра света.

Интенсивность ФЛ заметно снижается после термообработок (кривые 2 и 3). Интенсивное свечение образца в видимой области спектра ФЛ после имплантации вероятно связано с дефектами структуры в матрице диоксида кремния (вакансии кислорода, дефекты на границе раздела «нанокластер/матрица SiO<sub>2</sub>»). Дефектное происхождение ФЛ имплантированного образца косвенно подтверждается тем, что отжиг приводит к тушению свечения. Более высокая интенсивность сигнала ФЛ в сине-зеленой области спектра после отжига при 750 °С, чем при 700 °С, говорит о вкладе оксидированных кластеров в свечение нанокластеров в данной спектральной области. Также можно предположить, что



свечение ФЛ от нанокристаллов кубической фазы ZnO выше, чем от нанокристаллов гексагонального ZnO.

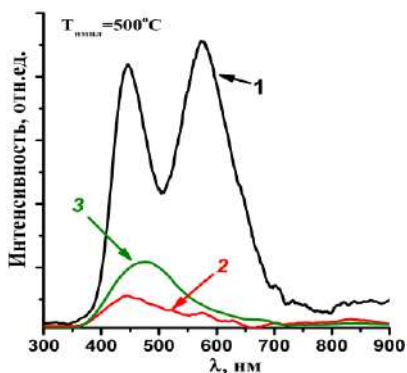


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов SiO<sub>2</sub>(600 нм) ( $\lambda_{\text{возб.}} = 325$  нм) после имплантации Zn<sup>+</sup> (150 кэВ,  $7,5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) (кривая 1) и после термообработок – 700 °С (кривая 2) и 750 °С (кривая 3) (2 ч на воздухе)

В ходе работы было установлено, что путем варьирования режимами термообработки имплантированных цинком слоев оксида кремния можно получить различные наноструктуры: металлические кластеры цинка, кластеры цинка, покрытые оксидными оболочками, а также нанокристаллы оксида цинка. Причем в зависимости от температуры отжига фаза оксида цинка изменяется: при 700 °С преимущественно формируется гексагональная фаза ZnO, тогда как при 750 °С – кубическая. Имплантированные образцы характеризуются свечением в синей (360–500 нм) и желто-оранжевой (520–700 нм) области видимого спектра, природа которого связана с формированием радиационных дефектов. Слабый сигнал ФЛ от сформированных после отжига нанокристаллов ZnO проявляется в области 450–500 нм.

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ  
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
НАНОЧАСТИЦАХ С УЧЕТОМ  
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ВБЛИЗИ ИХ ГРАНИЦЫ**

**И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск

Для описания равновесных свойств неоднородных конденсированных систем разработан двухуровневый статистический метод [1], который является симбиозом метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта [2] и метода функционалов плотности. Их совместное использование позволило эффективным образом оборвать бесконечную цепочку интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций и решить вопрос о способе нормировки этих функций с учетом неоднородного поля плотности. В результате было получено статистическое выражение для большого термодинамического потенциала  $\Omega$ , описывающего равновесные характеристики неоднородных систем.

В разработанном подходе микроячейки объемом  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ), на которые мысленно разделен весь объем  $V$  системы, имеют внутреннюю микроструктуру, которая описывается с помощью соответствующих коррелятивных функций  $F_{11}$  распределения молекул (или атомов) внутри этих ячеек. Это первый, т. е. микроскопический

уровень статистического описания системы многих частиц. Второй, т. е. макроскопический, уровень используется для описания их коррелированного распределения по совокупности всех микроячеек неоднородной макроскопической системы с некоторым искомым равновесным полем чисел заполнения  $n_i$  микроячеек молекулами, определяющим поле плотности неоднородной системы ( $\rho_i = n_i / \omega_i$ ). Совокупность всех микроячеек образует реальную решетку для кристаллического состояния и гипотетическую решетку в случае текучих сред (жидкости или газа). Размеры и форма микроячеек претерпевают существенные изменения вблизи границы кристаллической наночастицы, т. е. наблюдается пространственная релаксация параметров кристаллической решетки.

Наличие статистического выражение для большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_i\} = F\{n_i\} - \mu\sum n_i$ , как функционала искомого поля плотности чисел заполнения  $n_i$  микроячеек, создает предпосылки для его варьирования и проведения расчетов по определению величины адсорбированного вещества на наночастицах разных размеров, а также исследованию пространственной релаксации параметров ГЦК решетки вблизи границ наночастиц в молекулярных системах.

**Расчет характеристик микро- и макроструктуры поля плотности в окрестности сферической кристаллической наночастицы.** Для сферической наночастицы поле плотности зависит только от радиусов  $r_p$  координационных сфер с номерами  $p$  ГЦК решетки относительно центра наночастицы ( $p = 1, 2, \dots, P$ ). Радиальный профиль чисел заполнения  $n(r_p)$  для газообразной молекулярной системы аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [2, 4], т. е.

$$n(r_p) = n_x - (n_x - n_\infty) \text{th}\{\kappa(r - r_{\text{nano}})\}, \quad p > p_{\text{nano}}. \quad (1)$$

Здесь  $n_x$  и  $\kappa$  – вариационные параметры теории; третий параметр  $n_\infty$  определяет значения чисел заполнения для однородной жидкой либо газовой среды, находящейся в равновесии с исследуемой кристаллической наночастицей;  $r_{\text{nano}}$  – радиус наночастицы, соответствующий номеру  $p_{\text{nano}}$  на границе кристаллической наночастицы.

В выполненных численных расчетах значения радиусов  $r_p$  координационных сфер приведены в единицах линейного параметра  $\sigma$  потенциала Леннард-Джонса, а температура  $\theta$  определена в единицах энергетического параметра  $\varepsilon$  этого же потенциала.

Формула (1) в виде гиперболического тангенса была ранее получена при статистическом описании профиля плотности на плоской границе раздела жидкость–газ [2]. Поэтому для сферической поверхности раздела фаз при  $p = p_{\text{nano}}$  параметры  $n_x$  и  $\kappa$  рассматриваются уже в качестве вариационных параметров при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_p\}$  наночастицы как функционала от искомого радиального профиля чисел заполнения  $n_p$  и двух вспомогательных профилей. Один из них описывает радиальные смещения узлов  $\Delta r_p$  ГЦК решетки кристаллической наночастицы (пространственная релаксация решетки), а второй учитывает изменения формы унитарных функций  $F_{11}$  распределения молекул в микроячейках разных координационных сфер, описываемых среднеквадратичными отклонениями  $\sigma_p$  молекул от узлов решетки, с номерами  $p$ . Величины среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$  связаны с радиусами  $b_p$  сфер ( $\sigma_p = \sqrt{3/5}b_p$ ), по которым ведется усредне-

ние соответствующих нормированных унарных функций  $F_{11}$  распределения молекул [3].

Минимум потенциала  $\Omega\{n_p\}$  определялся численно для разных заданных значений параметра  $\kappa$  ( $\kappa = 3, 4, 5, 6$ ) при изменении параметра  $n_x$  от 0 до 0,1. Расчеты проведены при температуре ниже тройной точки ( $\theta = 0,6$ ) для наночастицы с радиусом  $r_{\text{nano}} = 3,47$ , что соответствует наночастице, состоящей из  $p_{\text{nano}} = 5$  координационных сфер.

Установлено, что абсолютный минимум большого термодинамического потенциала  $\Omega_{\text{min}}$  реализуется при значениях  $\kappa \approx 4,5$  и  $n_x \approx 0,065$ . Соответствующие ему изотермические профили характеристик структуры сферической кристаллической наночастицы, находящейся в равновесии с окружающей ее газовой средой, представлены на рис. 1.

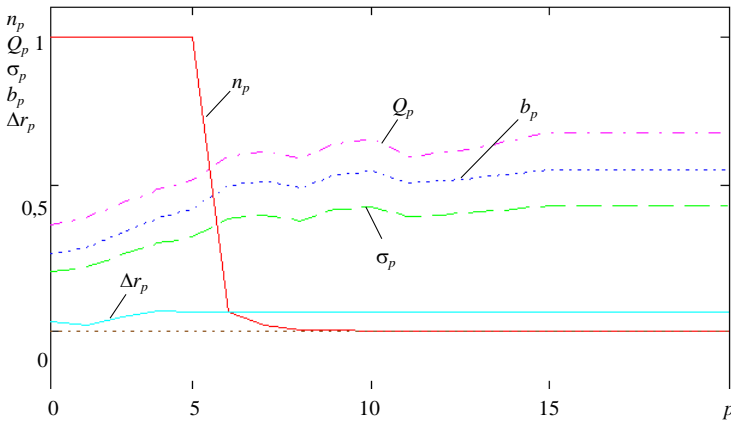


Рис. 1. Радиальный профиль чисел заполнения  $n_p$  гетерогенной системы и графики зависимостей нормировки  $Q_p$  функции  $\hat{F}_{11}$  распределения молекул вблизи узлов решетки, среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$ , радиусов  $b_p$  сфер и радиальных смещений  $\Delta r_p$  узлов от номеров  $p$  координационных сфер в объеме наночастицы и окружающей газовой среды

**Исследование адсорбции из газовой фазы на наночастицах с учетом пространственной релаксации параметров кристаллической решетки.** Рассчитанные равновесные поля плотности гетерогенной системы «сферическая наночастица в газовой фазе» при температуре ниже тройной точки ( $\theta = 0,6$ ) позволили определить поверхностную плотность  $\rho_s = N_a/S$  адсорбированных молекул на поверхностях наночастиц разных размеров ( $N_a$  – число адсорбированных молекул,  $S$  – площадь сферической поверхности наночастиц с радиусом  $r_{\text{nano}}$ ).

На рис. 2 сплошными линиями изображены рассчитанные зависимости поверхностной плотности  $\rho_s$  и числа  $N_a$  адсорбированных молекул от радиуса  $r_{\text{nano}}$ . Из рисунка видно, что с увеличением радиуса  $r_{\text{nano}}$  наночастицы число  $N_a$  частиц в адсорбционном слое, а следовательно и поверхностная плотность  $\rho_s$  адсорбированных молекул монотонно возрастают в исследованной области размеров наночастиц.

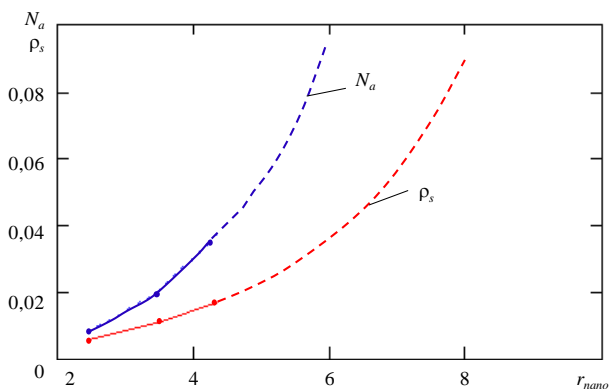


Рис. 2. Графики зависимости поверхностной плотности  $\rho_s$  и числа  $N_a$  адсорбированных молекул на наночастицах разных радиусов  $r_{\text{nano}}$

В результате численного варьирования большого термодинамического функционала для наночастиц разных размеров с учетом пространственной релаксации параметров ГЦК решетки в объеме наночастицы рассчитаны равновесные поля плотности в межфазной области гетерогенной системы при температуре ниже тройной точки. Это позволило приступить к статистическому исследованию адсорбции на кристаллических наночастицах разных размеров с учетом изменения их микро- и макроструктуры.

## Литература

1. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. – Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. – 2019. – 114 с.
2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука. – 1979. – 280 с.
3. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2019. – № 10 (4). – P. 365–376.
4. Farafontova E., Narkevich I. Statistical-variational calculation of structural and thermodynamic characteristics of system «crystalline nanoparticle – homogeneous gaseous environment» / *Actual Problems of Solid State Physics: proc. book IX Intern. Scient. Conf., (Minsk, November 22–26, 2021)*. 2 b. B. 1 / SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»; edit. board: V. M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. – Minsk: Publisher A. Varaksin, – 2021. – P. 152–155.

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА,  
ЕГО СОПОЛИМЕРА С ПОЛИАНИЛИНОМ,  
СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЦИНКА,  
НИКЕЛЯ И МЕДИ**

**Х. А. Новик<sup>1</sup>, Ж. В. Игнатович<sup>1</sup>, Л. Н. Филиппович<sup>1,2,3</sup>,  
Т. В. Жидко<sup>1</sup>, С. Н. Шахаб<sup>1,2,3</sup>,  
А. А. Рогачев<sup>1</sup>, В. Е. Агабеков<sup>1,2</sup>**

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

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

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

Синтезированы электропроводящие композиты на основе полипиррола (ПП), сополимера полианилина (СПАНИ) и полипиррола (СПАНИ/ПП). Включением полученных композитов в поливинилспиртовую (ПВС) матрицу с добавками наночастиц оксидов цинка (ZnO), никеля (NiO) и меди (Cu<sub>2</sub>O) получены гибкие пленки с удельной электропроводностью (См/м):  $3,98 \div 3,45 \times 10^{-6}$  (ZnO),  $1,18 \times 10^{-4} \div 3,695 \times 10^{-5}$  (NiO),  $2,45 \div 1,4 \times 10^{-3}$  (Cu<sub>2</sub>O). Использование в качестве допанта сильной органической кислоты – щавелевой, содержащей две карбонильные группы, позволило увеличить электропроводность пленочных материалов на 2–5 порядков. Полученные гибкие пленочные композиционные материалы на основе ПВС и СПАНИ/ПП/Cu<sub>2</sub>O проявили относительно высокие сенсорные свойства при экспозиции их в парах аммиака.

Пленочные полимерные материалы на основе проводящих полимеров и оксидов металлов, имеющие уникальные



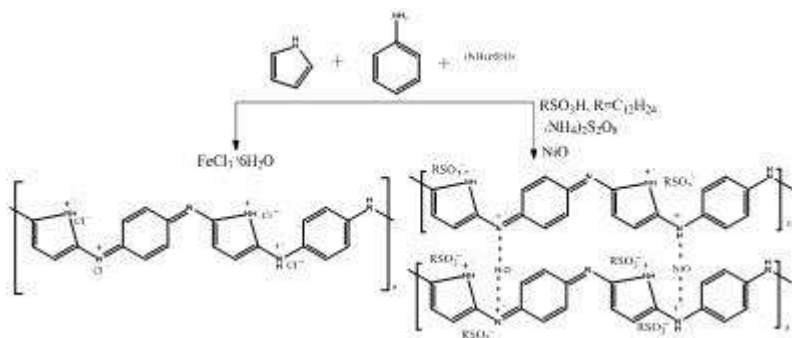
электрофизические, оптические, физико-механические свойства, перспективны для применения в альтернативной энергетике, микроэлектронике, медицине. Особенно перспективны полипиррол и полианилин – типичные представители класса электропроводящих полимеров, которые характеризуются доступностью и дешевизной исходных прекурсоров, однако имеют чрезвычайно низкие механические свойства, что существенно ограничивает возможности их практического применения. Устранение данного недостатка позволит создавать композиционные пленочные материалы на основе полимерных с включенными неорганическими микро- и наночастицами, которые могут широко применяться в качестве гибких электропроводящих элементов с высокими эксплуатационными свойствами для различных сенсорных и оптических устройств [1].

Ранее нами были получены [2, 3] композиты на основе полианилина, полипиррола и сополимеров полианилина с анилин-2-сульфо кислотой и о-анилидином, допированные микрочастицами NiO, представляющие собой сферические агрегированные частицы со средним размером от 1,5 до 3,5 мкм и удельной электропроводностью  $5,12-5,3 \times 10^{-4}$  См/м.

Цель данной работы – получить композиты на основе полипиррола и его сополимера с полианилином с добавками наночастиц оксидов цинка, никеля и меди, а также ПВС-пленки на их основе и изучить их структуру и электрофизические свойства.

**Методика эксперимента.** Полипиррол и его сополимер с полианилином, допированные анионами соляной и додецил-бензолсульфо кислот, получены по реакции окислительной полимеризации при использовании в качестве окислителя соли трёхвалентного железа либо персульфата аммония.

Матричную полимеризацию пиррола проводили по методике [1].



**Получение сополимера полианилина и полипиррола СПАНИ/ПП.** К 80 мл дистиллированной воды прибавили 0,2 мл анилина и 0,8 мл пиррола (соотношение мономеров 1:4), перемешивали на магнитной мешалке 30 мин (раствор А). Далее в 20 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  растворили 2,7 г гексагидрата хлорида железа (III) и прибавили к раствору А и перемешивали на магнитной мешалке при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Полученный осадок СПАНИ/ПП отфильтровали на фильтре Шотта, промыли дистиллированной водой  $3 \times 50$  мл, затем этанолом  $1 \times 50$  мл и сушили при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Выход целевого сополимера составил 85%.

**Получение композита СПАНИ/ПП/ $\text{NiO}$ .** К 2,2 мл додецил-бензолсульфокислоты (ДБСК) прилили 100 мл воды, перемешивали 30 мин на магнитной мешалке. К полученному раствору добавили 0,8 мл пиррола и 0,3 г анилина гидрохлорида, 0,008 г  $\text{NiO}$ , а затем 3,8 г персульфата аммония и перемешивали при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Осадок композита СПАНИ/ПП/ $\text{NiO}$  отфильтровали на фильтре Шотта, промыли дистиллированной водой  $3 \times 50$  мл, затем водно-этанольным 1% раствором ДБСК и сушили в при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

Определение структурных параметров композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JCM-6000PLUS Neoscope с ЭДС детектором (JEOL, Япония). Запись УФ-

спектров проводилась с использованием спектрофлуориметра SOLAR (CM2203) в диапазоне от 200 до 800 нм. Проводимость пленок определялась в ячейке в режиме циклической непрерывной развертки в диапазоне  $\pm 1$ В на потенциогальваностате Р45-Х (г. Черноголовка). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker Avance-500 в ДМСО- $d_6$ , рабочая частота 500 МГц для  $^1\text{H}$  и 125 МГц для  $^{13}\text{C}$ . ИК-спектры записывали в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) на просвет образцов, полученных путем их прессования в таблетку с KBr.

Пленки отливали по методике [3] из 9–10% раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28-99, Германия), содержащего (мас.%): глицерин (2,8–3,0), ДМФА (4,0–4,5),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,05–0,10), полипиррол (или сополимер полианилина и полипиррола (0,7), наночастицы (1,0–2,0), щавелевая кислота (2,5 – 4,0) и вода (до 100%), который нагревали на водяной бане до температуры 85–90 °С для полного растворения ПВС в воде. Пленки сушили при комнатной температуре, толщина пленок составила 15–20 мкм.

Анализ данных микроскопического анализа позволил установить, что сополимер СПАНИ/ППИ состоит из сферических агрегированных частиц со средним размером от 1,5 до 4,5 мкм и волокон длиной 10–12 мкм (рис. 1, а). Нами была оптимизирована методика синтеза сополимера СПАНИ/ППИ, при введении в раствор мономеров анилина и пиррола наночастиц NiO происходила самоорганизация, упорядочение и сшивка растущих полимерных цепей за счет слабого Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между частицами оксида никеля и катион-радикалом (поляроном)  $\text{NH}^+$ , получены композиты, обладающие переплетенной сетчатой структурой, размер ячеек 3,3÷5,5 мкм.

В ЯМР спектре сополимера СПАНИ/ППИ/NiO, представленного на рис. 2, содержится три вида магнитно-

неэквивалентных протонов: протоны аминифенильного фрагмента, химический сдвиг которых близок к 7,28 м.д., протоны хинодииминных фрагментов с химическим сдвигом 7,00 м.д., мультиплет протонов пиррольного цикла при 6,67–6,75 м.д., что подтверждает получение сополимера СПАНИ/ПП.

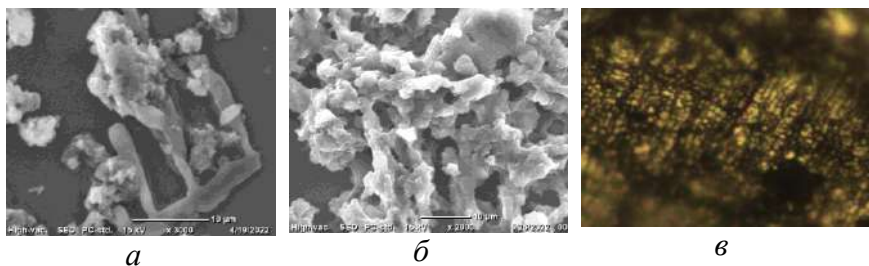


Рис. 1. СЭМ-изображения сополимера СПАНИ/ПП (а), композита СПАНИ/ПП/NiO (б) и СПАНИ/ПП/NiO (оптический люминесцентный микроскоп Планар Микро МБ) (в)

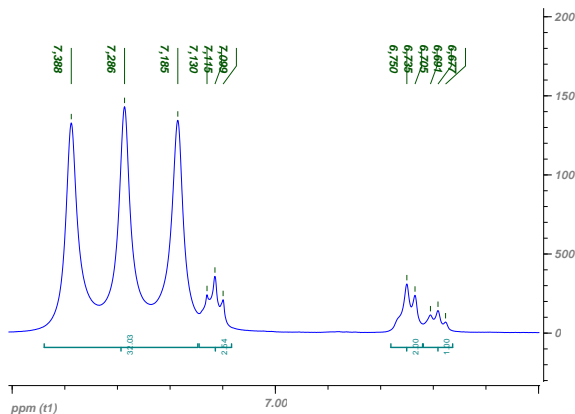


Рис. 2. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр СПАНИ/ПП/NiO

По данным УФ-спектроскопии (рис. 3) присутствует поглощение в случае ПП в области 400–420 нм, а в случае сополимера СПАНИ/ПП в области 250–260 нм, которые

относятся к электронным  $\pi, \pi^*$ -переходам пиррольного цикла и фенильных колец, связанных с аминами и имино-структурами СПАНИ и максимум поглощения в диапазоне 800–850 нм, характерный для электропроводящей эмералдиновой формы СПАНИ.

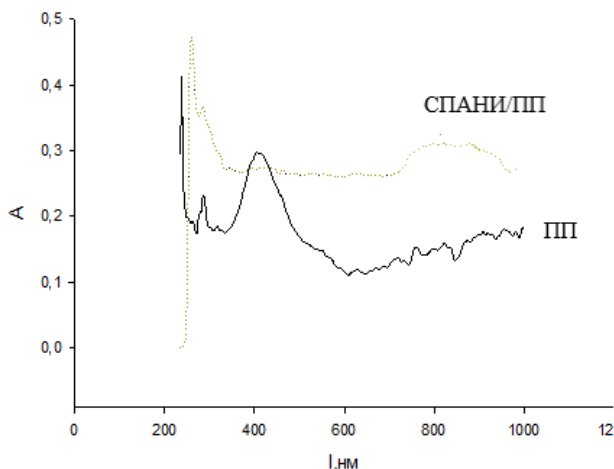


Рис. 3. УФ спектр ПП и СПАНИ/ПП

В ИК-спектре сополимера СПАНИ/ПП установлены основные полосы, характерные для СПАНИ и ПП: при  $1545$  и  $1496 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям хиноидного и бензольного колец полианилинового фрагмента соответственно и  $\text{C}=\text{C}$  связей полипиррола, а также полосы при  $1407 \text{ см}^{-1}$  ответственные за колебания связи  $\text{C}-\text{N}$ , при  $1177 \text{ см}^{-1}$  –  $\text{C}-\text{H}$ .

ИК-спектры композита СПАНИ/ПП/ $\text{NiO}$  и сополимера СПАНИ/ПП практически идентичны, при этом происходит уширение и увеличение интенсивности основных полос в связи с делокализацией электронов хиноидных, фенильных и пиррольных циклов из-за взаимодействия с  $\text{NiO}$  (рис. 4).

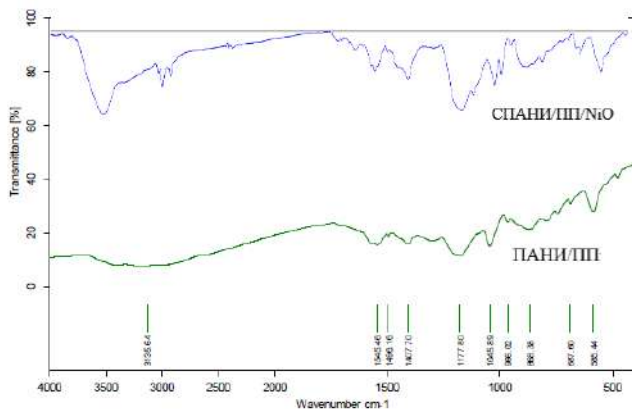


Рис. 4. ИК спектры сополимера СПАНИ/ПП и композита СПАНИ/ПП/NiO

Пленки отливали по методике [4] из 9–10% раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28-99, Германия), содержащего (мас.%): глицерин (2,8–3,0), ДМФА (4,0–4,5),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,05–0,10), полипиррол (или сополимер полианилина и полипиррола (0,7), наночастицы (1,0–2,0), щавелевая кислота (НООС-СООН, 2,5–4,0) и вода (до 100%), который нагревали на водяной бане до температуры 85–90 °С для полного растворения ПВС в воде. Пленки сушили при комнатной температуре, толщина пленок составила 15–20 мкм.

#### Электропроводность ПВС пленок

ПВС пленка	Электропроводность, См/м
ПП/ZnO	$3,08 \div 2,02 \times 10^{-8}$
ПП/ZnO с добавкой НООС-СООН, 2,5–4,0 мас. %	$3,98 \div 3,45 \times 10^{-6}$
СПАНИ/ПП/NiO с добавкой НООС-СООН, 2,5–4,0 мас. %	$1,18 \times 10^{-4} \div 3,69 \times 10^{-5}$
СПАНИ/ПП/NiO $\text{Cu}_2\text{O}$ с добавкой НООС-СООН, 2,5– 4,0 мас. %	$2,45 \div 1,4 \times 10^{-3}$

Из табличных данных видно, что добавка щавелевой кислоты (ЩК) увеличивает электропроводность на 2–5 порядков.

Было проведено исследование влияния паров аммиака на электропроводность ПВС пленки на основе композита ПАНИ/ПП/  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Образцы помещались в герметичный бокс с находящейся внутри тканью с каплей 10% раствора аммиака (100 мкл). В связи с депротонированием солевой формы композита под действием основания происходило уменьшение электропроводности в десять раз с  $2,4 \times 10^{-3}$  до  $2,1 \times 10^{-4}$  См/м.

Таким образом, разработаны и оптимизированы методы синтеза сополимеров полианилина и полипиррола по реакции окислительной полимеризации с выходом проводящего полимера от 85 до 92%. На их основе получены ПВС-пленки, допированные наночастицами оксидов цинка, никеля и меди с электропроводностью от  $2,02 \times 10^{-8}$  до  $2,45 \times 10^{-3}$ ; при обработке парами аммиака пленка на основе СПАНИ/ПП/ $\text{Cu}_2\text{O}$  изменила свои электрофизические свойства, что дает возможность сделать вывод о перспективности таких пленочных композиционных материалов для производства гибких газовых сенсорных пленок, в том числе пригодных для индикации качества продуктов питания («умная упаковка»).

## Литература

1. Смирнов М. А. Электроактивные композиты на основе полипиррола, полианилина и пористых пленок полиэтилена. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. – Санкт-Петербург. – 2007.
2. Композитные пленки на основе полипиррола, модифицированного магнетитом и красителями в матрице поливинилового спирта / Новик Х. А., Филиппович Л. Н., Игнатович Ж. В., Шахаб С. Н., Шумская Е. Е. // Междунар. научно-

техн. конф. молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022». – Минск, 23–24 марта 2022 г. – С. 235.

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

4. Композитные пленки на основе поливинилового спирта с добавками полианилина и наночастиц магнетита, золота и серебра Л. Н. Филиппович, Ж. В. Игнатович, Х. А. Новик: сбор. тр. 15 междунар. конф. «Пленки и покрытия – 2021». – С. 136–139.



## **НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА**

**Е. В. Овчинников, А. П. Возняковский,  
Е. И. Эйсымонт, А. А. Возняковский**

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы  
г. Гродно, Беларусь

3D печать является одним из наиболее быстро развивающихся методов создания изделий из полимерных материалов. Однако из-за того, что номенклатура материалов, которые можно использовать в конкретной методике полимерной 3D печати, довольно ограничена, в результате не всегда удается получить изделия с требуемым набором характеристик.

Одним из наиболее перспективных способов преодолеть данное затруднение является создание полимерных композитов с углеродными наноматериалами с использованием методов 3D печати. Углеродные наноматериалы, такие как графеновые наноструктуры, уже показали свою перспективность в качестве модифицирующих добавок при создании полимерных композиционных материалов с использованием классических методик. Однако, несмотря на всю перспективность графеновых наноструктур, их использование в 3D печати практически не выходит за лабораторные исследования. Такое несоответствие обуславливается несколькими причинами [1–3].

Во-первых, 3D принтеры как основное оборудование для 3D печати долгое время были слишком дорогими и

лишь сравнительно недавно стали доступны для широкого круга лабораторий и исследователей.

Во-вторых, конечные свойства композиционных материалов находятся в сильной зависимости от множества факторов: конкретный тип графеновой наноструктуры, число слоев, линейные размеры частиц, состав и концентрация функциональных групп, гомогенность распределения частиц в полимерной матрице, параметры печати при использовании конкретного метода и т. д.

В третьих, себестоимость графеновых наноструктур до сих пор остается достаточно высокой, в первую очередь из-за несовершенства методик их синтеза, что делает их применение в промышленности нерентабельным в т. ч. и в 3D печати, особенно учитывая стоимость 3D принтеров и исходных полимеров для 3D печати.

Графеновые наноструктуры являются сложным объектом и, как было отмечено выше, обладают множеством характеристик, таких как количество слоев, линейные размеры, состав и концентрация поверхностных групп, удельная поверхность и др.

Для получения эффективных полимерных композитов с нужным набором свойств необходимо знать, какая характеристика графеновых наноструктур оказывает ключевое влияние на конкретные конечные свойства полимерного композита, что, в свою очередь, позволит определить механизмы изменения конечных свойств полимерных композитов. При этом, в зависимости от метода создания полимерных композитов, влияние конкретной характеристики графеновых наноструктур может изменяться. Поэтому для практического внедрения графеновых наноструктур в новые методики, в частности в SLA метод 3D печати, необходимо исследование влияния характеристик графеновых наноструктур (линейные размеры, удельная

поверхность, состав и концентрация поверхностных групп) на комплекс прочностных (твердость по Шору, прочность на разрыв), триботехнических (коэффициент трения, износ материала), теплофизических (теплопроводность, теплоемкость) и электрических (электропроводность) свойств полимерных матриц на основе фотополимерных смол и конечных изделий из них, полученных методом SLA 3D печати.

Объектом исследований являлись полимерные композиционные материалы, модифицированные графеновыми наноструктурами. Углеродные и графеновые частицы были получены из различного органического сырья (лигнин, целлюлоза, крахмал и др.) методом СВС.

Для изготовления образцов композиционных материалов использовали фотополимерную смолу марки Nova3D. Для модифицирования фотополимерной матрицы применяли мультилисты графена (ТУ 23.99.14.130-006-16720618-2018). Концентрация модификатора составляла от 0,1 мас. % до 1 мас.%. Образцы для исследований формировали на оборудовании для аддитивного получения полимерных изделий из фотополимерных смол марки SparkMaker (3D принтер). Дополнительно полученные образцы обрабатывались УФ-излучением в течение 300 с.

Также для изготовления образцов композиционных материалов использовали фотополимерную смолу марки Anycubic 450 nm. Для модифицирования фотополимерной матрицы применяли графеновый модификатор, полученный из шихты «70 мас.% глюкоза – 30 мас.% нитрат аммония» и шихты «70 мас.% целлюлоза, 30 мас.% нитрат аммония». Концентрация модификатора составляла от 0,0025 мас.% до 4 мас.%. Данные образцы также получали методом 3D печати.

Исследования структурных особенностей нанодисперсных графеновых частиц, получаемых по различным технологиям синтеза, а также морфологии и топографии поверхности композиционных материалов на базе фотополимеров, модифицированных графеновыми наночастицами, получаемыми СВС-синтезом, проводили методами оптической микроскопии (автоматизированный металлографический комплекс, ЗАО «Спектроскопические системы»), атомно-силовой микроскопии (NT-206, ОДО «Микротестмашины»), профилометрии (Surftest SJ-210, Mitutoyo).

Оценку поверхностных физико-химических свойств графеноподобных частиц, а также углеродных частиц, полученных методом СВС-синтеза, проводили по величине краевого угла смачивания (метод «неподвижной капли»). В соответствии с методикой исследования определяли значения краевого угла смачивания как минимум двух жидкостей с известными значениями параметра  $\gamma$  на твердой поверхности. Значения параметра  $\gamma$  твердого тела оцениваются на основе теоретических моделей Юнга, Оунса-Вендта, Неймана или Ву.

В качестве жидкостей, применяемых для исследований, использовали дистиллированную воду и вазелиновое масло. Графеноподобные частицы вводили в дистиллированную воду и вазелиновое масло в концентрациях от 0,01 мас.% до 1 мас.% В качестве субстратов использовали сталь Р6М5 и полиамид 6.

Исследование межмолекулярного взаимодействия в фотополимерных композитах, модифицированных нанодисперсными графеновыми частицами, полученными СВС-синтезом, проводили методом ИК-спектроскопии (Nicolet iS10 FTIR Spectrometer, Thermo Fisher Scientific; РВ 2201, ЗАО «СОЛАР», Беларусь).

Согласно полученных методом оптической и атомно-силовой микроскопии данных существуют области концентраций графенового модификатора, когда обеспечивается достаточно хорошая гомогенизация углеродного наполнителя в полимерной матрице. Для графенового модификатора, изготовленного из шихты (70 мас.% глюкоза – 30 мас.% нитрат аммония) и введенного в фотополимерную смолу Anycubic 450 nm данная концентрация составляет 2 мас.%. Для графенового модификатора, изготовленного из шихты «70 мас.% целлюлоза, 30 мас.% нитрат аммония» данная концентрация составляет 0,2 мас.%. Возможно ожидать при данных концентрациях модификатора наиболее высоких эксплуатационных характеристик изготавливаемых изделий. Согласно данным, полученных методом профилометрии, с увеличением концентрации углеродного модификатора наблюдается эффект агрегирования углеродных частиц, не зависимо от природы его происхождения.

Методом ИК-спектроскопии проведены исследования межмолекулярного взаимодействия в композиционных материалах на базе фотополимеров, модифицированных графеновыми наночастицами, получаемыми СВС-синтезом. Установлено, что основные полосы поглощения данного соединения находятся в области от  $500\text{ см}^{-1}$  до  $1800\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения, находящиеся в области  $2800\text{ см}^{-1} - 3000\text{ см}^{-1}$ , соответствуют скелетным колебаниям данного химического соединения. Можно также предположить, что смолы Anycubic 450 nm и Nova3D, являются достаточно близкими по химическому строению материалами. Введение частиц графена, полученного из шихты (70 мас.% глюкоза – 30 мас.% нитрат аммония) не приводит к изменению химической структуры полимера. Введение частиц графена оказывает существен-

ное влияние на химическое строение фотополимерной смолы Anycubic 450 nm при концентрации модификатора, полученного из полученного из шихты (70 мас.% целлюлоза – 30 мас.% нитрат аммония), 0,2 мас.% При данном содержании модификатора появляется дополнительная полоса поглощения в области  $1500\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании новых химических связей при введении данного типа модификатора.

Таким образом, основным механизмом, определяющим взаимодействие наномодификатора в объеме фотополимера, является образование сетки лабильных физических связей в объеме полимера. Образование такого типа связей должно существенно сказываться на электрических характеристиках полученных наноконпозиционных материалов.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ T21PM-169.

## Литература

1. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / В. Ю. Долматов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – №. 4. – С. 375–397.
2. Kobayashi T. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process // Applied Physics Letters. – 2013. – Т. 102, № 2.
3. Возняковский А. А. Структура и парамагнитные свойства графеновых нанопластин полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров // Журн. структ. химии. – 2020. – Т. 61. – № 5. – С. 868–876.

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРАМИ УГЛЕРОДА ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ**

**В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун**

Университет гражданской защиты МЧС Беларуси, г. Минск

Разработка и совершенствование ресурсо- и энерго-сберегающих технологий производства материалов имеет огромное значение для машиностроения. При этом получение качественных изделий невозможно без исследования влияния режимов консолидации исходных компонентов на конечные свойства изделия [1, 2].

Электроконтактное спекание порошковых материалов относится к числу технологий консолидации порошковых систем, позволяющих в значительной степени сохранить в спеченном материале исходную структуру исходных компонентов, что, в свою очередь, обеспечивает улучшение триботехнических и физико-механических характеристик получаемых изделий. Кратковременность электроконтактного спекания позволяет реализовывать процесс без создания специальной защитной атмосферы [3]. Высокие скорости нагрева позволяют замедлить процесс роста зерен и избежать поверхностной диффузии, которые обычно наблюдаются при низких скоростях нагрева. Однако, несмотря на важность данных вопросов, влияние режимов электроконтактного спекания на свойст-

ва получаемых порошковых материалов остаются малоизученным.

Цель работы заключалась в оптимизации технологических режимов формирования модифицированных наноструктурами углерода порошковых металлополимерных композиционных материалов на основе меди.

**Материалы и методика эксперимента.** В работе в качестве металлической матрицы покрытий использовался порошок меди ПМС-1 ГОСТ 4960-2017. В качестве наноразмерного наполнителя матрицы использовался комбинированный углеродный наноразмерный наполнитель, представляющий собой смесь углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода (ЛНУ). Содержание комбинированного углеродного наноразмерного наполнителя в материале составляло 0,07 мас. %.

В качестве полимерного наполнителя использовались порошки ПТФЭ ГОСТ 10007-80, плакированные оболочкой меди толщиной от 5 до 7 мкм. Плакирование поверхности частиц ПТФЭ осуществлялось путем химического осаждения меди из раствора медного купороса по ТУ 21-0282050-09-88.

Формирование покрытий осуществлялось при давлении 100–700 МПа, плотности электрического тока 100–600 А/мм<sup>2</sup> и времени спекания 0,5–2,5 с.

Интенсивность изнашивания определяли по изменению его линейных размеров в направлении нормальном к поверхности трения по формуле [4]:

$$I = \frac{\Delta h}{L_T},$$

где  $\Delta h$  – толщина изношенного слоя, м;  $L_T$  – путь трения, м.



Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 25.503-97 на универсальной испытательной машине типа ZD-20 (Германия). Испытания проводили при скорости нагружения 5 мм/с. За результат измерения принимали среднее значение пяти параллельных испытаний. Шкалу машины выбирали таким образом, чтобы измеряемые нагрузки находились в пределах 10–90 % от номинального значения шкалы. Образец центрировали по отношению к оси приложенной нагрузки.

Микротвердость и модуль Юнга материалов исследовали с помощью нанотестера с компьютерным управлением FISCHERSCOPE H100C (Fischer Co., Германия) по стандартным методикам.

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1–3 представлены результаты исследований влияния технологических режимов формирования модифицированных наноструктурами углерода металлополимерных композитов на величину значений предела прочности при сжатии, микротвердости, модуля Юнга и интенсивности изнашивания [35-А, 38-А]. Исследования зависимостей влияния технологических режимов формирования на физико-механические и триботехнические характеристики композиционных материалов на основе порошковых систем «медь – 6 мас.%, ПТФЭ – 0,07 мас.% (УНТ + ЛНУ)» показали, что сформированные при давлении прессования 400–500 МПа, плотности тока 400 А/мм<sup>2</sup>, времени спекания 1,4–1,5 с модифицированные наноструктурами углерода металлополимерные композиционные материалы обладают пределом прочности при сжатии 156–165 МПа, модулем Юнга 76–80 ГПа, микротвердостью 820–850 МПа и интенсивностью изнашивания 0,06–0,07 мкм/км [5, 6].

Таблица 1

Влияние давления прессования на физико-механические и триботехнические характеристики модифицированных наноструктурами углерода металлополимерных композитов

Давление прессования, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Интенсивность изнашивания, мкм/км	Микротвердость, МПа
100	69–78	36–41	0,26–0,3	300–340
200	115–123	54–57	0,16–0,19	450–490
300	150–158	73–77	0,1–0,12	580–610
400	156–165	76–80	0,06–0,07	820–850
500	158–166	75–80	0,06–0,07	830–855
600	157–165	77–81	0,06–0,07	840–870
700	159–164	76–80	0,06–0,07	845–870

Таблица 2

Влияние плотности тока на физико-механические и триботехнические характеристики модифицированных наноструктурами углерода металлополимерных композитов

Плотность тока, А/мм <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Интенсивность изнашивания, мкм/км	Микротвердость, МПа
100	80–85	36–39	0,23–0,27	340–350
200	100–108	48–51	0,13–0,15	490–510
300	140–146	63–65	0,09–0,1	680–690
400	157–164	77–80	0,06–0,07	830–850
500	141–147	64–67	0,08–0,09	780–800
600	112–121	50–52	0,18–0,2	500–530

Таким образом было установлено, что по критериям прочности и износостойкости оптимальное давление прессования составляет 400–500 МПа, оптимальное значение плотности тока – 400 А/мм<sup>2</sup>, оптимальное время спекания – 1,4–1,5 с.

Таблица 3

Влияние времени спекания на физико-механические и триботехнические характеристики модифицированных наноструктурами углерода металлополимерных композитов

Время спекания, с	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Интенсивность изнашивания, мкм/км	Микротвердость, МПа
0,5	90–95	39–40	0,15–0,17	350–380
1	138–143	63–66	0,09–0,1	660–690
1,5	157–165	76–80	0,06–0,07	825–850
2	142–145	69–73	0,08–0,09	800–830
2,5	102–106	50–54	0,12–0,14	740–770

Выполнена оптимизация технологических режимов электроконтактного спекания модифицированных наноструктурами углерода металлополимерных композиционных материалов. Анализ экспериментальных исследований по влиянию технологических режимов электроконтактного спекания на триботехнические и физико-механические характеристики получаемых композитов показал, что сформированные при оптимальных значениях давления прессования 400–500 МПа, плотности тока 400 А/мм<sup>2</sup>, времени спекания 1,4–1,5 с модифицированные наноструктурами углерода металлополимерные композиционные материалы обладают пределом прочности при сжатии 156–165 МПа,

модулем Юнга 76–80 ГПа, микротвердостью 820–850 МПа и интенсивностью изнашивания 0,06–0,07 мкм/км.

## Литература

1. Пасовец В. Н, Ильющенко А. Ф., Ковтун В. А., Плескачевский Ю. М. Порошковые нанокompозиты триботехнического назначения. – Минск: КИИ, 2016. – 295 с.

2. Kovtun V. Investigation of structure and physico-mechanical properties of composite materials based on copper – carbon nanoparticles powder systems / V. Kovtun, V. Pasovets, T. Pieczonka // Archives of metallurgy and materials. – 2015. – Vol. 60, Is. 1. – P. 51–55.

3. Ковтун В. А. Влияние режимов формирования порошковых нанокompозитов электроконтактным спеканием на их физико-механические свойства / В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2018. – Т. 9, № 1. – С. 44–48.

4. Мышкин Н. К. Трибология. Принципы и приложения / Н. К. Мышкин, М. И. Петроковец. – Гомель: ИММС НАНБ, 2002. – 304 с.

5. Study of thermal state of powder metal-polymer system during electrical contact sintering / V. Kovtun, V. Pasovets, Y. Mirchev, M. Mihovski, Y. Pleskachevsky // International Journal «NDT Days». – 2020. – Vol. 3, Is. 2. – P. 65–71.

6. Ковтун В. А. Исследование влияния режимов высокоскоростного электроконтактного спекания на износостойкость и физико-механические характеристики металлополимерных нанонаполненных композитов / В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 331–335.

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СКОМКАННОГО ГРАФЕНА ОТ МОРФОЛОГИИ  
СТРУКТУРЫ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**П. В. Полякова<sup>1,2</sup>, Ю. А. Баимова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический  
университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия  
polina.polyakowa@yandex.ru

Скомканный графен представляет собой углеродную структуру, состоящую из большого количества графеновых чешуек, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Подобные структуры в последнее время являются актуальной темой для исследований, поскольку они обладают уникальными механическими свойствами и при этом являются сверхлегкими материалами, что в результате открывает широкую перспективу для их применения в различных областях промышленности. В данной работе методом молекулярной динамики исследован скомканный графен двух морфологий. Проанализировано влияние структурных особенностей на механические свойства, такие как предел прочности и модуль Юнга.

Все расчеты проводились с использованием пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO [1]. В системе поддерживалось постоянство температуры

300 К с помощью термостата Носе-Хувера. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях.

В качестве начальной структуры выбран скомканный графен двух различных морфологий (рис. 1). Структура А – чешуйки одной и той же формы, одинакового размера (монодисперсная), структура Б – графеновые чешуйки разных размеров и формы (полидисперсная).

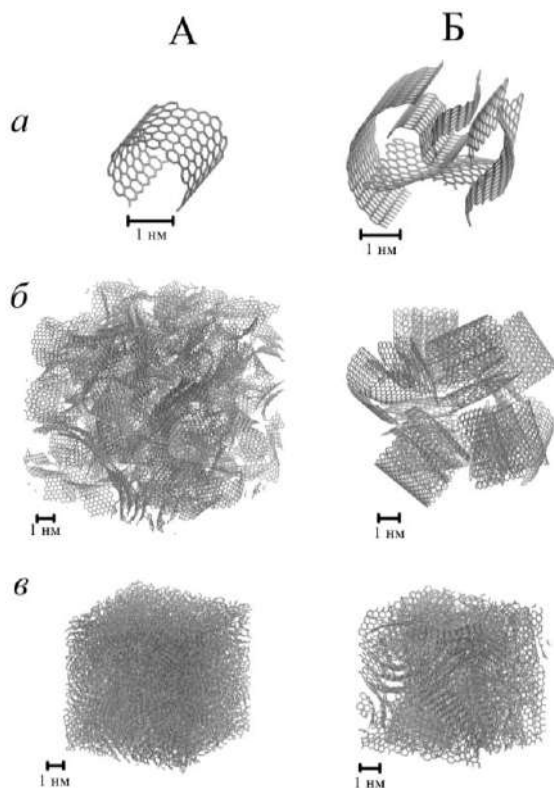


Рис. 1. Начальные структуры скомканного графена двух различных морфологий: А – монодисперсная, Б – полидисперсная. а – единственный структурный элемент, б – структура до сжатия, в – структура после гидростатического сжатия

Структурным элементом для монодисперсного скомканного графена является графеновая чешуйка, состоящая из 252 атомов углерода, вырезанная из углеродной нанотрубки диаметром около 1 нм. Для структуры Б единичный элемент значительно сложнее и состоит из чешуек разного размера и формы. Как показано на рис. 1, *a* взяты шесть различных чешуек: количество атомов в одной чешуйке графена составляет от 80 до 500, в среднем 228 атомов. Эти чешуйки объединяются в исходную структуру с помощью самодельной программы, которая позволяет случайным образом вращать единичный элемент и повторять вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  нужное количество раз. Для получения структуры близкой к реальной форме чешуек образцы выдерживаются при комнатной температуре в течение 100 пс. Данный процесс используется для ускорения образования новых  $sp^2$ - или  $sp^3$ -связей между атомами с оборванными связями на краях чешуек. Следует отметить, что атомы углерода на краях графеновых чешуек имеют  $sp$ -гибридизацию. Далее применяется гидростатическое сжатие ( $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$ ) при 300 К (рис. 1, *в*).

Для исследования влияния морфологии структуры на механические свойства графенового волокна проводится одноосное растяжение с постоянной скоростью деформации  $0,005 \text{ пс}^{-1}$ . На рис. 2, *a* для сравнения представлены кривые напряжение–деформация для одноосного растяжения вдоль оси  $x$  для двух структур. Представлены также структуры в критических точках в процессе растяжения (рис. 2, *б*).

В точке I наблюдается первое падение на кривой напряжение–деформация, что связано с появлением первой нанопоры для структуры Б. Фактически для структуры А первые значимые поры появляются в точке II.

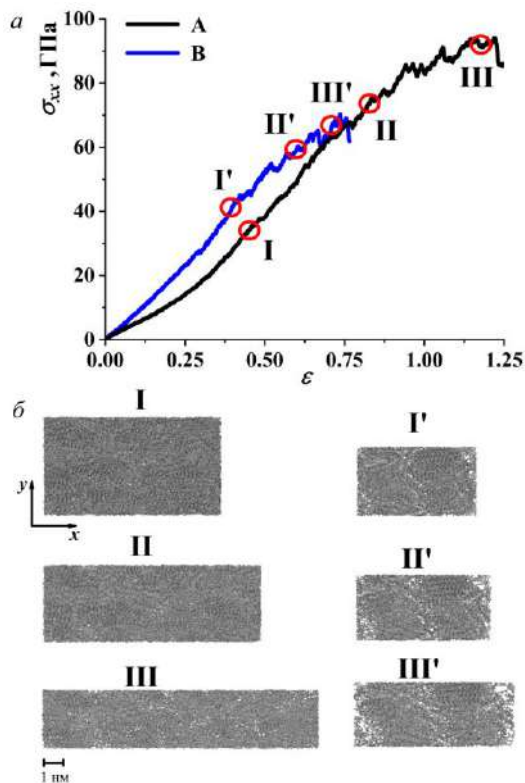


Рис. 2. Кривые напряжение–деформация при одноосном растяжении для скомканного графена двух морфологий (а) (А – монодисперсная, В - полидисперсная); Структуры в критических точках, показанных на кривой: слева – структура А, справа – структура В (б)

Монодисперсная структура А имеет почти в два раза большую критическую деформацию и предел прочности, что связано с тем, что в процессе гидростатического сжатия все чешуйки объединились в более однородную структуру, а равенство чешуек (по размерам) позволило получить гораздо больше  $sp^3$ -связей на краях чешуек.



Установлено, что при неупругой деформации монодисперсный смятый графен обладает более высокой прочностью и может растягиваться до больших удлинений. Для двух структур были получены достаточно высокие пределы прочности [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-72-10112).

### **Литература**

1. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interaction // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. – P. 6472–6486.
2. Baimova J. A., Polyakova P V., Shcherbinin S. A. Effect of the Structure Morphology on the Mechanical Properties of Crumpled Graphene Fiber // Fibers. – 2021. – Vol. 9. – P. 85.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЬЮГАТА ГРАФЕНОВАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА–МОЛЕКУЛА ДОКСОРУБИЦИНА

А. Л. Пушкарчук<sup>1,2</sup>, Т. С. Хлопина<sup>2,3</sup>, Д. Б. Мигас<sup>3</sup>,  
Dominik Ludewig Michels<sup>4</sup>, Dmitry Lyakhov<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, г. Минск, tatianakhlorina66@gmail.com

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

<sup>4</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, 4700 King Abdullah University of Science  
and Technology, Saudi Arabia dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa

*Представлены результаты квантово-химического моделирования атомарной и электронной структуры графеновой квантовой точки (GQD) и конъюгата графеновая квантовая точка – доксорубицин (GQD–DOX). Расчет электронной структуры проводился с целью выяснить зависимость биологической активности изучаемых структур от их состава и электронной структуры. Показано, что в случае формирования комплекса GQD–DOX, нанографен является не просто инертным носителем биологически активного препарата DOX, но и повышает биологическую активность конъюгата по сравнению с DOX.*

Среди углеродных наноматериалов графеновые квантовые точки находят широкое применение, в частности, они используются для доставки лекарственных препаратов. Доксорубицин (DOX) является одним из

химиотерапевтических средств, которое используется при лечении раковых заболеваний. Однако недостатком DOX является его плохая избирательность по отношению к клеткам-мишеням и неконтролируемое распределение по организму, что вызывает серьезные побочные эффекты. Следовательно, требуется разработка нетоксичных носителей для доставки лекарств с хорошей проницаемостью в опухолевой ткани, высокой на-грузочной способностью и контролируемым вы-свобождением лекарственного средства. Одним из таких носителей являются графеновые квантовые точки (GQD) [1–3]. В работе в рамках квантово-химического метода DFT/M062X/cc-pvdz проведены расчеты как для индивидуальных соединений, так и для их конъюгатов в двух вариантах: изолированные молекулы в вакууме и в водной среде, что имитирует ситуацию в живых клетках. Водная среда моделировалась в приближении PCM .

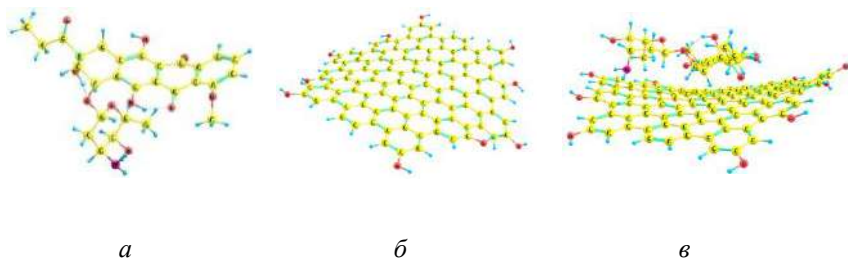


Рис. 1. Атомная структура: *a* – DOX, *б* – GQD\_ C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>,  
*в* – GQD\_ C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub> – DOX после полной оптимизации геометрической структуры

Ключевые характеристики биологической активности молекулы в теории граничных молекулярных орби-

талей (ГМО) – это величины  $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$  – разность энергий низшей свободной и высшей занятой молекулярной орбитали соответственно, которые взяты из результатов расчета электронной структуры молекулы либо конъюгата,  $\eta$  – глобальная жесткость системы, которая в приближении конечных разностей определяется:

$$\eta = (E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2 = \Delta E/2. \quad (1)$$

Другой глобальный дескриптор химического соединения – мягкость – равен:

$$S = 1/(2\eta), \text{ т.е. } S = 1/(E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}) = 1/\Delta E.$$

Сравнительный анализ электронной структуры DOX и конъюгата  $\text{GQD-C}_{114}\text{H}_{20}(\text{OH})_{10}$  (рис. 2 и табл. 1) показал, что энергетическое положение граничных орбиталей (ГО) для DOX заметно изменяется при попадании в водную среду, при этом  $\Delta E$  изменяется от 5.6326 до 5.5487 эВ, что говорит об увеличении биологической активности DOX при попадании в водный раствор.

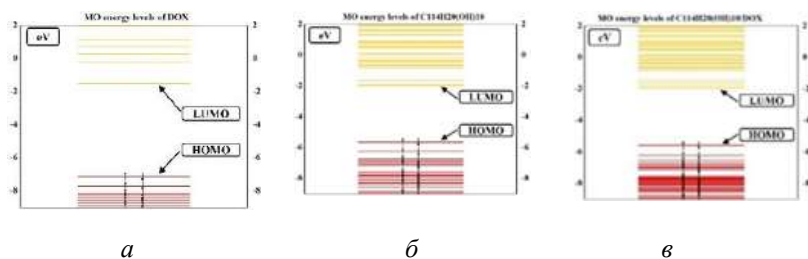


Рис. 2. Электронная структура: *a* – DOX, *б* –  $\text{GQD-C}_{114}\text{H}_{20}(\text{OH})_{10}$ , *в* –  $\text{GQD-C}_{114}\text{H}_{20}(\text{OH})_{10}$  – DOX после полной оптимизации геометрической структуры без учета растворителя (воды)

В то же время положения ГО DOX по сравнению с ГО конъюгата GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>-DOX в случае отсутствия воды  $\Delta E$  изменяется от 5.6326 до 3.6189 эВ, а в водном растворе с 5.5487 до 3.6289 эВ, что говорит об увеличении биологической активности и взаимодействия конъюгата по сравнению с индивидуальной молекулой DOX за счет атомов, формирующих GQD.

Таблица 1

Сравнительный анализ электронной структуры DOX и GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>-DOX

Параметры	DOX		GQD_C <sub>114</sub> H <sub>20</sub> (OH) <sub>10</sub> -DOX	
	В безводной среде	В воде	В безводной среде	В воде
LUMO	-1.5092	-1.7947	-1.9637	-2.2504
HOMO	-7.1418	-7.3434	-5.5826	-5.8793
$\Delta E$	5.6326	5.5487	3.6189	3.6289
$\eta$	2.8163	2.7744	1.8095	1.8145
$S$	0.1775	0.1802	0.2763	0.2756

Величина глобальной жесткости  $\eta$  (1) при переходе от молекулы DOX к конъюгату в случае отсутствия воды уменьшается от 2.8163 до 1.8095, а в водном растворе от 2.7744 до 1.8145.

Таким образом, установлено, что для DOX и конъюгата GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>-DOX имеет место уменьшение величины  $\Delta E$  и величины глобальной жесткости, что говорит о повышении реакционной способности конъюгата по сравнению с DOX и, как следствие, увеличению степени биологической активности конъюгата

GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>-DOX по сравнению с DOX как без воды, так и при попадании в водный раствор.

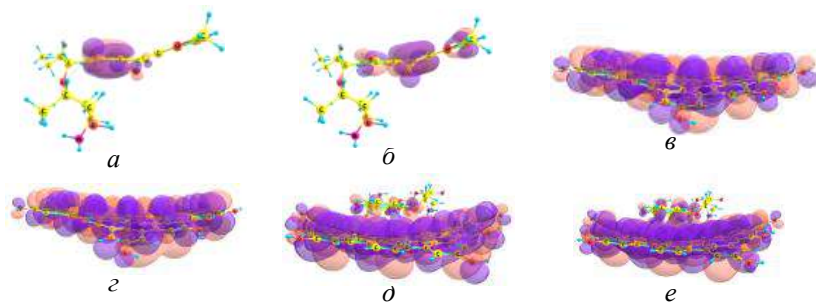


Рис. 3. Локализация НОМО и LUMO исследуемых конъюгатов в виде 3D изоповерхностей с различных точек зрения без учета растворителя (воды): *a* – НОМО, *б* – LUMO – DOX, *в* – НОМО, *г* – LUMO – GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>, *д* – НОМО – GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub> – DOX, *е* – LUMO – GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub> – DOX

Сравнительный анализ локализации ГО для DOX и конъюгата GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>-DOX (рис. 3), показал, что для конъюгата ГО локализованы на атомах, образующих GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>, следовательно, формирование конъюгата приводит к увеличению биологической активности конъюгата по сравнению с индивидуальной молекулой DOX за счет атомов формирующих GQD.

Таким образом, показано, что связывание молекулы доксорубина с GQD в конъюгате осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых и нековалентных π-π-взаимодействий между ароматическими системами обоих компонентов. В случае формирования комплекса GQD\_C<sub>114</sub>H<sub>20</sub>(OH)<sub>10</sub>-DOX, нанографен является не просто инертным носителем биологически активного препарата DOX, но и повышает биологическую активность конъюгата.

The work was carried out within the framework of the State Research Programs “Convergence 2025”. All Gaussian 16 package computations were performed on KAUST’s Ihex HPC. The authors thank the KAUST Supercomputing Core Lab team for assistance with execution tasks on Skylake nodes.

## **Литература**

1. Sawy A. M., Barhoum A., Gaber S. A. A., El-Hallouty S. M., Shousha W. G., Maarouf A. A., Khalil A. S. G. Insights of doxorubicin loaded graphene quantum dots: Synthesis, DFT drug interactions, and cytotoxicity // *Materials Science and Engineering: C* 122. – 2021. – 111921.

2. Duana Q., Maa Y., Chea M., Zhanga B., Zhangb Y., Y. Lia. Fluorescent carbon dots as carriers for intracellular doxorubicin delivery and track // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – № 49. – 2019. – P. 527–533.

3. Munir I., Perveen M., Nazir S., Khera R. A., Ayub A. R., Iqba J.. Therapeutic potential of graphyne as a new drug-delivery system for daunorubicin to treat cancer: A DFT study // *Journal of Molecular Liquids*. – № 336. – 2021. – 116327.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ  
ХИМИИ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ  
ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА**

**В. А. Пушкарчук<sup>1</sup>, В. Л. Шапошников<sup>1</sup>,  
А. В. Кривошеева<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>2</sup>**

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

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

Графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является новым перспективным материалом для применения в фотокатализе и оптоэлектронике благодаря простоте получения и распространенности составляющих его элементов. Однако фундаментальные свойства, термодинамика и кинетика формирования многослойных композитов из графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), а также особенности их электронных свойств, остаются малоизученными. В проведенных нами исследованиях с использованием квантово-химических расчетов моделировали осаждение одного слоя CN на поверхность  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Его поверхность моделировали одним слоем 1CN ( $\text{C}_{18}\text{N}_{27}\text{H}_9$ ), для которого не проводилась релаксация расположения атомов (рис. 1). Осаждение второго слоя моделировали добавлением в систему еще одной структуры  $\text{C}_{18}\text{N}_{27}\text{H}_9$  с формированием наноструктурированного композита (НК) 1CNop/1CN ( $\text{C}_{18}\text{N}_{27}\text{H}_9$ )op/( $\text{C}_{18}\text{N}_{27}\text{H}_9$ ) (рис. 2). При этом для данного НК обозначение 1CNop означает, что проводилась оптимизация геометрии только



осаждающегося слоя 1CNор. Атомы слоя 1CN фиксировались. Оптимизация проводилась в рамках полуэмпирического метода PM3.

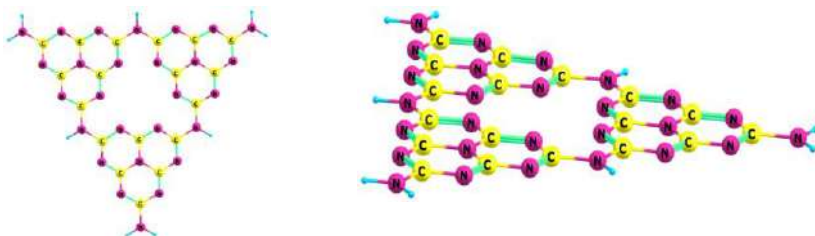


Рис. 1. Структура 1CN ( $C_{18}N_{27}H_9$ )

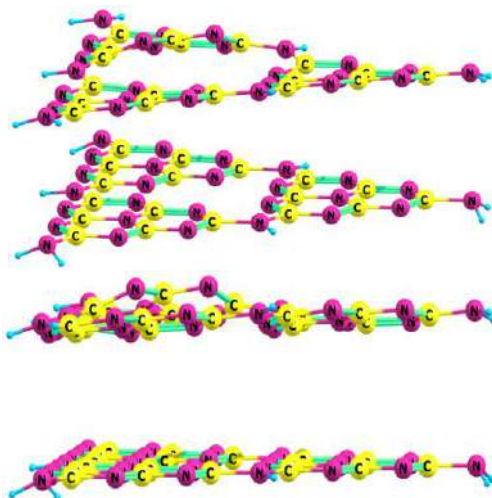


Рис. 2. Структура 1CNор/1CN после оптимизации расположения атомов в верхнем слое методом PM3. 1CNор имеет искаженную структуру в центральной области отсутствия атомов.

Атомы водорода не пописаны

Для данного НК была рассчитана электронная структура методом HF-3с [1].

На рис. 3 представлены результаты расчета полной плотности состояний (ППС) соответствующих структур, полученные в результате расчета электронной структуры.

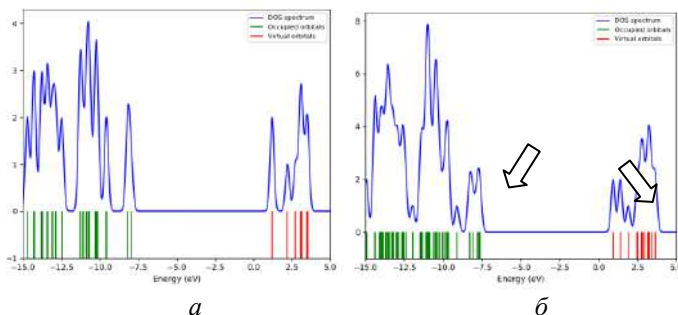


Рис. 3. ППС для 1CN ( $C_{18}N_{27}H_9$ ) (а) и 1CNop/1CN ( $C_{18}N_{27}H_9$ )op/ ( $C_{18}N_{27}H_9$ ) (б). Стрелками указаны акцепторные состояния для дырок (слева) и электронов (справа)

В таблице указаны значения энергии высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО или НОМО и LUMO соответственно), и  $\Delta E = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$  – разность энергий низшей свободной и высшей занятой молекулярной орбитали соответственно. В рамках использования терминологии электронной структуры твердого тела НОМО сопоставляется с краем валентной зоны, LUMO – с дном зоны проводимости, а  $\Delta E$  – с запрещенной зоной.

Значения энергии (эВ) для структур g- $C_3N_4$

	1CN	1CNop/1CN
LUMO	1,207922924	0,910500136
НОМО	-7,945242968	-7,62877206
$\Delta E$	9,153165892	8,539272196

На рис. 4 приведены результаты расчета локализации НОМО и LUMO исследуемых НК в виде 3D изоповерхностей.

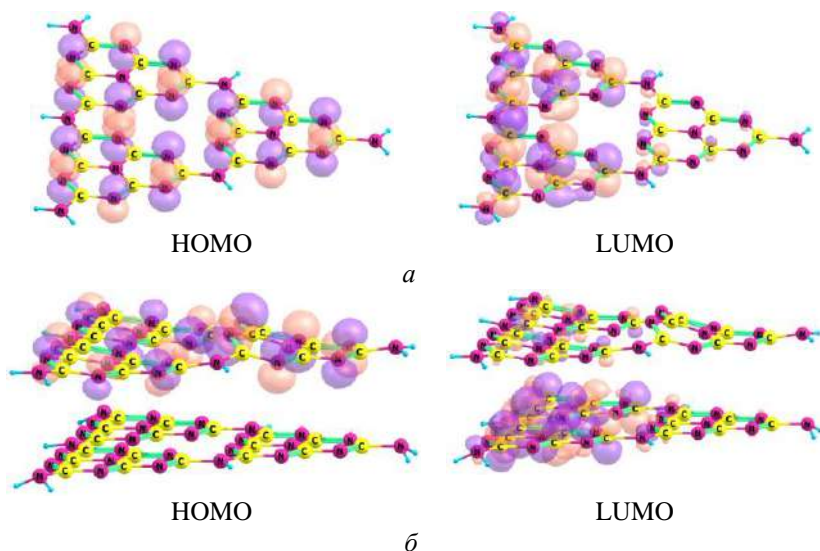


Рис. 4. Локализация НОМО и LUMO исследуемых структур в виде 3D изоповерхностей: 1CN (*a*), 1CNop/1CN (*б*)

Композиты из монослоев  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  формируются устойчивыми нековалентно связанными комплексами.

При формировании поверхностного слоя (1CNop) происходит его искажение в центральной области отсутствия атомов с образованием поверхностной волнообразной структуры плотностей электронных состояний.

Симметричное расположение величины ППС относительно центра между значениями энергий НОМО и LUMO (-3,37 эВ) по аналогии с графеном можно рассматривать как начало формирования точки Дирака в этой точке.

Уменьшение  $\Delta E$  с ростом количества слоев свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны с увеличением размера НК.

Край валентной зоны (НОМО) CN формируется за счет волновых функций локализованных на атомах N, а потолок зоны проводимости (LUMO) – за счет волновых функций локализованных на атомах C.

При формировании поверхностного слоя 1CN<sub>top</sub> происходит электростатическое допирование 1CN [2] с образованием у края зоны проводимости 1CN в области 0,91 эВ акцепторного состояния, локализованного на атомах N, принадлежащих слою 1CN, которое может служить ловушкой захвата для электронов проводимости, а у края валентной зоны в области 0,91 эВ формируется донорное состояние, локализованное на атомах N, принадлежащих слою 1CN<sub>top</sub>, которое может служить ловушкой захвата для дырок.

## Литература

1. Frank Nees The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci – 2012. – Vol. 2. – No.1. – P. 73–78.
2. Novoselov K. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. Novoselov [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 306, No. 5696. – P. 666–669.

## МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ВОЛЬФРАМА С ГРАФЕНОПОДОБНЫМ УГЛЕРОДОМ

**И. В. Рязанов, В. П. Новиков, Д. И. Тишкевич,  
А. Л. Желудкевич, П. П. Васютченко, В. А. Ломоносов,  
В. Д. Живулько, С. А. Герман, А. А. Роткович,  
А. А. Бондарук, А. В. Труханов**

ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук  
Беларуси по материаловедению», г. Минск  
razanau@physics.by

Композиты на основе вольфрама являются перспективными материалами для изготовления эрозионно-стойких электрических контактов, диссипации тепла в высокомоощных микроэлектронных устройствах, экранирования ионизирующего излучения. Данная работа посвящена изучению влияния добавки графеноподобного углерода (ГПУ) на микроструктуру и теплопроводность спеченных порошковых композитов вольфрама.

**Синтез композитов.** В качестве исходных материалов использовались порошки вольфрама квалификации осч и ГПУ, синтезированного по оригинальной методике, основанной на синтезе соединения внедрения аммиаката щелочного металла в графит с последующим его разрушением / эксфолиацией [1]. Смесь исходных порошков предварительно гомогенизировали с использованием планетарной шаровой мельницы Fritsch Pulverisette шарами из карбида вольфрама в течение 1 ч при частоте вращения 300 об/мин. Спекание образцов проводилось методом изостатического горячего прессования [2] при давлении 5 ГПа

и температуре 1500 С в течение 3 мин. Были синтезированы образцы композитов в форме дисков диаметром 9–10 мм и толщиной 2–3 мм с содержанием ГПУ от 0,1 до 1,0 вес.%. После синтеза образцы шлифовались и полировались.

**Методики исследования.** Микроструктура синтезированных композитов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 10. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на микроскопе-спектрометре Confotec MR-350 SolInstruments с использованием возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 532 нм. Плотность образцов определялась гидростатическим взвешиванием. Теплопроводность композитов измерялась с использованием анализатора Netzsch LFA 467 HyperFlash в диапазоне температур от 20 до 80 С.

**Результаты и обсуждение.** Для морфологии поверхности синтезированных композитов характерно наличие «раковин», образовавшихся при шлифовании образцов. При этом количество подобных раковин, нехарактерных для безуглеродных образцов, увеличивается с ростом концентрации углеродной компоненты (рис. 1). Подобное откалывание частиц поверхности материала при шлифовании может происходить за счет расслоения углеродной компоненты композита при условии сохранения ее графитоподобного слоистого строения.

Характерный размер частиц вольфрама в композитах составляет несколько сотен нанометров (рис. 2). При этом в сколах также наблюдаются полупрозрачные для электронной микроскопии углеродные листы, что подтверждает частичное сохранение структуры углеродной компоненты при спекании.

Спектры КРС синтезированных композитов (рис. 3) содержат пики, характерные для ГПУ: так называемые D, G и 2D пики около  $1350$ ,  $1600$  и  $2700\text{ см}^{-1}$ ; а также пики, характерные для карбида вольфрама около  $700$  и  $800\text{ см}^{-1}$ . Для образца с минимальным содержанием углеродной компоненты в спектрах преобладают пики карбида, а с увеличением её содержания — пики гексагонального углерода.

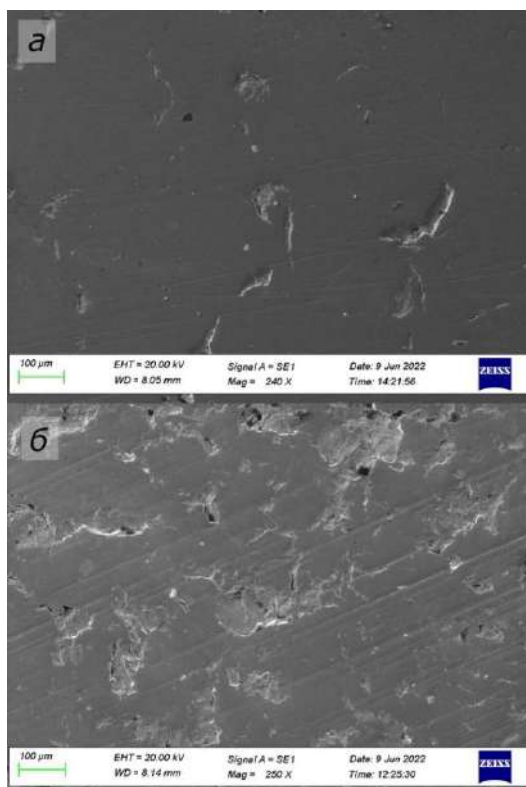


Рис. 1. Изображения РЭМ поверхности образцов композитов с увеличением 250х с содержанием ГПУ 0,1% (а) и 1,0% (б)

Плотность композитов W-ГПУ (рис. 4) с концентрацией углеродной компоненты до 0,3% отличается от плотности аналогично спеченного безуглеродного образца незначительно и составляет около  $17,5 \text{ г/см}^3$ . При дальнейшем увеличении содержания ГПУ плотность композитов снижается.

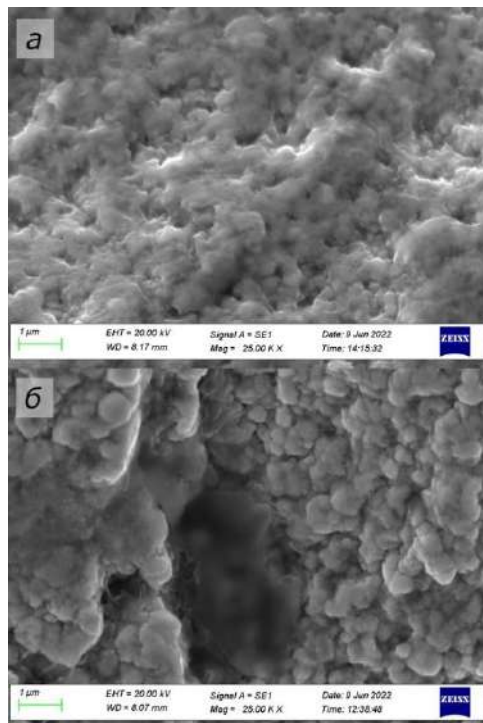


Рис. 2. Изображения РЭМ поверхности сколов с увеличением 25000х для композитов с содержанием ГПУ 0,1% (а) и 1,0% (б)

Теплопроводность спеченного при данных условиях чистого вольфрама составила 66–68 Вт/(м·К). Зависимость теплопроводности композита с ГПУ от содержания угле-



родной компоненты имеет максимум при 0,3%. Максимальная достигнутая теплопроводность при 20 С составила 279 Вт/(м·К), что приблизительно в 4 раза выше, чем для образца без ГПУ, а также выше теплопроводности монолитного W (163 Вт/(м·К) при 300 К).

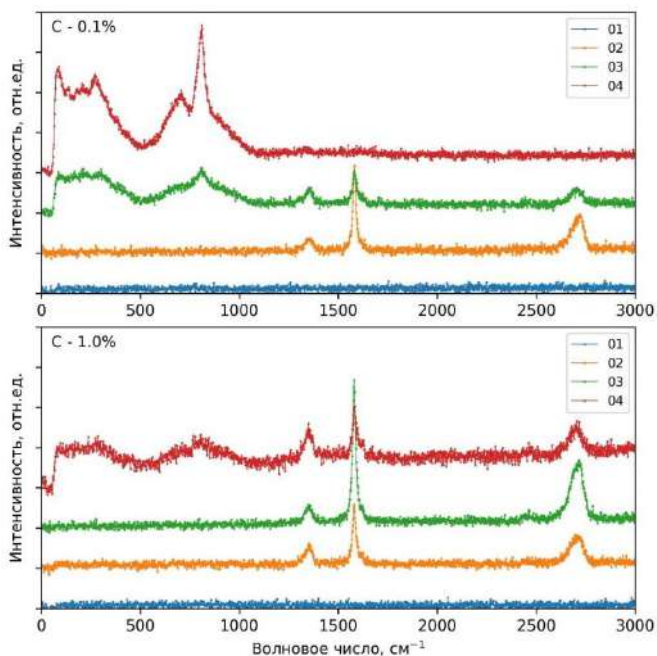


Рис. 3. Спектры КРС композитов с содержанием ГПУ 0,1 и 1,0%, снятые в четырех различных точках каждого из образцов

Методом горячего изостатического прессования с добавлением ГПУ были синтезированы вольфрам-углеродные композиты, содержащие углерод как в исходной графеноподобной форме, так и виде карбида вольфрама.

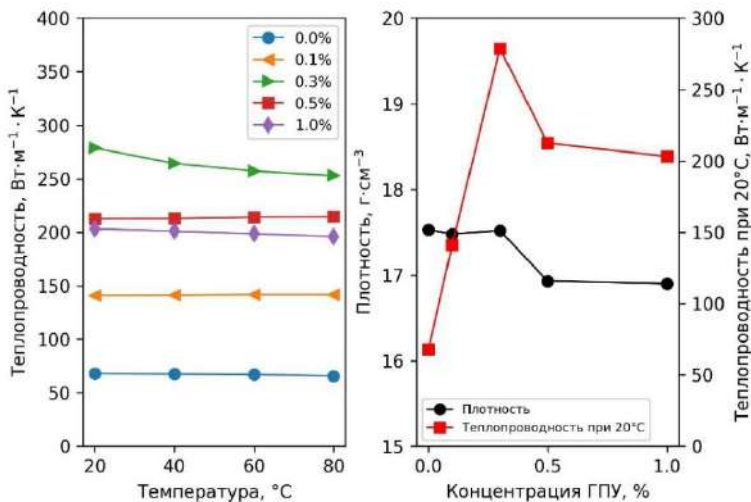


Рис. 4. Теплопроводность и плотность композитов с различным содержанием ГПУ

При малых концентрациях (до 0,3%) добавка ГПУ позволяет значительно увеличить теплопроводность спекаемого композита без существенного изменения его плотности. Дальнейшее увеличение концентрации ГПУ приводит к снижению как плотности, так и теплопроводности, а также потенциальному снижению механических характеристик композита за счет менее однородного распределения графеноподобной фазы по композиту.

## Литература

1. Novikau U. Novel method of graphite exfoliation / U. Novikau, I. Razanau, S. Filipovich // MRS Advances. – 2016. – Vol. 1, No. 19. – P. 1395–1400.
2. Tishkevich D. Isostatic Hot Pressed W–Cu composites with Nanosized Grain Boundaries: Microstructure, Struc-

ture and Radiation Shielding Efficiency against Gamma Rays /  
D.I. Tishkevich, T. I. Zubar, A. L. Zhaludkevich [et al.] // Na-  
nomaterials. – 2022. – Vol. 12. – P. 1642.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В CdAs<sub>2</sub> ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Л. А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А. Н. Бабушкин<sup>2</sup>,  
А. В. Тебеньков<sup>2</sup>, Н. В. Мельникова<sup>2</sup>, Я. Ю. Волкова<sup>2</sup>,  
С. Ф. Маренкин<sup>3,4</sup>, А. И. Риль<sup>3</sup>,  
М. М. Гаджиалиев<sup>1</sup>, З. Ш. Пирмагомедов<sup>1</sup>,  
В. С. Захвалинский<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского  
научного центра Российской академии наук, г. Махачкала

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Институт естественных  
наук и математики, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСиС», г. Москва, Россия

<sup>5</sup>Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет, г. Белгород, Россия

В монографии [1] дан детальный обзор методам синтеза и исследованиям физических свойств диарсенида кадмия, это соединение (CdAs<sub>2</sub>), кристаллизуется в тетрагональной сингонии (рис. 1) с пространственной группой  $D_{4h}^{10} = I4_122$  [1], которая представляет собой эллипсоид вращения, ориентированный вдоль оси C<sub>4</sub>. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из температурной зависимости сопротивления, равна 1.14 эВ (300 К) [1].

На рис. 2 представлена дифрактограмма исследованного нами образца диарсенида кадмия в алмазной камере при атмосферном давлении. Видны рефлексы ис-

ходной тетрагональной фазы и пики, принадлежащие рениевой гаскете.

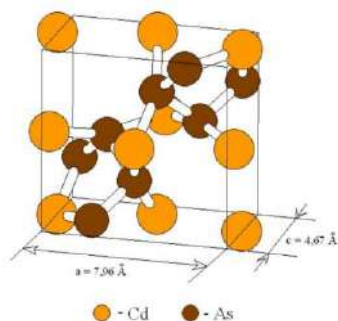


Рис. 1. Кристаллическая структура диарсенида кадмия  $\text{CdAs}_2$  [1]

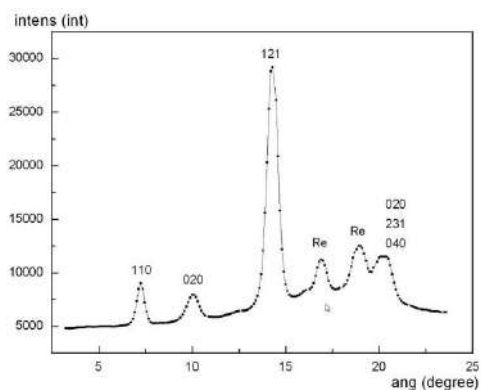


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{CdAs}_2$  в алмазной камере при атмосферном давлении

При исследовании динамики фазовых превращений на основе барических зависимостей удельного сопротивления  $\rho(P)$  и коэффициента Холла  $R_H(P)$  монокристаллических образцов  $n\text{-CdAs}_2$  [2–6] (рис. 3) обнаружено, что удельное сопротивление с ростом давления увеличивается.

На барических зависимостях  $\rho(P)$  наблюдаются три пика при  $P = 1.8$ ; 3 и 5.5 ГПа, возможно, что максимумы при  $P = 1.8$  и 3 ГПа связаны с особенностями зонной структуры CdAs<sub>2</sub>. Максимум при  $P = 5.5$  ГПа был идентифицирован как структурный фазовый переход.

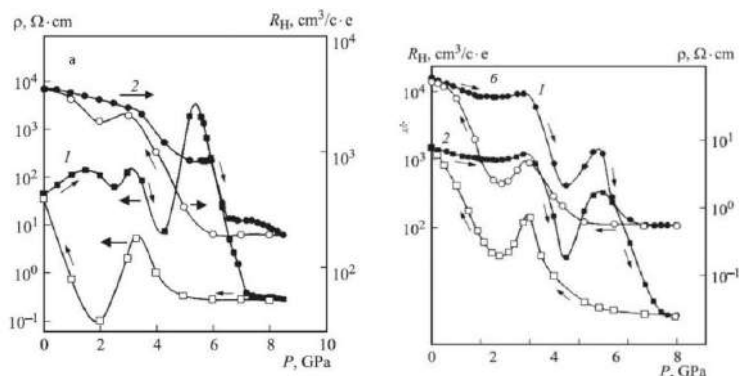


Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления (1) и коэффициента Холла (2) от давления для CdAs<sub>2</sub> в направлении [001] (а) и [100] (б) [6]

Изучение нелегированных образцов  $n$ -CdAs<sub>2</sub> показало, что в запрещенной зоне имеются один мелкий донорный уровень с энергией  $\varepsilon_{1c} \leq 0.02$  эВ и два глубоких донорных уровня  $\varepsilon_{2c} = 0.26$  эВ,  $\varepsilon_{3c} = 0.42$  эВ (индекс «с» означает, что энергия отсчитывается от дна зоны проводимости).

На барических зависимостях  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  при сбросе давления также наблюдали фазовый переход при  $P \approx 3.6$  ГПа.

Совпадение значений начальных точек зависимостей  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  при подъеме давления со значениями конечных точек этих кривых при сбросе давления свидетельствует об обратимости фазового превращения, об отсутствии

диссоциации и изменения фазового состава в исследованных образцах. Отсутствие рентгеноструктурных исследований при высоких давлениях  $P \leq 9$  ГПа не дает возможности более определенно судить о фазовом превращении в  $\text{CdAs}_2$  [2–6].

Дальнейшие измерения были продолжены в камере высокого давления (КВД) типа закругленный конус-плоскость. Для регистрации фазовых переходов при изменении структуры кристаллической решетки были проведены рентгеноструктурные исследования.

Данная работа является продолжением исследований  $\text{CdAs}_2$ , и была выполнена в Уральском федеральном университете с целью исследования термоэлектрических и гальваномангнитных свойств  $n\text{-CdAs}_2$  при комнатной температуре и давлении до 50 ГПа.

**Образцы и методика эксперимента.** Образцы  $\text{CdAs}_2$  были синтезированы и аттестованы в институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ РАН) [7]. Давление до 50 ГПа создавали в КВД с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, и служат контактами при измерении электрических свойств образцов, помещенных в КВД [8]. Исследуемые образцы, получаемые сжатием в КВД, имели толщину от 10 мкм до 30 мкм и диаметр около 0.2 мм. Градуировка КВД и технические детали подробно описаны в работах [8].

Измерения термо-ЭДС проводили при постепенном увеличении давления от  $\sim 16$  ГПа до максимального  $\sim 50$  ГПа через определенные барические интервалы, выдерживая образец перед тем, как провести измерение, некоторое время при каждом значении увеличивающейся нагрузки, и затем при последующем постепенном снижении давления до исходного значения.

Рентгеноструктурные измерения проводили в алмазной камере высокого давления с прозрачными наковальнями и окнами для ввода и вывода рентгеновского излучения (рис. 4). В качестве гaskety использовалась рениевая фольга. Средой, передающей давление, выступал жидкий аргон. Величина давления в камере оценивалась по сдвигу линии люминесценции рубина. Для съемки использовалось излучение  $K\alpha_1$  молибдена.

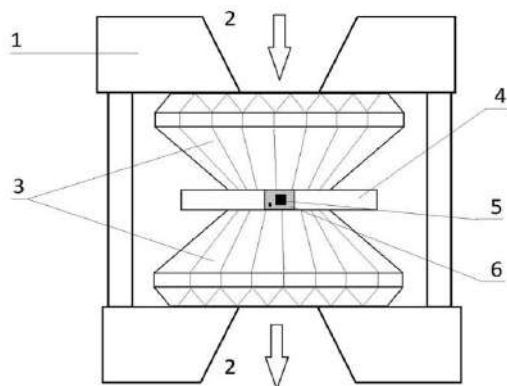


Рис. 4. Камера высокого давления с алмазными наковальнями для рентгеноструктурных исследований; 1 – корпус камеры, 2 – входные и выходные окна для рентгеновского излучения, 3 – алмазные наковальни, 4 – гasketa из рениевой фольги, 5 – образец, 6 – среда, передающая давление

Эксперимент проводился только при увеличении нагрузки, так как обратный ход затруднен тем, что возможна разгерметизация рабочего объема из-за необратимой деформации гaskety. Эти исследования проводились в Германии в университете города Байройт.

**Результаты эксперимента и обсуждение.** На рис. 5, а представлена зависимость магнитосопротивления



от давлений при различных значениях магнитного поля для первого цикла увеличения давления. Во всём диапазоне давлений наблюдалась область отрицательного магнитосопротивления (ОМС). Из рисунка можно выделить две области наибольшего изменения электросопротивления в магнитном поле (на рис. 5, *a* они отмечены стрелками).

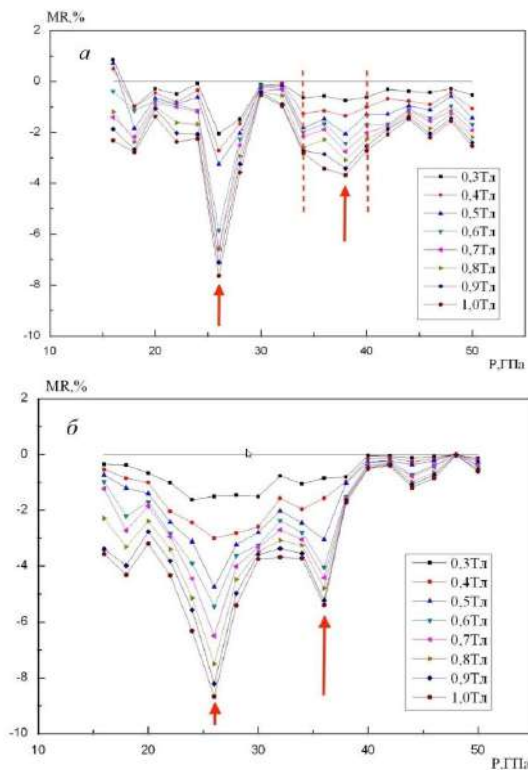


Рис. 5. Зависимость магнитосопротивления  $\text{CdAs}_2$  от давления при различных магнитных полях: первый цикл увеличения давления (*a*); – зависимость магнитосопротивления  $\text{CdAs}_2$  от давления второй цикл увеличения давления (*б*)

Первый пик при 26 ГПа соответствует отрицательно-му магниторезистивному эффекту величиной 8 % в поле 1 Тл. Второй пик более размытый находится в диапазоне давлений 34–40 ГПа величиной ОМС 4%.

При втором цикле увеличения давления (рис. 5, б) два пика сохраняются (отмечены стрелками), но меняется их форма. Первый пик, соответствующий давлению 26 ГПа становился более широким. Величина ОМС увеличивалась до 9 %. Второй пик локализовался и перешел в диапазон более низких давления до 36 ГПа. Величина ОМС выросла до 6 %. Во всех экспериментах по измерению магниторезистивного эффекта  $\text{CdAs}_2$  положение первого пика не менялось при циклировании давления, тенденцию к смещению в область низких давлений имел только второй пик.

Результаты исследований зависимости термо-ЭДС  $\text{CdAs}_2$  от давления для двух различных циклов представлены на рис. 6, а, б. Первый цикл (рис. 6, а) нагружения имеет гистерезис термо-ЭДС.

В начале цикла, до давления 30 ГПа, наблюдается монотонное, близкое к линейному, снижение термо-ЭДС. Начиная с давления 30 ГПа наклон зависимости резко меняется. Барическая зависимость термо-ЭДС изменяется с линейной на экспоненциальную. Величина термо-ЭДС от 240 мкВ/К при давлении 34 ГПа снижается до 50 мкВ/К при 50 ГПа. Уменьшение величины термо-ЭДС, повидимому, связано с влиянием давления на зонную структуру диарсенида кадмия, приводящему к уменьшению энергетического зазора и к росту проводимости.

На втором цикле (рис. 6, б) нагружения также наблюдается гистерезис, но петля значительно меньше по ширине и имеет минимальную разницу между начальным и конечным значениями термо-ЭДС при давлении 16 ГПа.

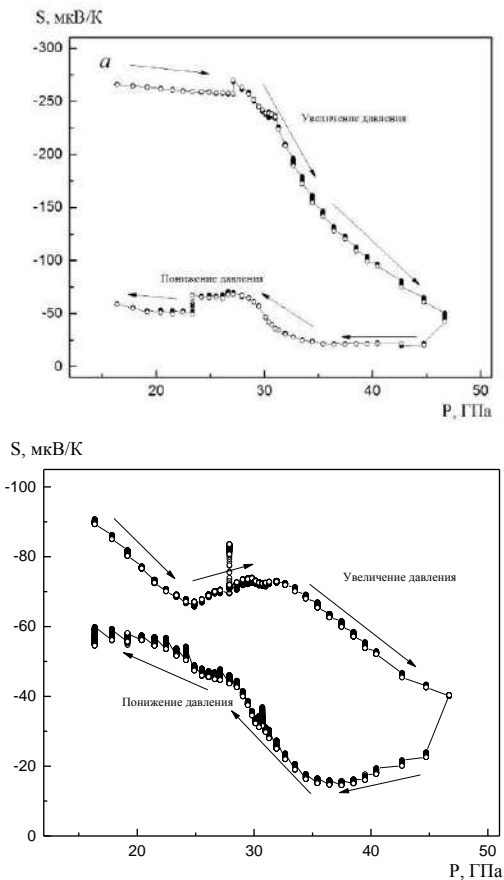


Рис. 6. Барическая зависимость термо-ЭДС: первый цикл (а), второй цикл (б)

Подобное явление наблюдалось и на барических зависимостях электросопротивления для первых двух циклов нагружения. Для всех прикладываемых давлений термо-ЭДС диарсенида кадмия имеет отрицательный знак, из чего можно сделать вывод о сохранении электронов

в качестве доминирующих носителей заряда до давления 50 ГПа.

При снижении давления аналогичным образом выделяются три диапазона давлений с разным характером зависимости термо-ЭДС от давления: 50–32 ГПа, 32–26 ГПа и 26–16 ГПа. Значение термо-ЭДС при этом изменяется не так значительно, как при первом цикле нагружения и возрастает только до значений 60 мкВ/К. Как и во всех предыдущих методах исследований, наблюдается тенденция к смещению давлений переходов в область более низких давлений при обратном ходе.

На втором цикле увеличения и снижения давления выделить три барических участка становится сложнее. Зависимость становится более гладкой во всем диапазоне давлений. Границы переходов устанавливаются на давлениях 28 и 36 ГПа и перестают меняться при дальнейшем циклировании. Значения термо-ЭДС при дальнейших циклах изменяются в среднем на 50 мкВ/К во всем диапазоне давлений.

С целью оценки изменения параметров ячейки тетрагональной фазы  $n\text{-CdAs}_2$  с давлением были проведены рентгенографические исследования.

На рис. 7 представлены полученные дифрактограммы при давлениях 6; 9.75; 19; 32.1 и 44.8 ГПа. Из рис. 7, *а* видно, что предсказанный в [6] по электрическим свойствам фазовый переход произошел при 6 ГПа. При давлении 9,75 ГПа значительная доля исходной тетрагональной фазы всё еще существует (рис.7, *б*). Новая фаза не идентифицирована, на рисунке ее пики обозначены как фаза 2.

При давлении 19 ГПа (рис. 7, *в*) на дифрактограмме пики исходной тетрагональной фазы отсутствуют.

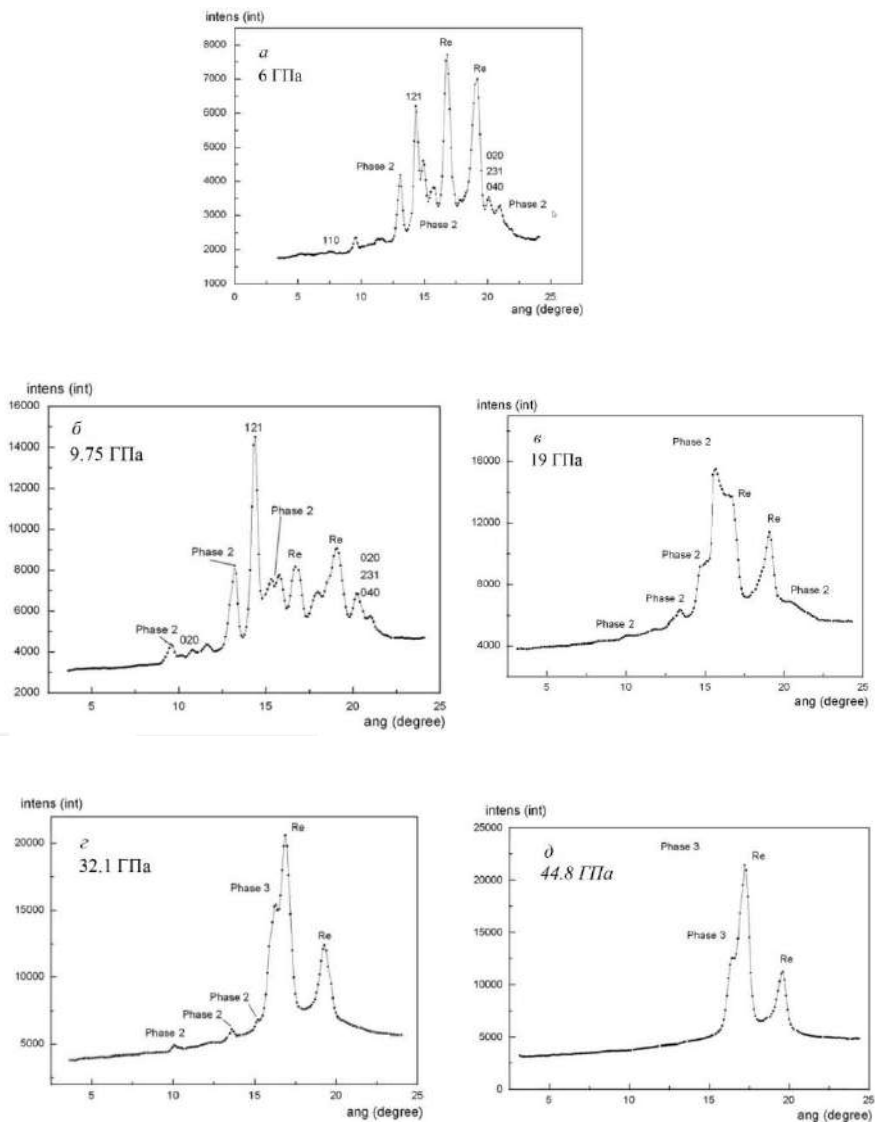


Рис. 7. Дифрактограммы при давлениях 6; 9.75; 19; 32.1 и 44.8 ГПа

При давлении 32,1 ГПа, кроме пиков фазы 2, на рентгенограмме появляется новый пик с высокой интенсивностью, который не относится к барической фазе 2 (рис. 7, з). При давлении 44,8 ГПа, кроме пиков рения, выделяется только один пик, который относится к высокосимметричной третьей фазе.

**Обсуждение результатов.** Обратимся к анализу полученных результатов. Ранее основные экспериментальные данные ОМС для  $n$ -CdAs<sub>2</sub>, были получены при низких температурах, и проанализированы в соответствии с моделью Тояцавы и в соответствии с теорией. Согласно гипотезе Тояцава между локализованными спинами носителей тока и электронами проводимости возможно обменное взаимодействие. Во внешнем магнитном поле происходит ориентация спинов по полю, при этом доля ориентированных по полю спинов возрастает с увеличением поля и уменьшением температуры. Сравнение результатов расчета с экспериментом показывает, что в рамках данной модели наш эксперимент неоднозначен. Для согласования теории с экспериментом приходится предполагать наличие большого количества гигантских по величине локализованных магнитных моментов.

Принципиально новая возможность объяснения ОМС открывается с изучением влияния магнитного поля на квантовые поправки к кинетическим коэффициентам слабо разупорядоченных электронных систем. Согласно этой теории ОМС диарсенида кадмия рассматривался в прыжковом режиме с переменной длиной прыжка вблизи перехода металл–неметалл и был проанализирован путем подгонки теоретической модели к экспериментальным данным.

Из полученных в данной работе результатов измерений магнитосопротивления у фаз высокого давления

однозначно определить природу отрицательного магнитосопротивления пока сложно.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, можно однозначно выделить два фазовых перехода в  $\text{CdAs}_2$  при высоких давлениях: при  $P \approx 6$  ГПа и  $P \geq 20$  ГПа.

В заключение следует отметить,  $\text{CdAs}_2$  сохраняет электронную проводимость до давлений 50 ГПа. Величина термо-ЭДС с ростом давления падает, но остается выше значений, характерных для металлов. Известно, что подобное поведение характерно для собственных полупроводников, когда концентрация электронов и дырок выравнивается и дырочный ток становится равным электронному, но, так как подвижность электронов выше, чем у дырок, термо-ЭДС остается отличной от нуля и знак, как правило, сохраняется отрицательный.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, можно однозначно выделить два фазовых перехода в  $\text{CdAs}_2$  при высоких давлениях: при  $P \approx 6$  ГПа и  $P \geq 20$  ГПа.

Таким образом, после нескольких циклов нагрузок удалось наблюдать резкое увеличение отрицательного магнитосопротивления в областях давлений, предшествующих структурным изменениям.

## Литература

1. Маренкин С. Ф., Трухан В. М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия Минск. – 2010. – С. 3.
2. Моллаев А. Ю., Сайпулаева Л. А., Арсланов Р. К., Маренкин С. Ф. Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, – № 4. – С. 405.
3. Mollaev A. Yu., Saypulaeva L. A., Arslanov R. K., Gabibov S. F., Marenkin S. F. High Pressure Research. – 2002. – Т. 22. – С. 181.

4. Моллаев А. Ю., Сайпулаева Л. А., Арсланов Р. К. и др. Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 263.
5. Моллаев А. Ю., Камилов И. К., Арсланов Р. К. и др., Журнал неорганической химии. – 2009. – Т.54, №1. – С. 122.
6. Моллаев А. Ю., Сайпулаева Л. А., Алибеков А. Г. и др. ФТП. – 2009. – Т. 43, вып.6. – С. 730.
7. Маренкин С. Ф., Раухман А. М., Маймасов А. Б., Попов В. А. Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1439.
8. Vereshchagin L. F., Yakovlev E. N., Vinogradov V. V. [et al.]. High Temperatures – High Pressures. – 1974. – No 6. – 499 p.



## **ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ГРАФЕН/МЕДЬ**

**Л. Р. Сафина, Ю. А. Баимова, К. А. Крылова**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
г. Уфа, Россия

Одной из важных на сегодняшний день задач является разработка композитов на основе скомканного графена и наночастиц металла с улучшенными механическими свойствами. В качестве металла-наполнителя рассматриваются, например, никель, алюминий, титан и медь. Для моделирования таких соединений как медь–углерод необходимо задать потенциал взаимодействия между отдельными атомами, который хранит основную информацию об их физических и химических свойствах. В связи с этим очень важно подобрать потенциал, который будет максимально точно описывать взаимодействие между различными материалами.

В литературе анализу и сравнению межатомных потенциалов для углеродных структур посвящен ряд работ [1]. Однако при исследовании механических свойств композитов потенциал может оказать влияние на любом этапе исследования как при изучении процесса формирования композита, так и его дальнейшего деформирования. В связи с этим данная работа посвящена анализу методом молекулярно-динамического (МД) моделирования влияния различных потенциалов межатомного взаимодействия

(ВОР, Морзе и ЕАМ-Морзе) на формирование композита графен–медь.

Потенциал порядка связи ВОР, который был разработан на основе квантово-механической теории, является одним из наиболее реалистичных потенциалов для описания системы медь–графен [2].

Второй вариант для описания взаимодействия между атомами меди и углерода – потенциал Морзе. Хотя потенциал Морзе является простым парным потенциалом, он может давать физически значимые результаты. Его преимуществом является то, что он быстро убывает с расстоянием, что позволяет уменьшить ошибки вычисления, связанные с введением в модель радиуса обрезания. Кроме того, данный потенциал достаточно хорошо описывает взаимодействие атомов металлов и его параметры для многих элементов известны [3].

Следующий способ описания взаимодействия металла и графена состоит в объединении двух потенциалов ЕАМ и Морзе. Реалистичный потенциал взаимодействия ЕАМ (метод погруженного атома) использовался для описания взаимодействия медь–медь [4].

Для получения композита используется подход, показанный в работе [5]. После того, как проводится моделирование процесса получения композита, оцениваются его механические свойства. Для оценки прочности, полученные композиционные материалы подвергают одноосному растяжению.

Рассмотрим кривые напряжение-деформация в процессе одноосного растяжения (рис. 1). Наиболее сильное отличие наблюдается для композита, моделируемого потенциалом ВОР. Хорошо видно, что для перехода от упругой к пластической деформации требуется приложение более высоких значений напряжения, чем для двух

других структур, рассмотренных потенциалами Морзе и ЕАМ-Морзе (около 60 ГПа), что объясняется более высокой жесткостью металлических наночастиц.

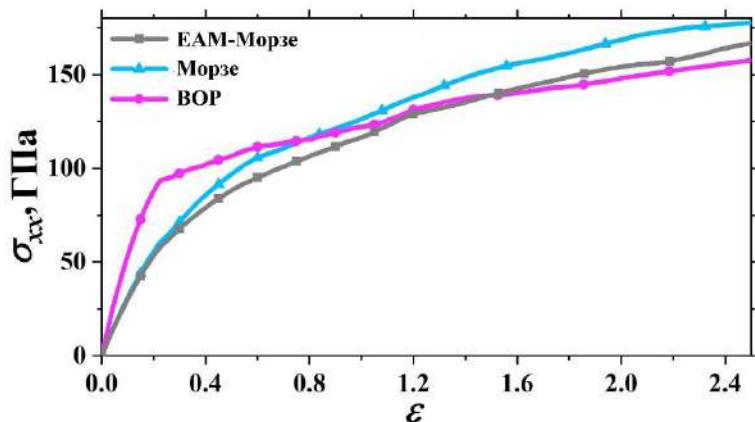


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация для структур, полученных с разными потенциалами межатомного взаимодействия в процессе одноосного растяжения

Поскольку в этих двух структурах для описания взаимодействия углерод–углерод используется потенциал Морзе, единственное различие заключается в описании наночастиц меди. Следовательно, параметры потенциала Морзе и ЕАМ дают приблизительно одинаковый результат.

Однако, несмотря на явное отличие, важно отметить, что для всех трех структур переход от упругой деформации к пластической происходит при степени деформации  $\epsilon = 0,22$ . Наибольшее растягивающее напряжение  $\sigma = 180$  ГПа достигается для композита, моделируемого потенциалом Морзе. Однако это не максимальное значение растягивающего напряжения, так как композит может

растягиваться за счет формирования углеродных цепочек. Так как целью работы является определение влияния и выбор наиболее подходящего потенциала для описания взаимодействия в структуре графен–Cu, композиционные материалы не были подвержены растяжению до разрушения.

На рис. 2 представлено распределение наночастиц меди в композите до ( $\epsilon = 0,0$ ) и после растяжения ( $\epsilon = 2,5$ ). В композите, моделируемым потенциалом ВОР, наночастицы меди остались кластерами и распределились по всей структуре (рис. 2, *а*). За счет того, что при моделировании потенциалом ВОР наночастицы более жесткие, при проведении одноосного растяжения наночастицы сохраняют свою форму, то есть не перераспределяются в системе, как в случае использования потенциалов Морзе и ЕАМ–Морзе. Более того, соседние частицы притягивались друг к другу, формируя кластеры большего размера.

Структура, полученная с использованием потенциала ЕАМ–Морзе, показывает результат близкий к тому, что получен с использованием только потенциала Морзе (рис. 2, *б*). В этом случае до растяжения наночастицы выглядят более рыхлыми, однако сохраняется полусферическая форма наночастиц. В процессе растяжения медь начинает равномерно растекаться вместе с чешуйками графена, как и в случае потенциала Морзе.

Потенциал Морзе делает наночастицы металла еще более мягкими и, следовательно, легко деформируемыми при сжатии. При этом сами наночастицы теряют кристаллический порядок. Еще одна причина почему атомы металла растекаются в структуре, это то, что в процессе гидростатического сжатия частицы расплавились, поскольку температура плавления частицы около 700 К, а температура обработки была выбрана 1000 К.

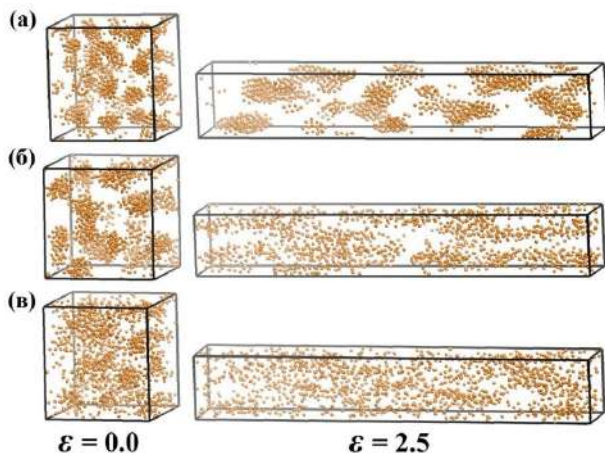


Рис. 2. Композит до и после одноосного растяжения с разными потенциалами межатомного взаимодействия: (а) ВОР; (б) ЕАМ–Морзе и (в) Морзе. Углеродная матрица не показана, показаны только атомы металла и обведены границы ячейки моделирования

В работе показано, что все три потенциала применимы для описания взаимодействия графена с медью. Однако из-за того, что потенциал ВОР учитывает даже электронную систему атомов, расчет становится более сложным и занимает длительное время. При этом качественного отличия результатов от тех, что получены с помощью Морзе и ЕАМ не наблюдается. Однако при использовании потенциала ВОР наночастицы меди обладают более высокой жесткостью, что приводит к разнице в процессе деформирования структуры. Тем не менее, применение потенциала ВОР не является необходимым, поскольку жесткость металлической частицы можно также задать параметрами потенциала Морзе, а более важным фактором является именно то, как сильно взаимодействуют частица меди и чешуйка графена.

Использованные в работе параметры потенциала Морзе для взаимодействия Cu-C дают достаточно слабое взаимодействие, что хорошо согласуется с результатами из литературы. Полученные композиты (не зависимо от типа потенциала) демонстрируют улучшенные механические свойства, такие как высокая пластичность и прочность.

## Литература

1. Tomas C [et all.]. Graphitization of amorphous carbons: A comparative study of interatomic potentials // Carbon. – 2016. – Vol. 109. – P. 681–693.
2. Zhou X. W., Ward D. K., Foster M. E. An analytical bond-order potential for carbon // Journal of Computational Chemistry – 2015. – Vol. 36. – P. 1719–1735.
3. Katin K. P., Prudkovskiy V. S., Maslov M. M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // Micro Nano Lett. – 2018. – Vol. 13. – P. 160–164.
4. Mendeleev, M. The interactions of self-interstitials with twin boundaries / M. Mendeleev, A. King // Philosophical Magazine. – 2013. – Vol. 93. – P. 1268–1278.
5. Safina L. R., Baimova J. A., Krylova K. A., Murzaev R. T., Shcherbinin S. S., Mulyukov R. R. Ni-Graphene Composite Obtained by Pressure-Temperature Treatment: Atomistic Simulations // Phys. Status Solidi RRL. – 2021. – Vol. 15. – P. 2100429.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ  
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ  
АЛЮМИНИЙ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ  
НА РАЗЛИЧНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
В ПАРАХ ТРЕНИЯ**

**А. Н. Скворцова, П. А. Кузнецов, А. Ф. Васильев**

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,  
г. Санкт-Петербург, Россия

Развитие технологии современного машиностроения, строительства, атомной энергетики и космических и наземных систем связи и навигации требует разработки новых перспективных материалов [1–3]. Различные изделия из этих материалов должны надежно работать в условиях высоких температур и арктического холода, при больших давлениях и в глубоком вакууме, в различных агрессивных средах, например, химическое производство. Одним из направлений является создание легких композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов. Это позволит снизить вес конструкции при сохранении высоких эксплуатационных характеристик и уменьшении стоимости изделия [4]. Для создания таких материалов была разработана технология получения функциональных покрытий из композиционных материалов на основе алюминий-углеродные нановолокна (Al–УНВ).

Актуальной задачей является изучение процесса синтеза УНВ непосредственно на порошке алюминия и получении новых износостойких покрытий на их основе с

последующим механолегированием углеродного наноматериала непосредственно в алюминиевую матрицу.

**Методы.** Углеродные нановолокна получены методом газофазного синтеза непосредственно на поверхности алюминиевого порошка [5–8]. Путем изменения концентрации никелевого катализатора были получены композиционные материалы, содержащие от 0,5 до 1,5 масс.% углерода.

Полученные порошки были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Углеродные наноструктуры имеют трубчатую конструкцию и практически полностью покрывают частицы матрицы. Углеродные структуры имеют диаметр от 50 до 100 нм и длину более 1 мкм.

Подготовка к холодному газодинамическому напылению (ХГДН) осуществлялась следующим образом: порошки высушивали при 100 °С в сушильном шкафу для удаления влаги, просеивали через сито для разделения на фракции разных размеров необходимых для напыления. Порошки, содержащие фракции с размером частиц от 20 до 60 мкм использовались при холодном газодинамическом напылении.

ХГДН осуществлялось на установке «Димет-403». Процесс состоит в том, что при образовании прочного износостойкого металлического покрытия, частицы при взаимодействии двухфазного сверхзвукового потока (композиционный порошок – газ) ускоряются до высоких скоростей, в результате чего они ударяются о подложку и осаждаются. Из-за сильной пластической деформации при ударе о подложку порошок меняет свою форму, послойно сплющиваясь и образуя прочный металлический слой заданного размера. Температура переносимых частиц, как правило, не превышает 100 °С,



она значительно ниже температуры плавления расплавленного материала. Температура нагрева воздуха при ХГДН составляла от 400 °С до 500 °С при скорости воздушного потока от 600 м/с до 650 м/с соответственно.

Измерения микротвердости покрытий проводились по методу Виккерса по ГОСТ 9450 на микротвердомере марки ПМТ-3.

Механолегирование УНВ в алюминиевую матрицу проводилось в планетарной мельнице PULVERISETTE 7 premium line с двумя размольными стаканами. Скорость вращения мельницы составляла 500 об/мин.

Дисперсность порошковых материалов измеряли с помощью лазерного дифракционного анализа с использованием прибора Malvern Mastersizer 2000.

Структуру и поэлементный состав порошковых материалов и покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Tescan Mira-3M).

Количество углерода определяли по ГОСТ 22536.1-88 с помощью анализатора Leco CS-230.

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (company Bruker).

**Изучение покрытий на основе алюминия, упрочненное углеродными наноструктурами.** Механолегирование порошка проводилось при 500 об/мин.

На рис. 1 представлена схема внедрения УНВ в алюминиевую матрицу до механолегирования и после. Видно что после механолегирования в планетарной мельнице композиционный порошок упрочняется за счет УНВ внедренных в матрицу алюминия.

Полученный композиционный порошок напыляли на подложку из стали Ст3. Полученное покрытие исследовали с помощью растрового микроскопа. На рис. 2 представлена микроструктура полученного поперечного покрытия.

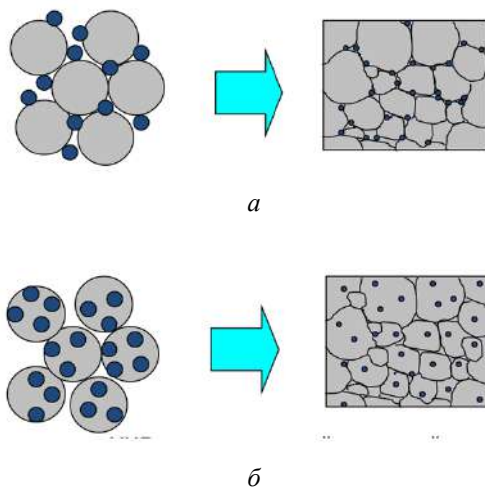


Рис. 1. Схема смешивания УНВ с алюминиевым порошком:  
*a* – с алюминиевой матрицей; *б* – с алюминиевой матрицей  
 в планетарной мельнице

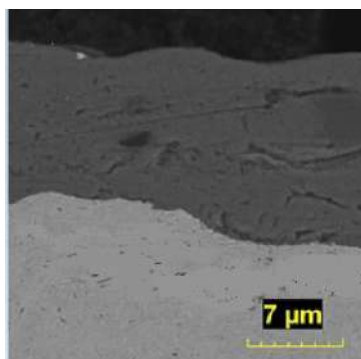


Рис. 2. Микроструктура поперечного покрытия системы Al–УНВ

Видно из микроструктуры, что покрытие равномерно распределено по всему объему подложки. Твердость при таком покрытии увеличивается на 60% по сравнению с

обычным покрытием без механолегирования. Пористость покрытия сокращается до 1,5%.

Микроструктура с поверхности полученных покрытий представлена на рис. 3. Видно, что углеродные наноструктуры распределены равномерно по всей зоне покрытия. Разрыв углеродного нановолокна, а также частичное проплавление композита в подложку произошло в результате воздействия высоких температур при ХГДН.

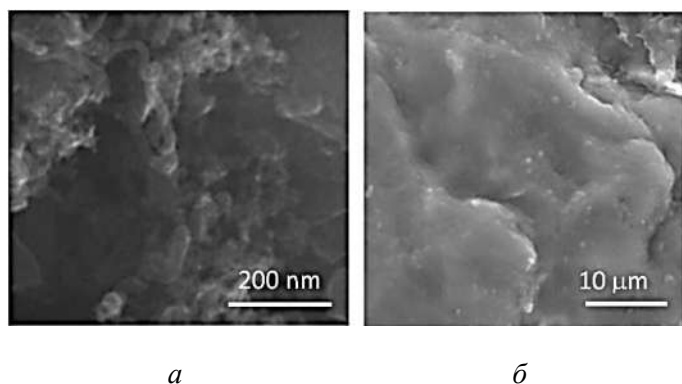


Рис. 3. Микроструктура поверхности покрытий, полученных с помощью метода ХГДН  $\times 200$  нм (*a*) и 10 мкм (*б*)

Введение в алюминиевый порошок УНВ до 1 мас.% позволяет увеличить функциональные свойства покрытия в 2 раза. С помощью метода ХГДН были получены прочные покрытия на основе алюминия с углеродными нановолокнами. После механолегирования в планетарной мельнице покрытия имеют твердость 195 и 231 НВ, пористость достигает до 1,5–2 %. Самым перспективным покрытием является покрытие с содержанием 0,5 масс.% УНВ. Данный материал можно применять в судостроении для

облегчения различных элементов судовой арматуры, элементов насосов, в авиастроении для облегчения конструкции корпуса самолета.

## Литература

1. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. // *International Materials Reviews*– 2010. – Vol. 55(1). – P. 41.
2. Laha T., Agarwal A. Effect of sintering on thermally sprayed carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite // *Mater. Sci. Eng., A*. – 2008. – Vol. 480. – P. 323–332.
3. Breki A. D., Kol'tsova T. S., Skvortsova A. N., Tolochko O. V., Aleksandrov S. E., Kolmakov A. G., Lisenkov A. A., Fadin Y. A., Gvozdev A. E., Provotorov D. A. Tribotechnical properties of composite material «aluminum-carbon nanofibers» under friction on steels 12KH1 and SHKH15 // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – Т. 9, № 4. – С. 639–643.
4. Skvortsova A. N., Tolochko O. V., Bobkova T. I., Vasilyeva E. A., Staritsyn M. V. Studying influence of technological parameters of cold gas dynamic spraying on the wear resistance of aluminum - carbon nanofibers coatings // *Voprosy Materialovedeniya*. – 2018. – №1 (93). – P. 126–136.
5. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – No. 354. – P. 56–58.
6. Tonitzki A., Skvortsova A. N., Koltsova T. S., Ganin V., Danilova M. A., Shamshurin A. I. Aluminum – carbon nanofibers composite coating produced by cold spraying. – 2016. – Vol. 3 (249). – P. 81–88.
7. Skvortsova A. N., Tolochko O. V., Bobkova T. I., Vasilyeva E. A., Staritsyn M. V. Studying influence of technological parameters of cold gas dynamic spraying on the wear resistance of aluminum - carbon nanofibers coatings //

Voprosy Materialovedeniya. – 2018. – №1 (93). – P. 126–136.

8. Skvortsova A. N., Breki A. D., Tolochko O. V., Koltsova T. S., Aleksandrov S. E. Antifriction properties of nanocomposite materials based on aluminum reinforced with carbon nanofibers for friction couple operating under extreme conditions // Smart Nanocomposite's letters. – 2018. – Vol. 1, Num. 1.– P. 83–84.

## **ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОКСИДАМИ ОЛОВА И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Л. В. Табулина, В. В. Филиппов,  
В. А. Лабунов, А. Г. Солдатов**

Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Большой потенциал селективного и быстрого детектирования различных газов и возможности создания миниатюрных сенсоров с низким потреблением электроэнергии определяют актуальность разработки основанных на углеродных нанотрубках (УНТ) сенсорных материалов [1] и методов увеличения их удельной поверхности. Широкие перспективы открываются с использованием не самих УНТ, а их соединений или композиций с другими веществами.

Однако практическое использование нанотрубок для получения композитных материалов осложнено тем, что УНТ являются весьма агрегированными структурами, вследствие чего затрудняется их диспергирование и распределение в матрице. Кроме того, высокая химическая стабильность поверхности углеродных наноматериалов препятствует прямому химическому взаимодействию УНТ с материалом композита. Одним из эффективных способов повышения степени этого взаимодействия является химическая функционализация – введение различных функциональных групп на поверхность УНТ. Такая модификация

также может облегчать диспергирование УНТ в соответствующих растворителях и матрицах.

Оксиды металлов обладают высокой термической стабильностью и широко используются для обнаружения неорганических газов при повышенных и высоких температурах [2]. Улучшение их характеристик остается актуальной задачей. Один из путей ее решения – применение комплексных материалов, содержащих оксиды металлов в качестве функциональных групп углеродных материалов, нанотрубок и графена.

После синтеза УНТ объединены в жгуты толщиной до 10 мкм, загрязнены каталитическими составляющими синтеза и его побочными продуктами. Это непредсказуемо воздействует на их адсорбционную активность, переводит материал из наноразмерного уровня в микронный. Для этого УНТ необходимо не только очищать от примесей, но и менять функциональное состояние их стенок для разъединения жгутов из УНТ. Устойчивые водные дисперсии УНТ с концентрацией  $\geq 1$  мг·мл<sup>-1</sup> были получены после обработки смесью  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  вне зависимости от особенностей синтеза этого материала (в жидкофазных и газофазных процессах). После обработки УНТ оказались обогащенными кислородом (до 6,5%). Средняя длина бездефектных участков уменьшилась на 16,0–16,5% в многостенных УНТ (МУНТ) и слабо изменилась в одностенных УНТ (ОУНТ) и составляла 18 нм [3]. Однако очистка и разъединение жгутов ОУНТ гораздо более длительный процесс, чем очистка и разъединение жгутов МУНТ.

МУНТ и ОУНТ, синтезированные CVD-методом с применением катализатора на основе оксида железа, были функционализированы оксидом цинка (ZnO). Для этого готовилась водная суспензия УНТ и сульфата цинка в различных соотношениях, которая после добавления

30% раствора КОН в течение 15 мин подвергалась ультразвуковой обработке мощностью 30 Вт/см<sup>2</sup>. Из полученной суспензии центрифугированием отделялись УНТ с Zn(OH)<sub>2</sub>. После тщательной промывки и сушки в термостате при температуре 150 °С полученный порошок подвергался затем отжигу в атмосфере аргона при температуре 600 °С в течение 1 ч. Проведенный после функционализации рентгеновский энергодисперсионный анализ показал, что в оптимальной суспензии УНТ с Zn(OH)<sub>2</sub> с соотношением 9:1 содержание ZnO в МУНТ (почти 16 вес.%) на 10% превышало содержание ZnO в ОУНТ (при идентичных процессах функционализации). Оба материала совершенно не содержали жгутов и представляли собой «ватаобразную» хаотическую смесь УНТ (рис. 1).

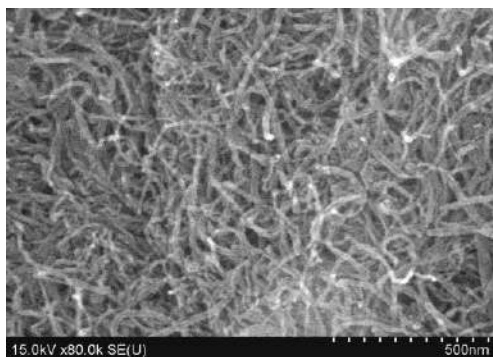


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия МУНТ после обработки смесью кислот и функционализации ZnO

Такая структура имеет развитую поверхность, что важно для увеличения адсорбции анализируемых газовых смесей. Высокая степень функционализации МУНТ делает их более активными по сравнению с ОУНТ и предполагает, учитывая процесс очистки одностенных УНТ, исполь-



зование именно МУНТ в качестве адсорбционного материала в сенсорах.

Для функционализации оксидами олова и металлов переменной валентности (никеля и железа) использовались УНТ, синтезированные нами парогазовым способом, а также и относящиеся к коммерческому продукту фирмы Fibermax (Китай).

В качестве производных для получения оксидов металлов переменной валентности были использованы хлориды этих металлов (безводный  $\text{FeCl}_3$ ), никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), олова ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Для приготовления композиций с их оксидными модификациями использовались водные растворы из соответствующих солей. Их концентрацию варьировали в интервале 0,1–0,001 М. Эти растворы и водные суспензии УНТ смешивали в объемном соотношении 9:1. После УЗ-воздействия в смеси добавляли водный раствор гидроксида аммония до  $\text{pH} = 9$  и повторно подвергали УЗ- воздействию, затем высушивали и прокаливали при 500 °С в инертной атмосфере в течение 1 ч. Полученные композиты исследованы методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

Результаты проведенного анализа:

– композиты из УНТ оксида олова и оксидов металлов переменной валентности (Zn, Ni, Fe) состоят из отдельных молекул УНТ, модифицированных почти сплошными поверхностными слоями из оксидов этих металлов, формируются при использовании растворов солей этих металлов с концентрацией  $\geq 0,01$  М (см. рис. 1, 2);

– композиты из УНТ и оксида железа (III), сформированные при использовании раствора с концентрацией 0,1 М, проявляют магнитные свойства.

Таким образом, проведенные исследования позволили выделить оптимальные условия для получения композитов из молекул УНТ с однородными тонкими слоями из оксидов таких металлов с переменной валентностью, такими как железо, никель, олово. Получены новые материалы, которые могут быть использованы для создания сенсорных устройств с разными селективными характеристиками, в том числе и в устройствах, в которых важно проявление магнитных свойств.

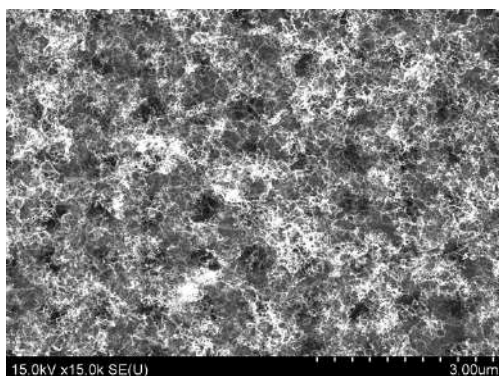


Рис. 2. Вид массива углеродных нанотрубок, покрытых оксидом железа (растровая электронная микроскопия)

## Литература

1. Zaporotskova I. V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review / I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko, L. V. Kozhitov // *Modern Electronic Materials* – 2016. – № 2. – P. 95–105.
- 2 Afzal A. Advanced vapor recognition materials for selective and fast responsive surface acoustic wave sensors. A review / A. Afzal, N. Iqbal, A. Mujahid, R. Schirhagl // *Anal. Chim. Acta* . – 2013. – Vol. 787. – P. 36–49.

3. Лабунов В. А. Влияние жидкофазных окислительных обработок на чистоту, гидрофильность, электропроводность и структуру одностенных углеродных нанотрубок / В. А. Лабунов, Л. В. Табулина, И. В. Комиссаров, Т. Г. Русальская [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2020. – Т. 93. – № 5. – С. 677–688.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

**Б. П. Тарасов**

Институт проблем химической физики  
Российской академии наук,  
г. Черноголовка, Россия  
tarasov@icp.ac.ru

В последние годы в мире, в том числе в Российской Федерации, приняты программы развития водородной энергетики. Необходимость финансирования таких программ обосновывается следующими доводами: 1 – изменение климата из-за роста содержания диоксида углерода в атмосфере, 2 – загрязнение воздуха и ухудшение экологии при использовании углеводородного сырья, 3 – возможность использования водорода в качестве накопителя электроэнергии (для сглаживания разницы в объемах производства и потребления энергии, для повышения эффективности использования солнечных и ветровых электрогенераторов), 4 – необходимость диверсификации энергетики и переход к безуглеродной энергетике, 5 – экспорт водородных энерготехнологий и водородного транспорта для развитых стран, 6 – экспорт товарного водорода для развивающихся стран.

Для всех трех составных частей водородной энергетики – производство чистого водорода, хранение и транспортировка водорода, получение энергии окислением водорода – имеются перспективы использования углеродных

наноматериалов.

При производстве чистого водорода углеродные материалы с высокой удельной поверхностью уже активно используются для очистки водорода путем адсорбции примесных газов. Возможно для этих целей перспективными окажутся графеноподобные и углерод-графеновые структуры, в том числе с модифицированными поверхностями и пришитыми функциональными группами (рис. 1).

Для хранения водорода рассматривались различные модификации углеродных наноструктур: фуллерены как обратимо гидрирующиеся соединения, углеродные нанотрубки и нановолокна, графеноподобные структуры с разной степенью модификации. Однако для практического использования эти материалы оказались малоперспективными из-за недостаточно высокой водородсорбционной емкости, дороговизны и малой эффективности (рис. 2).

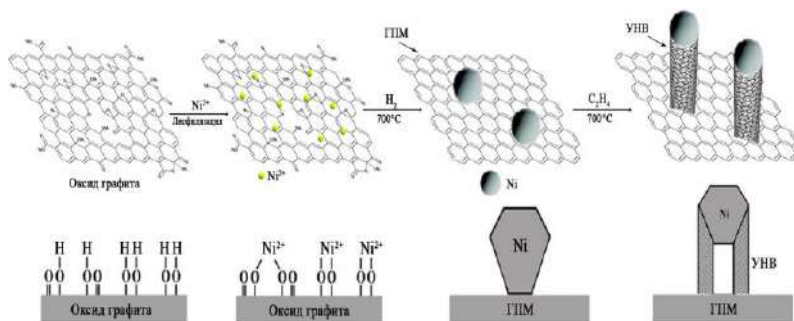


Рис. 1. Схема формирования углерод-графеновых материалов

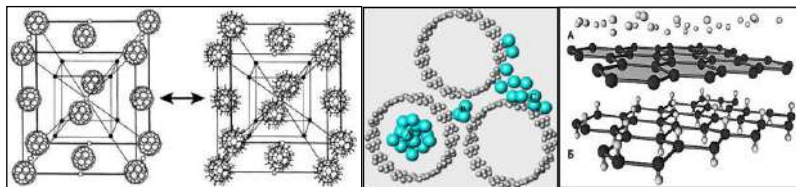


Рис. 2. Сорбция водорода различными углеродными структурами

Интерес представляют углеродные структуры для криосорбционного хранения водорода, поскольку при температуре жидкого азота они теоретически могут адсорбировать до 4,7 мас.% водорода (рис. 3). Однако такие материалы способны поглощать всевозможные примеси, потенциально содержащиеся в водороде. Необходимость регенерации таких материалов резко снижает перспективы их использования как сорбентов.

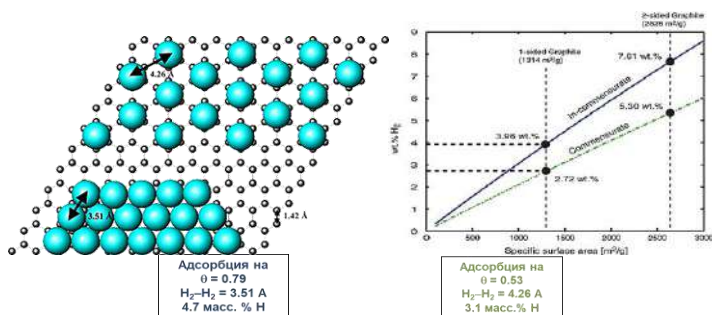


Рис. 3. Предельно возможные величины адсорбции водорода графеноподобными структурами

В качестве водород-аккумулирующих материалов наибольший интерес вызывают композиты, состоящие из гидридообразующих субмикронных частиц, покрытых металл-графеноподобной структурой (рис. 4).

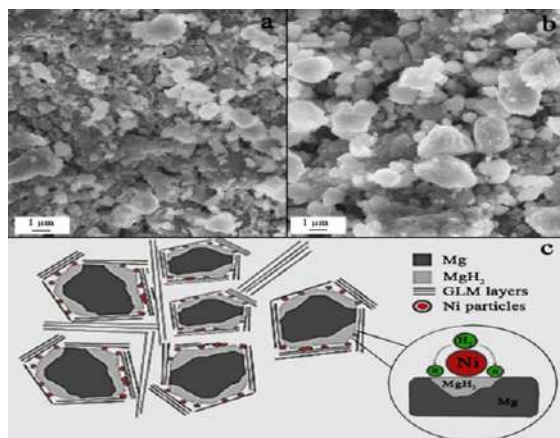


Рис. 4. Водород-аккумулирующие композиты из частиц магния с Ni-графеновой оболочкой

Никель-графеновое покрытие обеспечивает диссоциацию молекул водорода, увеличивает теплопроводность и препятствует спеканию металлических наночастиц. Это обеспечивает высокую эффективность процессов гидрирования и дегидрирования (рис. 5).

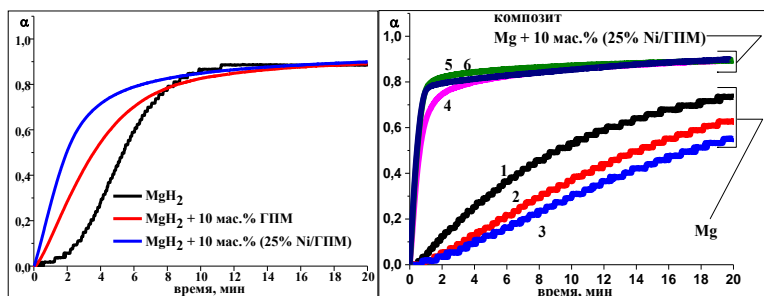


Рис. 5. Зависимость степени превращения реакции дегидрирования  $\text{MgH}_2$  от времени (слева) и влияние числа циклов (I, V, X) на гидрирование Mg (кривые 1–3) и композита Mg + 10 мас.% (25% Ni/ГПМ) (кривые 4–6) при  $300^\circ\text{C}$  и 10 атм (справа)

Синтез графеновых структур осуществлялся химическим и термическим восстановлением оксида графита и разложением углеводородов с осаждением графеноподобных структур на металлических подложках. Для синтеза графеноподобных материалов (ГПМ) на медных и никелевых подложках использована оригинальная установка каталитического синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ). Высокодисперсные металлические порошки для создания гидрид-графеновых композитов приготовлены методами гидридного и аммиачного диспергирования и разложением гидридов после механохимической обработки в среде водорода [1–8].

Платина-графеновые композиты, получаемые одновременным восстановлением смесей оксида графита с солями платины, представляют собой равномерно распределенные по поверхности графеноподобной структуры кластеры платины размером 2–7 нм. Такие композиты перспективны для использования в качестве катализаторов в протонобменных топливных элементах. Еще бóльшие перспективы могут иметь трехмерные структуры типа металл-нанотрубка-графен и металл-нановолокно-графен, получаемые выращиванием углеродных наноструктур каталитическим разложением углеводородов на металл-графеновых нанолитах. Каталитическое разложение этилена на М/ГПМ при температурах 500–700 °С приводит к образованию на поверхности графеноподобного материала углеродных нановолокон, а метана при 900 °С – углеродных нанотрубок. Образующиеся УНТ и УНВ имеют диаметр в пределах от 5 до 20 нм, а длина увеличивается от 5 до 300 нм с повышением продолжительности синтеза от 1 до 60 мин (рис. 6).



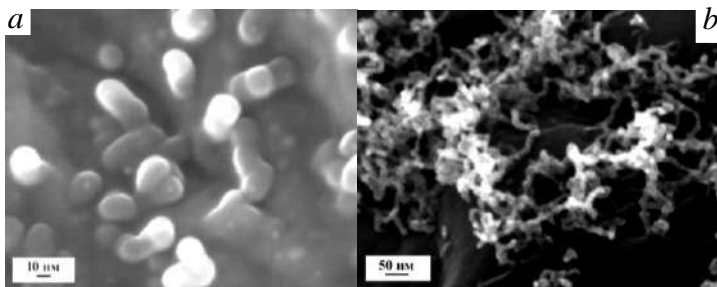


Рис. 6. Микрофотографии (СЭМ) УНТ/ГПМ композитов, полученных при длительности синтеза 1 (а) и 60 мин (b)

Такие трехмерные структуры имеют высокую удельную поверхность (более  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и привлекательны не только в качестве катализаторов, но и как сорбенты газов и компоненты электропроводящих композитов.

Работа выполнена по теме государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

## Литература

1. Патент RU 2660232 С1 от 15.06.2016 г. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).
2. Патент RU 2551673 С1 от 27.12.2013 г. Палладий-содержащий катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А. А., Клюев М. В., Калмыков П. А., Тарасов Б. П., Магдалинова Н. А., Мурадян В. Е.).
3. Патент RU 2675882 С2 от 21.12.2016 г. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения (Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

4. Патент RU № 167781 от 10.01.2017 г. Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом (Тарасов Б. П., Каган К. Л., Фурсиков П. В., Фокин В. Н., Арбузов А. А., Володин А. А.).

5. Патент RU № 2729567 от 07.08.2020 г. Способ повышения эффективности металлогидридных теплообменников (Тарасов Б. П., Фурсиков П. В., Фокин В. Н., Арбузов А. А., Володин А. А., Можжухин С. А., Шимкус Ю. Я.).

6. Патент RU № 2748480 от 24.09.2020 г. Способ улучшения водородсорбционных характеристик порошковой засыпки металлогидридного аккумулятора водорода (Фурсиков П. В., Можжухин С. А., Слепцова А. М., Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Арбузов А. А., Володин А. А., Тарасов Б. П.).

7. Патент RU № 2748974 от 28.07.2020 г. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А. А., Володин А. А., Можжухин С. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

8. Патент RU № 2758442 от 08.12.2020 г. Композитный катодный материал и способ его получения (Володин А. А., Слепцов А. В., Арбузов А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

## ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (5,0) И (3,3), СОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТЫ

О. Б. Томилин<sup>1</sup>, Е. В. Родионова<sup>1\*</sup>, Е. А. Родин<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Мордовский государственный университет  
им. Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия

Современные методы синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) не позволяют получить наноструктуры с абсолютно идеальной атомной структурой. Количество и характер дефектов в УНТ зависят от метода их синтеза и колеблется в пределах от 0,1 до нескольких атомных процентов. Обработка углеродных нанотрубок может приводить как к «залечиванию» дефектов, так и к увеличению их числа и размера в каркасе УНТ.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны ультракороткие молекулы, моделирующие одностенные открытые нанотрубки (5,0) и (3,3) с дефектами. Протяженность модельных УНТ составляла 12 Å. Свободные валентности концевых атомов углерода насыщались атомами водорода.

В модельных УНТ рассмотрены следующие типы дефектов: 1) топологический дефект Стоуна–Уэльса (SW), 2) дефекты типа «вакансия». «Вакансиями» являлись единичные вакансии (V1), двойные вакансии (V2) и тройные вакансии (V3), которые образуются при удалении одного, двух или трех атомов углерода с графеновой поверхности УНТ соответственно. Рассмотрены все варианты расположения дефектов SW, V1, V2 и V3 в

модельных УНТ. Для исследования влияния концентрации дефектов на эмиссионные свойства нанотрубок (5,0) и (3,3) были исследованы модельные УНТ, содержащие различное количество единичных вакансий V1.

Моделирование электронной структуры УНТ проводилось в постоянном электрическом поле напряженностью  $E = 0-2,1 \text{ В/Å}$  с шагом в  $0,1 \text{ В/Å}$ . Вектор напряженности  $E$  совпадал с цилиндрической осью УНТ.

Расчет электронной структуры рассмотренных УНТ проводился в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G из пакета прикладных программ FireFly [1].

Образование дефекта Стоуна–Уэльса на графеновой поверхности УНТ приводит к деформации нанотрубки относительно общей связи C-C семичленных циклов. При этом происходит небольшое искажение каркаса УНТ.

Образование одиночной вакансии в модельных УНТ приводит к образованию одного пятичленного и одного девятичленного циклов. В нанотрубках, содержащих несколько единичных вакансий, также происходит образование пятичленного и девятичленных углеродных циклов на месте каждого «извлеченного» атома углерода. При образовании двойной вакансии происходит образование углеродных пятичленных, восьмичленных и пятичленных циклов в поверхности УНТ. Удаление трех смежных атомов углерода из каркаса УНТ ведет к образованию пятичленных, десятичленных и пятичленных углеродных циклов в графеновой поверхности нанотрубки (рис. 1). Исследование электронных спектров модельных УНТ показало, что в энергетическом спектре существуют совокупность вакантных эмиссионных молекулярных орбиталей (ЭМО) с локализацией электронной плотности на концах нанотрубок (рис. 2).

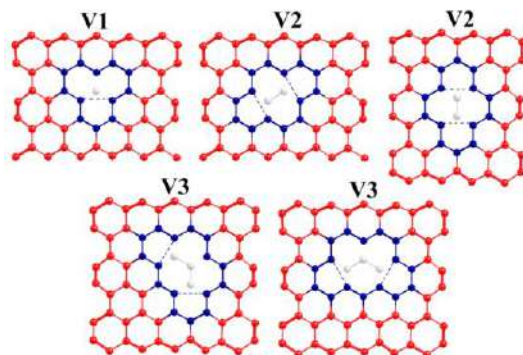


Рис. 1. Схемы трансформации вакансий в каркасе УНТ

Для УНТ с дефектами дополнительно были обнаружены заполненные электронами молекулярные орбитали с локализацией электронной плотности в области дефекта (ДМО) (рис. 2). Указанные ДМО локализуются на атомах углеродных циклов, состоящих из 9 и более атомов углерода.

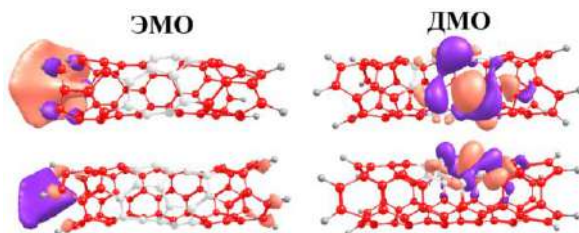


Рис. 2. Распределение электронной плотности ЭМО и ДМО на атомах модельных УНТ с дефектами

В электрическом поле энергия одной из ЭМО уменьшается, и при некотором значении напряженности поля  $E_{кр.1}$  величина энергии ЭМО достигает величины энергии LUMO, а затем при  $E_{кр.2}$  – величины энергии НОМО. Величина  $E_{кр.2}$  соответствует минимальной

напряженности поля, при которой будет наблюдаться начало процесса холодной эмиссии электронов [2, 3]. ДМО располагается в валентной зоне, энергия ДМО практически не изменяется с величиной  $E$ . Это означает, что при  $E < E_{кр.2}$  наблюдается незначительный эмиссионный ток благодаря эмиссии с боковой поверхности УНТ. При достижении  $E_{кр.2}$  происходит экспоненциальный рост эмиссионного тока из-за перехода совокупности ЭМО в валентную зону УНТ.

В таблице приведены величины  $E_{кр.1}$  и  $E_{кр.2}$ , обеспечивающие переход ЭМО в LUMO и НОМО.

Средние величины критических напряженностей электрического поля  $E_{кр.1}$  и  $E_{кр.2}$  для рассмотренных УНТ

Тип дефекта	УНТ (5,0)		УНТ (3,3)	
	$E_{кр1}$ В/Å	$E_{кр2}$ В/Å	$E_{кр1}$ В/Å	$E_{кр2}$ В/Å
Б/д	0,90	1,30	0,50	1,10
SW	0,90	1,30	0,50	1,10
V1	1,00	1,20	0,70	0,98
2-V1	1,06	1,33	0,83	1,13
3-V1	1,02	1,25	0,83	1,03
V2	1,13	1,30	1,06	1,16
V3	1,04	1,20	0,75	1,07

Наличие дефекта Стоуна–Уэльса не влияет на эмиссионные свойства УНТ. В УНТ с замкнутой электронной оболочкой (УНТ без дефектов, УНТ содержащие две единичные вакансии и УНТ с двойной

вакансией) не зависимо от индекса хиральности появление дефекта приводит к ухудшению эмиссионных свойств нанотрубок. Для УНТ с открытой электронной оболочкой (УНТ с одной единичной вакансией, УНТ с тремя единичными вакансиями и УНТ с тройной вакансией) наблюдается аналогичная зависимость.

Таким образом, наличие дефектов в каркасе нанотрубок приводит к ухудшению их эмиссионных свойств. Рост числа дефектов в УНТ также негативно влияет на их эмиссионные свойства.

### **Литература**

1. General atomic and molecular electronic structure system / M. Schmidt, K. Baldrige, J. Boatz [et al.] // *Journal of Computational Chemistry*. – 1993. – Vol. 14, Iss. 11. – P. 1347–1363.

2. Han S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66, Iss. 24. – P. 241402.

3. Томилин О. Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин // *Жур. физ. химии*. – 2020. – Т. 94, No 8. – С. 1242–1247.

## ГЕНЕРАЦИЯ СВЕТОМ И ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ГРАФИТОПОДОБНОМ НИТРИДЕ УГЛЕРОДА

**Фам Ван Тунг, Д. А. Подрябинкин, А. Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

*Вольт-амперные характеристики пленочных структур из графитоподобного нитрида углерода, измеренные в темноте и при освещении «белым» светом, характеризуются степенной зависимостью тока от напряжения на прямой ветви. На обратной ветви токи на порядок меньше и при освещении немонотонно растут с увеличением напряжения. Обсуждаются механизмы генерации и переноса носителей заряда, ответственные за данные особенности вольт-амперных характеристик.*

Графитоподобный нитрид углерода ( $g-C_3N_4$ ), имеющий, как и графен, гексагональную кристаллическую решетку и обладающий полупроводниковыми свойствами, является перспективным материалом для создания новых элементов микро-, нано- и оптоэлектроники [1–4]. Однако закономерности переноса носителей заряда в нем остаются неизученными. Для преодоления данного ограничения нами исследованы особенности вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленочных структур из  $g-C_3N_4$  с контактами из ИТО (Indium tin oxide) и In (индий) и влияние на них облучения «белым» светом.

**Образцы и методика измерений.** Пленочные структуры формировали на стеклянной подложке с



электропроводящей пленкой ITO на ее поверхности методом химического осаждения  $g-C_3N_4$  при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  из паров меламина. Толщина пленок составляла  $0,8\text{--}0,9\text{ }\mu\text{m}$ . На поверхность  $g-C_3N_4$  и ITO наносили индиевые контакты диаметром  $1\text{ }\text{mm}$  и толщиной  $0,2\text{ }\text{mm}$ .

На рис. 1 представлена схема измерений ВАХ для случая протекания тока через объем  $g-C_3N_4$ . Измерения проводили при комнатной температуре с затемнением образца, при его естественном лабораторном освещении дневным светом и при освещении «белым» светом лампы MI-150 мощностью  $50\text{ }\text{W}$ . Использовали измеритель Keithley 2401 и анализатор импеданса E7-20.

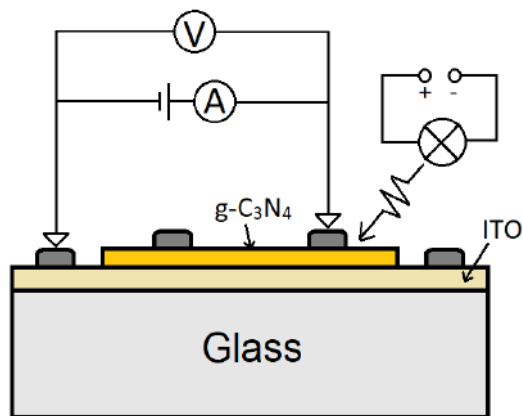


Рис. 1. Пленочная структура  $In/g-C_3N_4/ITO$  и схема измерений ее ВАХ

**Результаты измерений и их обсуждение.** ВАХ при протекании тока через объем пленки  $g-C_3N_4$  показаны на рис. 2. Они имеют существенную асимметрию при смене полярности внешнего напряжения.

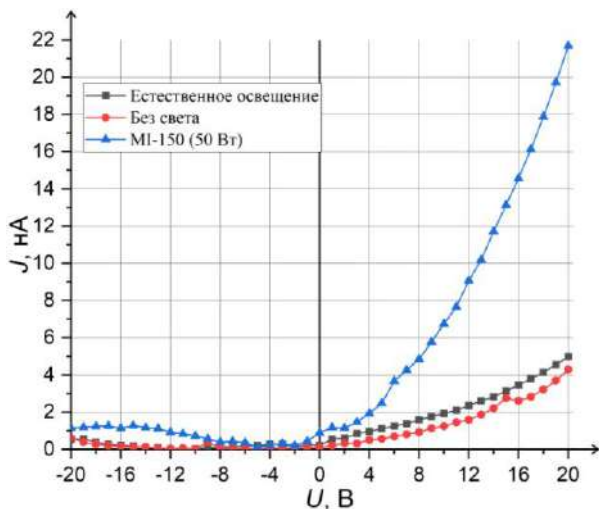


Рис. 2. ВАХ структуры In/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ITO при протекании тока через объем пленки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в отсутствии и при наличии освещения

Прямые ветви ВАХ при отсутствии освещения и естественном освещении близки. Прямая ветвь ВАХ при наличии освещения лампой MI-150, отличается существенным ростом тока, более чем в 5 раз при  $U = 20$  В, что говорит о влиянии фотогенерации носителей заряда в объеме пленки g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Токи обратных ветвей ВАХ не превышают 1 нА до  $U = -20$  В. Причем освещение лампой MI-150 приводит к возникновению слабой немонотонной обратной ветви ВАХ с максимумом в области 15 В.

Проведенный анализ показал, что прямые ВАХ (темновая и при естественном освещении) при протекании тока через объем g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> носят степенной характер с показателем степени близким к 2. Это говорит о том, что в объеме g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> течет ток, ограниченный пространственным

зарядом (ТОПЗ) [5]. Механизм ТОПЗ в этом случае является безловушечным, или обусловлен наличием ловушек с одним или несколькими дискретными энергетическими уровнями. Данный механизм обусловлен инжекцией электронов в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  из индиевых контактов (омический контакт) и модифицируется рассеянием на границах зерен или переносом через межзеренные потенциальные барьеры.

При освещении наблюдается существенный рост тока, но характер прямой ветви ВАХ не меняется и соответствует зависимости  $J \sim U^2$ . В этом случае также преобладает ТОПЗ, описанный выше, но при наличии генерации неравновесных носителей заряда, которая способствует росту тока не меняя его механизм.

Для обратных ветвей ВАХ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  инжекция электронов из ИТО затруднена в силу наличия потенциального барьера на границе ИТО/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  из-за того, что работа выхода ИТО (4,6–5,0 эВ [6]) выше работы выхода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (4,3 эВ [7]). Немонотонная обратная ВАХ при освещении связана со снижением тока с увеличением обратного напряжения. До определенной величины напряженности поля (пороговой величины) наблюдается вклад фототока в общий ток за счет генерации неравновесных носителей заряда. При напряженности поля более  $1,5 \times 10^5$  В/см вклад фотогенерированных носителей заряда в общий ток ослабевает в силу роста скорости их рекомбинации. Скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда может увеличиться с ростом напряженности электрического поля из-за снижения дрейфовой скорости [8]. При достаточно сильных электрических полях полевая зависимость дрейфовой скорости носителей заряда становится нелинейной. Во внешнем электрическом поле носители приобретают

дополнительную энергию и отдают ее в решетку в результате превышения эмиссии фононов над их поглощением при рассеянии. При этом средняя энергия носителей заряда оказывается больше, чем в равновесных условиях, а их распределение по энергии характеризуется эффективной электронной температурой, величина которой превышает температуру решетки. Это ведет к снижению дрейфовой скорости с ростом напряженности электрического поля ( $E$ ). Из простой оценки следует, что при напряженности электрического поля  $E = 8v_S/3\mu$  ( $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $v_S$  – скорость звука в полупроводнике) электронная температура становится в 2 раза больше решеточной, а дрейфовая скорость  $v_d = \mu E$  носителей уменьшается на 30% [8]. Падение дрейфовой скорости носителей заряда ведет к росту темпа рекомбинации, что и обуславливает уменьшение тока. Однако это предположение требует дополнительных исследований.

Проведенные измерения ВАХ структуры In/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ITO показали наличие существенной асимметрии при смене полярности внешнего смещения, а также рост тока при освещении, которое приводит к генерации неравновесных носителей заряда. ВАХ в основном носят степенной характер с показателем степени 2, что говорит о наличии тока, ограниченного пространственным зарядом при безловушечном переносе или при наличии нескольких дискретных ловушечных уровней в запрещенной зоне g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Выявленная немонотонная обратная ветвь ВАХ при освещении связана с усилением рекомбинации в объеме g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при росте напряженности электрического поля. Исследованная структура представляет интерес для создания новых элементов обработки информации на основе органических материалов.

## Литература

1. Patra P. C. Dielectric constant of thin film graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) and double dielectric  $\text{Al}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  / P. C. Patra, Y. N. Mohapatra // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – Vol. 118. – P. 103501.
2. Kumar S.  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis / S. Kumar, S. Karthikeyan, A. Lee // *Catalysts.* – 2018. – Vol. 8, Iss. 2. – P. 74 (47 pp.).
3. Chubenko E. B. Chemical Vapor Deposition of 2D Crystallized  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  Layered Films / E. B. Chubenko [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2022. – Vol. 126, Iss. 9. – P. 4710–4714.
4. Urakami N. Demonstration of electronic devices in graphitic carbon nitride crystalline film / N. Urakami [et al.] // *AIP Advances.* – 2021. – Vol. 11. – P.075204.
5. Као К. Перенос электронов в твердых телах [Текст]: в 2-х частях / К. Као, В. Хуанг. – М.: Мир, 1984. – Ч. 1. – 352 с.
6. Nehate S. D. Work Function Extraction of Indium Tin Oxide Films from MOSFET Devices / S. D. Nehate [et al.] // *ECS Journal of Solid State Science and Technology.* – 2018. – Vol. 7, Iss. 3. – P. 87–90.
7. Yang J. Work function engineering to enhance open-circuit voltage in planar perovskite solar cells by  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheets / J. Yang [et al.] // *Nano Research.* – 2021. – Vol. 14. – P. 2139–2144.
8. Зи С. Физика полупроводниковых приборов [Текст]: в 2-х книгах / С. Зи. – М.: Мир, 1984. – Кн. 1. – 456 с.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ– ОКСИД ГРАФЕНА В РЕВЕРСИВНОМ РЕЖИМЕ**

**В. Н. Целуйкин, А. С. Джумиева, Д. А. Тихонов,  
А. А. Стрилец, А. И. Трибис**

Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю. А.», г. Энгельс, Россия

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с различными дисперсными частицами из электролитов-суспензий. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства гальванических осадков, поэтому КЭП находят применение в различных отраслях промышленности. Среди КЭП получили широкое распространение покрытия на основе никеля, что обусловлено его способностью формировать электролитические осадки с дисперсными частицами разной природы, обладающие хорошей адгезией к металлической основе.

В настоящее время значительное число исследований посвящено композиционным никелевым покрытиям, модифицированных углеродными материалами, среди которых представляют особый интерес графит и его производные. В частности, при взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами формируется оксид графена (ОГ), представляющий собой графеновые

слои, химически связанные с кислородсодержащими функциональными группами.

Цель данной работы – получить в реверсивном режиме электролиза КЭП никель–ОГ, исследовать их структуру и коррозионные свойства.

Ведение дисперсии оксида графена в состав сульфатно-хлоридного электролита никелирования оказывает существенное влияние на кинетику электродных процессов. На  $(E, t)$ -кривых имеет место уменьшение скачков потенциала при переходе от катодного периода к анодному. При осаждении КЭП никель–ОГ наблюдается сдвиг потенциалов в сторону более электроотрицательных значений по сравнению с чистым никелем, следовательно, в присутствии ОГ катодный процесс протекает со сверхполяризацией.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило установить, что оксид графена обладает слоистой структурой с развитой поверхностью. Удельная площадь поверхности ОГ, определенная методом Brunauer-Emmett-Teller (BET), составляет  $46.78 \text{ м}^2/\text{г}$ . На оксиде графена может происходить адсорбция катионов из электролита, приводящая к формированию положительного заряда дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду осуществляется не только под действием конвекции, но и электрофоретических сил. Вероятно, адсорбированные ионы участвуют в «мостиковом» связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицами ОГ и катодом, усиливая адгезию.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образца покрытия никель–ОГ выявлены пики, соответствующие фазам никеля и углерода в никеле. На СЭМ-

изображениях (рис. 1) отчетливо видно, что при переходе от никелевого осадка, не содержащего дисперсной фазы, к КЭП никель–ОГ меняется микротопография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной ячеистой структурой, в то время как структура чистого никеля близка к рентгеноаморфной. Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности.

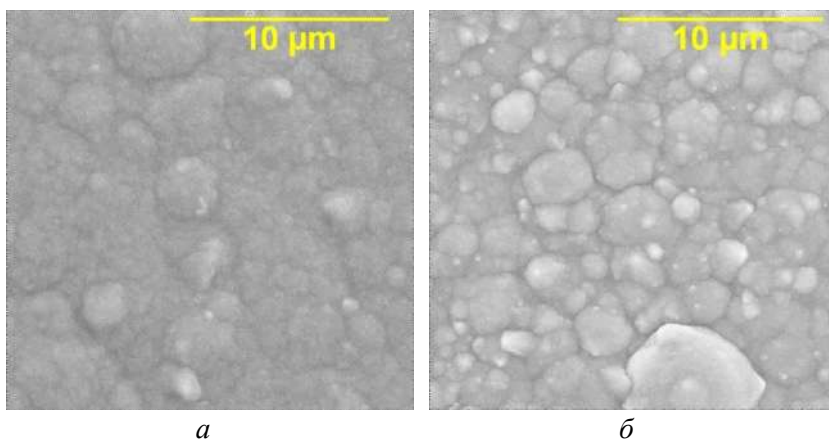


Рис. 1. СЭМ–изображения поверхности никеля (а) и КЭП никель–ОГ (б). Соотношение времени  $t_{\text{к}}/t_{\text{а}} = 10:1$ . Увеличение  $5000\times$

Важным эксплуатационным свойством электролитических осадков является коррозионная стойкость. Из анодных потенциодинамических кривых (ПДК) никеля и КЭП никель–ОГ в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  следует, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной



мере обусловлено свойствами металлической матрицы, поэтому потенциалы начала пассивации чистого никеля и КЭП никель–ОГ близки. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП никель–ОГ является заметное уширение пассивной области, в то время как для никелевого покрытия без дисперсной фазы она размыта. В дальней анодной области потенциалов частицы ОГ в объеме никелевой матрицы также оказывают значительное влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий различаются). На основании потенциодинамических исследований следовало ожидать, что стойкость к коррозии КЭП никель–ОГ будет выше, чем у чистого никеля.

Коррозионные испытания в 3.5% растворе NaCl показали, что скорость коррозии никелевых осадков без дисперсной фазы в 1.40–1.50 раза превышает значения данной величины для композиционных покрытий никель–ОГ (табл.). Выявленный эффект может быть обусловлен несколькими факторами. При осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия. В процессе включения в никелевую матрицу частиц оксида графена происходит перекрытие пор. Композиционные покрытия являются тем более стойкими к коррозионному воздействию, чем выше площадь перекрытия поверхности частицами дисперсной фазы, т. к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в структуре КЭП на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. В противном случае развитие коррозионного процесса не

прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае композиционных покрытий никель–ОГ имеет место образование подобных соединений.

Таблица

Скорость коррозии никелевых покрытий, мм/год

Соотношение времени $t_k/t_a$	Никель	КЭП никель–ОГ
10:1	0.656	0.451
12:1	0.533	0.369
14:1	0.410	0.287
16:1	0.246	0.164

На основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются КЭП. Включение частиц ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на коррозионные свойства изученных композиционных покрытий. Включение частиц ОГ в состав электролитических осадков никеля приводит к уменьшению скорости их коррозии в 1.40–1.50 раза.

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

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

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Растущий спрос на электроэнергию и необходимость защиты окружающей среды становятся серьезным вызовом для решения проблемы устойчивого глобального развития. Предпринимаются значительные усилия по использованию солнечной энергии как одного из важных возобновляемых ресурсов. В настоящее время полупроводниковые фотокатализаторы становятся перспективными материалами для водородной энергетики, а также для систем удаления органических и неорганических загрязнителей [1]. С целью увеличения эффективности фотокатализа исследуются новые двумерные наноматериалы, активные в видимом диапазоне света, такие как диэногениды переходных металлов, графен, гексагональный нитрид бора, графитоподобный нитрид углерода ( $g-C_3N_4$ ) [2, 3]. Последний привлекает большое внимание благодаря своим электронным и оптическим свойствам. Этот полимерный органический полупроводниковый фотокатализатор представляет собой наиболее стабильную фазу нитрида углерода со слоистой структурой, аналогичной графену.

Несмотря на то, что  $g-C_3N_4$  интенсивно изучается, многие его электронные, электрофизические и оптические свойства, а также особенности его формирования остаются противоречивыми или информации о них недостаточно.

Таким образом, дальнейшие исследования  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , способов модификации его свойств и путей возможного применения являются актуальными.

Компьютерное моделирование свойств  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  выполняли с использованием метода псевдопотенциала (программный код VASP [4]) с базисом на плоских волнах. Обменно-корреляционное взаимодействие описывали в рамках обобщенного градиентного приближения [5] с поправками для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия между слоями [6]. Число атомов для однослойной структуры равно 14.

Согласно имеющимся экспериментальным данным, слои  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  формируются в гексагональной фазе, при этом может происходить их смещение относительно друг друга в плоскости  $xy$ . Анализируемые примеры таких структур представлены на рис. 1.



Рис. 1. Кристаллическая структура двухслойного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  без смещения (слева) и со смещением (справа) слоев

В результате расчетов были определены стабильные атомарные конфигурации исследуемых структур. Анализ плотностей электронных состояний (ПЭС) выявил, что состояния зоны проводимости вблизи уровня Ферми образованы, главным образом,  $p$ -электронами атомов углерода и азота (рис. 2).

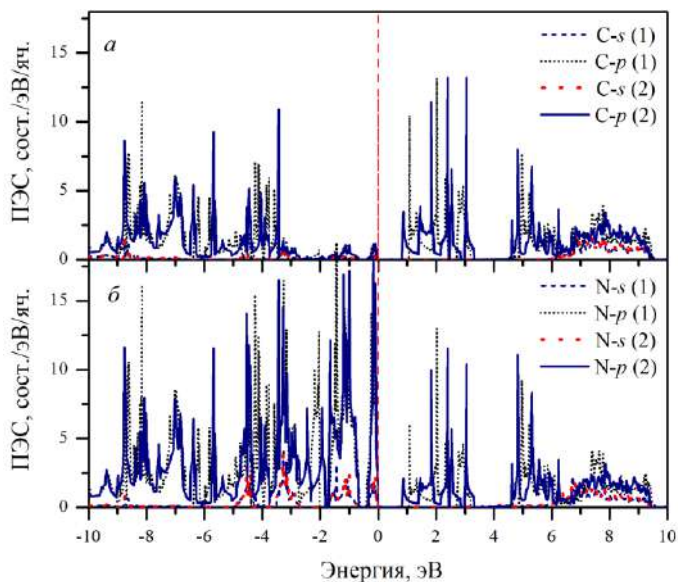


Рис. 2. Парциальные ПЭС атомов С (*a*) и N (*б*) со смещением (1) и без смещения (2) слоев для двуслойной структуры  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с вакуумным слоем. Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Состояния в валентной зоне характеризуются  $p$ -электронами атомов азота с некоторым вкладом  $s$ -электронов атомов азота.

Расчитанные значения ширины запрещенной зоны лежат в диапазоне от 0,50 до 1,06 эВ в зависимости от числа слоев  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и наличия либо отсутствия смещения между ними. Качественно спектры плотностей электронных состояний вблизи уровня Ферми подобны. Смещение слоев приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и соответственному сдвигу спектров в сторону больших энергий. Увеличение числа слоев не оказывает существенных изменений на спектры ПЭС.

Энергетические зонные диаграммы двуслойной структуры вдоль основных направлений гексагональной зоны Бриллюэна представлены на рис. 3.

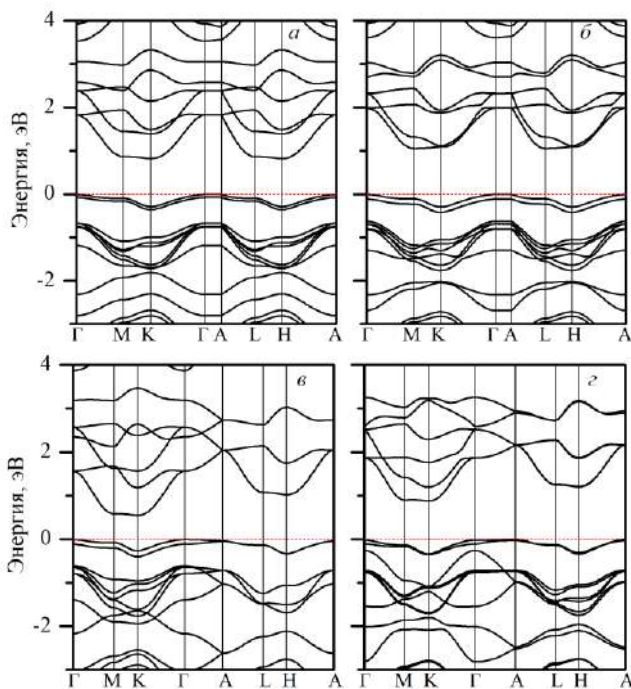


Рис. 3. Энергетические зонные диаграммы двухслойного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  без смещения (*а, в*) и со смещением слоев (*б, з*) с вакуумным слоем (*а, б*) и без вакуумного слоя (*в, з*). Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Из представленных спектров следует, что независимо от наличия вакуумного слоя и смещения слоев соединение остается непрямозонным полупроводником. При этом, в отличие от многих полупроводников, не наблюдается четко выраженного максимума валентной зоны (МВЗ) и

минимума зоны проводимости (МЗП). Две верхние валентные зоны оказываются практически плоскими в направлении Г–А. Энергетические положения зон в точках Г и А одинаковы. В структуре без вакуумного слоя МЗП находится в точке К. При этом зона в точке М лежит всего на 0,02 эВ (0,04 эВ) выше по шкале энергий в структуре со смещением (без смещения) слоев. Добавление вакуумного слоя меняет картину в случае структуры со смещением и МЗП оказывается в точке М, хотя в точке К зона расположена всего на 0,04 эВ выше. Присутствие вакуумного слоя приводит к сдвигу вниз зон проводимости в окрестностях точек L и H, так что по шкале энергий нижние зоны оказываются на одном уровне, независимо от смещения слоев.

Разработана модель наноструктур из  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с учетом различного числа слоев и их смещения, а также влияния поверхности и взаимодействия между атомами соседних слоев. В результате проведенного компьютерного моделирования осуществлена атомно-структурная оптимизация, определены стабильные конфигурации, для которых были рассчитаны плотности электронных состояний и энергетические зонные структуры. Установлено, что состояния как в валентной зоне, так и в зоне проводимости вблизи уровня Ферми в основном определяются  $p$ -электронами атомов азота, гибридованными с  $p$ -электронами атомов углерода. Проанализировано влияние различных структурных особенностей на свойства исследованных систем, показано, что параметр решетки в плоскости и минимальная длина связи атома углерода с ближайшим атомом азота практически не зависят от числа слоев и их смещения, хотя эти параметры влияют на величину энергетического зазора.

## Литература

1. Patnaik, S. Highly efficient charge transfer through a double Z-scheme mechanism by a Cu-promoted  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  hybrid nanocomposite with superior electrochemical and photocatalytic performance / S. Patnaik, G. Swain, K. M. Parida // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – P. 5950–5964.
2. Patnaik, S. Recent advances in anion doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalysts: A review / S. Patnaik, D. P. Sahoo, K. Parida // *Carbon*. – 2021. – Vol. 172. – P. 682–711.
3. Alaghmandfard, A. A Comprehensive review of graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )-metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing / A. Alaghmandfard, K. Ghandi // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 294 (1–73).
4. Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169–11186.
5. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
6. Klimeš, J. Van der Waals density functionals applied to solids / J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Vol. 83, № 19. – P. 195131 (1–13).



**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ  
КЕРАМИК ИЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ  
 $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$**

**А. А. Шевченко<sup>1,2</sup>, С. М. Барайшук<sup>2</sup>, Т. М. Ульянова<sup>3</sup>,  
Л. В. Овсеенко<sup>3</sup>, Л. В. Кульбицкая<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
г. Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический  
университет, г. Минск, alexshev56@mail.ru

<sup>3</sup>ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск

В течение последних десятилетий в области создания новых материалов выделилось самостоятельное направление синтез наноразмерных или наноструктурных порошков и различных функциональных материалов на их основе. Особое внимание уделяется нанометровым порошкам, волокнам, трубкам углеродных, бескислородных и оксидных тугоплавких соединений, в частности, диоксиду циркония и его смесям с оксидом алюминия, исследованию процессов консолидации нанопорошков при получении плотной и пористой керамики, а также их модифицирующему влиянию на технические свойства композиционных материалов различного назначения.

Конструкционная керамика на основе состава  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  (ЧСЦ- $Al_2O_3$ ) обладает высокой температурой плавления, стойкостью к эрозии, химической стойкостью, низкой теплопроводностью и способностью выдерживать

термоудар. Одним из возможных способов повысить свойства керамики является использование ультрадисперсных порошков, позволяющих за счет их высокой активности получать плотные материалы при пониженных температурах спекания.

Целью настоящей работы было исследование влияния структуры и физико-химических свойств исходных наноструктурных порошков на структуру и физико-механические свойства керамических материалов, сформованных и спеченных из 3-х компонентных наноструктурных порошков диоксида циркония, оксида иттрия и оксида алюминия с переменным соотношением компонентов.

Наноструктурные порошки с переменным отношением компонентов (ЧСЦ и оксида алюминия) синтезировали методом, описанным в работах [1, 2]. Исходные целлюлозные волокна пропитывались растворами с заданным отношением солей, что обеспечивало равномерное распределение компонентов по объему всего материала. Затем в процессе термообработки из солесодержащих волокон испарялась влага, происходил термолиз целлюлозы с постепенным удалением органических веществ и диссоциация введенных солей. В результате формировались нанозерна тугоплавких оксидов металлов. Синтезированные наноструктурные волокна обладали высокой пористостью (80–90%), развитой удельной поверхностью (150–200 м<sup>2</sup>/г) и реакционной активностью (табл. 1, рис. 1). Они легко размалывались в порошки, из которых статическим и импульсным методом формовали заготовки и отжигали их в области температур 1500–1700 °С.

Структуру материалов изучали с помощью рентгеновских методов и электронной микроскопии.

Размер наночастиц порошков определяли методом ОКР по рефлексам:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –(012),  $\text{ZrO}_2$  моноклинной модификации – (11 $\bar{1}$ ), его тетрагональной фазы – (111).

Таблица 1

Технические характеристики наноструктурных композиционных порошков тугоплавких оксидов

Состав наноструктурных порошков, масс. %	Температура отжига, °С	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер кристаллитов $\text{ZrO}_2$ , нм	
					Т	М
$\text{ZrO}_2$ + 3 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (ЧСЦ)	600	0,47	5,69	59	8	18
80% ЧСЦ + 20% $\text{Al}_2\text{O}_3$	600	0,50	4,25	125	12	24
60% ЧСЦ + 40% $\text{Al}_2\text{O}_3$	700	0,45	4,0	146	15	25
40% ЧСЦ + 60% $\text{Al}_2\text{O}_3$	700	0,48	3,8	141	20	30
36,8% ЧСЦ+63,2% $\text{Al}_2\text{O}_3$	(900)*	0,46	3,0	169	11	-
20% ЧСЦ + 80% $\text{Al}_2\text{O}_3$	700	0,42	3,0	161	13	19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	700	0,41	2,9	210	6–7** ( $\gamma$ -фаза)	

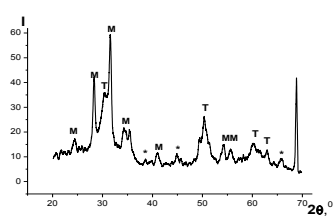
Рентгенофазовый анализ порошков показал, что в результате импульсного воздействия происходили изменения кристаллической структуры. В образцах с различным соотношением компонентов наблюдалось искажение кристаллической решетки моноклинной фазы

диоксида циркония, ее содержание после импульсного воздействия возрастало. Контуры рефлексов становились размытыми и широкими, что свидетельствует об измельчении кристаллитов и частичном переходе веществ в рентгено-аморфное состояние. Следует отметить, что чем ниже температура синтеза порошка, меньше размер кристаллитов и выше значения удельной поверхности, тем сильнее эффект искажения кристаллических решеток тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз  $ZrO_2$ .

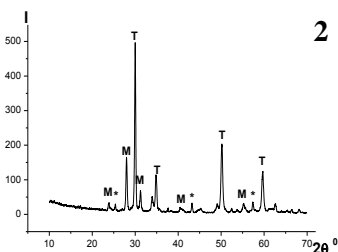
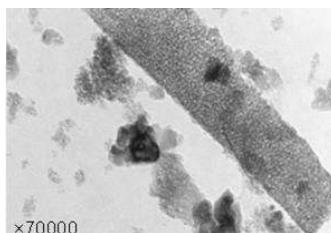
Наноструктурные порошки ЧСЦ уплотнялись легче, чем оксида алюминия. Последнее обусловлено высоко развитой поверхностью нанокристаллических порошков  $Al_2O_3$ , которая составляла 120–150 м<sup>2</sup>/г, что способствовало активной хемосорбции паров воды и газов. При последующей термообработке происходила релаксация искажений кристаллических решеток, в результате была получена четко выраженная структура частично стабилизированного диоксида циркония. Размер частиц после отжига образцов при 1600 °С равнялся 40–42 нм у тетрагональной фазы, и 30–35 нм у моноклинной. Размер кристаллитов  $\alpha$ -корунда после отжига составлял 90–95 нм.

Плотность спеченной керамики частично стабилизированного  $ZrO_2$  после термообработки при 1500 °С равнялась 5,82 г/см<sup>3</sup>, а после отжига при 1600 °С – 5,96 г/см<sup>3</sup>, что составляло 98,8% от теоретической величины. Влияние соотношения компонентов наноструктурных композиционных порошков оксидов алюминия и циркония проявлялось на физико-механических свойствах керамики (табл. 2). Ее плотность возрастала у составов, содержащих от 60 до 100% ЧСЦ, и убывала у составов, содержащих  $Al_2O_3$  от 50 до 100%. Повышение температуры отжига также вызывало увеличение плотности керамических образцов,

содержащих более 20 мас.% оксида алюминия. Так у состава 60% ЧСЦ : 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  плотность образцов возрастала с 5,36 до 5,58 г/см<sup>3</sup>. С увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  абсолютная величина плотности керамических композитов понижалась, что обусловлено меньшей истинной плотностью самого оксида алюминия, вместе с тем и открытая пористость уменьшалась до 0,1%. Микротвердость при нагрузке 9,8 Н у керамических образцов ЧСЦ составляла 13,9 ГПа и 19,9 ГПа – у композита 80% ЧСЦ с добавкой 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



1



2

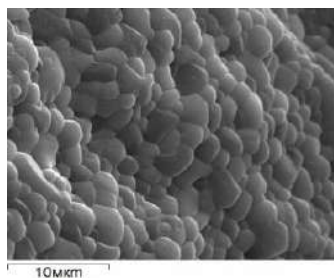


Рис. 1. Рентгенограммы исходного порошка состава: 80%  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )+20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1, после компактирования и отжига при 1600 °С – 2. Т – тетрагональная фаза  $\text{ZrO}_2$ , М – моноклинная фаза  $\text{ZrO}_2$ , \* –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

На изломе керамический материал, сформованный статическим методом, был гомогенным. Содержание тетрагональной и моноклинной фаз у композиционной керамики с различным соотношением компонентов колебалось от 63 : 37% у образцов состава 50% ЧСЦ + 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 72 : 28% у ЧСЦ и состава 20% ЧСЦ + 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2

Физико-механические свойства керамики  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  
отожженной при 1560 °С

Отношение компонентов ЧСЦ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Плотность, $\text{г/см}^3$	Открытая пористость, %	Влагопоглощение W, %	Микротвердость $H_v$ , ГПа	Трещиностойкость $K_{Ic}$ , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
ЧСЦ -100	5,95	0,18	0,05	12,2	9,8
80 : 20	5,78	0,21	0,02	12,5	6,5
65 : 35	5,53	0,24	0,04	12,39	5,7
45 : 55	4,90	0,46	0,10	13,2	5,5
37 : 63	4,55	1,3	1,00	13,41	5,6
20 : 80	4,18	0,28	1,50	15,7	5,6

Прочность при сжатии образцов композиционной керамики, полученной статическим прессованием, подчинялась общей закономерности: образцы из порошков, синтезированных при 1100 °С, были прочнее в 1,5 раза образцов из более активных порошков. Последнее связано с оставшимся воздухом и влагой, поглощенной поверхностью наночастиц тугоплавких оксидов. Поскольку активные частицы быстро спекаются и образуют на поверхности образца плотную корку, то поры

не успевают мигрировать к поверхности и образуют замкнутую пористость в материале.

У керамических образцов, спрессованных импульсным методом, прочность зависит не только от режима отжига, но и состава. Так, например, у образцов ЧСЦ и состава 50 : 50 прочность при сжатии практически не зависит от повторного отжига при более высокой температуре, но заметно влияет на керамику составов: 80 : 20 и 60 : 40, образцы которых при однократном отжиге обладают прочностью в 1,3–1,5 раз выше. Температура синтеза порошков влияет на прочностные характеристики керамики, сформованной импульсным прессованием, аналогично образцам, полученным статическим прессованием. Порошки, синтезированные при 1100 °С, обладают более высоким уровнем свойств.

Таким образом, используя различные методы воздействия при формовании и спекании заготовок из наноструктурных порошков тугоплавких оксидов с учетом особенностей их пористой и кристаллической структуры, можно получать высокоплотную композиционную керамику с повышенными физико-механическими характеристиками. Такие материалы могут использоваться как защитные облицовочные слои, работающие в агрессивных средах при повышенных температурах, а также в качестве прокладок, втулок и нитеводителей на химических и машиностроительных производствах.

## Литература

1. Ulyanova T. M., Vitiaz P. A., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Shevchenok A. A., Titova L. V., Luchenok A. R. Composite ceramics based on nanostructured

refractory oxide whiskers / *Advances in Materials*. – 2014. – Вып. 3(5), – P. 33–37.

2. Витязь П. А., Крутько Н. П., Ульянова Т. М., Шевченко А. А., Овсеенко Л. В., Кашаед Е. А. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 400–414.



## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InAs И InSb В СТРУКТУРАХ SiO<sub>2</sub>/Si, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ**

**В. Н. Ювченко, Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров**

НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ,  
г. Минск, Беларусь

В настоящее время актуальной задачей является поиск методов синтеза массивов нанокластеров (НК) прямозонных полупроводников  $A^3B^5$  заданной формы и однородных размеров в матрице диоксида кремния, которые могут использоваться, как элементы оптоэлектронных приборов, совместимых с кремниевой технологией. Облучение быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) рассматривается как эффективный метод наноструктурирования материалов. Прохождение БТИ может стимулировать изменение формы металлических и полупроводниковых НК (вытягивание и ориентацию вдоль траекторий БТИ), аморфизацию, растворение нанокластеров малых размеров и сужение разброса по размерам более крупных [1].

Ранее методами ПЭМ и фотолюминесценции были исследованы структуры  $SiO_2/Si$ , в которых высокодозной ионной имплантацией  $In+As$  либо  $In+Sb$  с последующими термическими отжигами, а также облучением высокоэнергетическими ионами  $He$  были сформированы массивы нанопреципитатов как сферической, так и вытянутой формы [1–3]. Анализ низкотемпературных спектров ФЛ

не позволяет однозначно сказать, могут ли наблюдаемые пики быть связаны с люминесценцией НК.

Для оценки сдвига спектров поглощения и люминесценции квантовой точки (КТ) в зависимости от ее размера часто используется формула Брюса, полученная для сферической КТ радиусом  $R$  с бесконечно высоким потенциальным барьером с учетом кулоновского взаимодействия электронов и дырок [4]:

$$\Delta E \approx E_{10}^e + E_{10}^h - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2 (m_e + m_h)}{2R^2 m_e m_h} - \frac{1,786e^2}{\varepsilon R}, \quad (1)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала КТ,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно. Однако данная простая формула дает завышенные значения сдвига энергетических уровней для малых размеров КТ.

Для сферической КТ с конечной высотой потенциального барьера  $V$  энергия размерного квантования  $E$  будет удовлетворять уравнению [5]

$$1 - k \cdot \operatorname{ctg}(kR) = \frac{m_A}{m_B} (1 + \alpha R), \quad (2)$$

$$k = (2m_A E / \hbar^2)^{1/2}, \quad \alpha = [2m_B (V - E) / \hbar^2]^{1/2}$$

где  $m_A$  – эффективная масса в материале КТ,  $m_B$  – эффективная масса в материале матрицы. В зависимости от радиуса КТ данное уравнение будет иметь одно или несколько решений, соответствующих разным уровням энергии в потенциальной яме конечной глубины.

Используя данные о зонной структуре InAs, InSb и SiO<sub>2</sub> [6], будем полагать потенциальные барьеры равными: в структуре InAs/SiO<sub>2</sub> – 4,0 эВ для электронов и 4,485 эВ – для дырок; в структуре InSb/SiO<sub>2</sub> – 3,69 эВ для электронов и 4,97 эВ для дырок (все при температуре 0 К).

Простое аналитическое выражение для основных уровней энергии в сферической КТ с потенциальным барьером  $V$  было получено в работе [7]:

$$\frac{E_{10}^{e,h}}{V} = a + \frac{b}{\left[ (Vm_{e,h}^* / m_0)^{1/2} R + c \right]^2}, \quad (3)$$

Зависимости параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  от  $m^*$  рассчитаны и представлены в [7]. Использование данного приближения показало достаточно хорошее соответствие с результатами экспериментальных данных по размерам КТ CdS и ZnSe. Однако проведенные нами расчеты зависимости энергии первой полосы поглощения сферических КТ InAs и InSb от их радиуса (рис. 1) с использованием данных зависимостей дают сильно заниженные значения энергетического сдвига для КТ малого радиуса. Также из рис. 1 видно, что расчеты по формуле Брюса дают сильно завышенные значения для КТ радиусом  $\leq 3$  нм.

Использование полуэмпирической аппроксимации численных расчетов энергии электрона в зоне проводимости InAs, предложенной в [8], позволяет учесть непараболичность зоны проводимости. Эффективная масса электрона  $m_c$  рассматривалась как подгоночный параметр, и было получено значение  $m_c = 0,057 m_0$ . Аналогичным образом для InSb нами получено значение  $m_c = 0,065 m_0$ . Использование данных значений вместо соответствующих дну  $\Gamma$ -долины  $m_e$  при расчетах с использованием (3) дает

немного более высокие значения сдвига энергетических уровней только для КТ малого радиуса (до 1,5 нм).

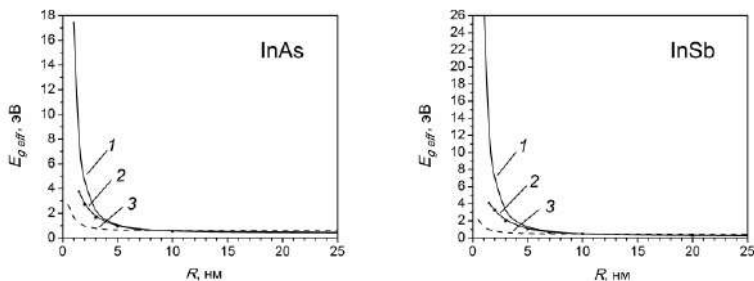


Рис. 1. Зависимость энергии первой полосы поглощения сферической квантовой точки от ее размера:  
 1 – расчет по формуле Брюса (1); 2 – численное решение уравнения (2) для КТ в матрице SiO<sub>2</sub>; 3 – расчет по формуле (3).  $T = 0$  К

#### *Учет эллипсоидной формы квантовой точки*

Воспользуемся результатами расчета энергетических уровней КТ в форме эллипсоида вращения с полуосями  $a = b$  и  $c$ , приведенными в работе [9]. Уровни энергии определяются как

$$E_{nlm} = \frac{\hbar^2}{2m^*c^2} \varepsilon_{nlm}(\chi), \quad (4)$$

где  $\chi = \frac{c}{a}$  – параметр эллиптичности;  $\varepsilon_{nlm}(\chi)$  – безразмерная величина, независимая от  $a$  и  $c$  по отдельности. Интерполяция численных результатов расчета для эллиптической КТ в диапазоне  $0,5 \leq \chi \leq 5,0$  для основного энергетического уровня дает [9]

$$\varepsilon_{100}(\chi) = 2,97035 + 6,59569(\chi + 0,02361)^{1,95395} \quad (5)$$

На рис. 2 представлены расчеты основного уровня энергии для эллипсоидных КТ, а также для сферических КТ эквивалентного объема:  $R_{eq} = \frac{c}{\chi^{2/3}}$ .

Расчеты показывают, что для эллиптических квантовых точек как с  $\chi < 1$  (сплюснутых), так и с  $\chi > 1$  (вытянутых) уровни энергии основного состояния лежат выше, чем для сферических КТ, причем с уменьшением размеров квантовых точек разница в положении уровней энергии увеличивается.

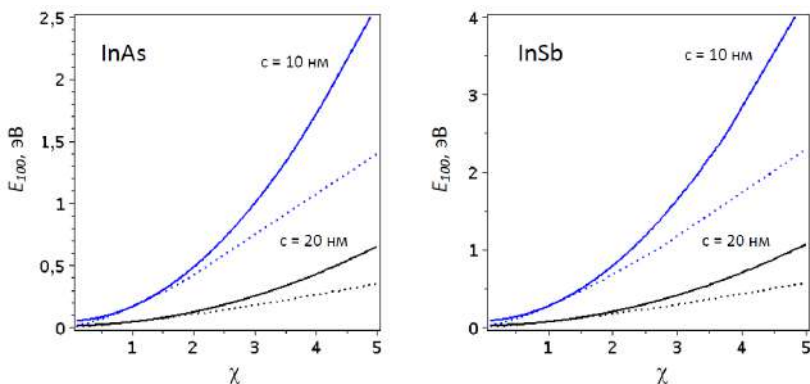


Рис. 2. Зависимость энергии основного уровня в зоне проводимости эллиптической КТ от параметра эллиптичности. Пунктирные линии – основной уровень в сферической КТ эквивалентного объема

Наблюдаемые в экспериментах методом ПЭМ НК InSb [2] размерами 7–35 нм и формой, близкой к сферической, по результатам расчетов с использованием (2) должны иметь спектр излучения в диапазоне 0,4–1,77 эВ. Соответственно, мелкие сферические кластеры InAs размерами 2–4 нм должны иметь спектр излучения в

диапазоне 2,71–6 эВ, а эллипсоидные НК с поперечными размерами 6–8 нм и длиной 20 нм – 0,59–0,75 эВ.

## Литература

1. Комаров Ф. Ф. Нано- и микроструктурирование твёрдых тел быстрыми тяжёлыми ионами / Ф. Ф. Комаров. // УФН. – 2017. – Т. 187, № 5. – С. 465–504.

2. Structural and optical properties of silicon layers with InSb and InAs nanocrystals formed by ion-beam synthesis / F. Komarov [et. al.] // NIMB. – 2013. – Vol. 307. – P. 102–106.

3. Влияние облучения высокоэнергетическими ионами Хе на структуру и фотолюминесценцию кремния и диоксида кремния с нанокластерами InAs / Ф. Ф. Комаров [и др.] // ИФЖ. – 2019. – Т. 92, № 2. – С. 527–535.

4. Разумов В. Ф. Фундаментальные и прикладные аспекты люминесценции коллоидных квантовых точек / В. Ф. Разумов // УФН. – 2016. – Т. 186, № 12. – С. 1368–1376.

5. Ивченко Е. Л. Физика низкоразмерных систем: уч. пособие / Е. Л. Ивченко. – СПб.: ФТИ им. Иоффе. – 2015. – 54 с.

6. Landolt M., Börnstein J. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. – Vol. III/17a: Physics of group IV elements and III–V compounds. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, – 1982. – P. 272.

7. Nosaka Y. Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles. An application / Y. Nosaka // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – P. 5054–5058.

8. Излучение света полупроводниковой структурой с квантовой ямой и массивом квантовых точек / В. П. Евтихийев [и др.] // ФТП – 2002. – Т. 36, № 1. – С. 79–86.

9. Cantele, G. Confined states in ellipsoidal quantum dots / G. Cantele, D. Ninno, G. Iadonisi // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 9019–9036.

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ  
АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМ  
ШУНГИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

**Н. М. Яковлева<sup>1</sup>, В. В. Ковалевский<sup>2</sup>, К. В. Степанова<sup>1</sup>,  
А. Н. Кокатев<sup>1</sup>, А. М. Шульга<sup>1</sup>, К. И. Оськин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр «Карельский научный  
центр Российской академии наук» Институт геологии  
КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия  
nmyakov@gmail.com

Одним из направлений современного материаловедения является получение нанокompозитных покрытий (НКП) с прогнозируемыми свойствами. Особенно актуальна разработка методов формирования НКП на основе пространственно-упорядоченных матриц, в частности, пористых анодных оксидов алюминия (АОА) и нанотрубчатых анодных оксидов титана (АОТ), модифицированных осажденными в трубки наночастицами металлов или оксидов. Такой подход позволяет контролировать параметры наночастиц в матрице, предотвращать их последующую агрегацию и защищает от внешних воздействий, обеспечивая устойчивость создаваемых НКП. В последнее время появился ряд публикаций, посвященных получению нанокompозитных покрытий, содержащих нанотрубки  $TiO_2$  и наноразмерные углеродные структуры (графен, оксид графена, углеродные нанотрубки и др.) [1, 2]. В [2]



рассматривают получение нанокompозитов двух видов: 1-й вид – сочетание оксида графена и нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , 2-й вид – углеродные нанотрубки и нанотрубки  $\text{TiO}_2$ . Показано, что наноуглерод в комбинации с полупроводниковым  $\text{TiO}_2$  позволяет улучшить электрофизические свойства и открывает пути применения в низкоразмерных электронных устройствах. Представляет особый интерес создание композитных покрытий на основе нанотрубчатых АОТ, модифицированных наноразмерным шунгитовым наполнителем (НШН), получаемых обработкой шунгитовой породы, уникального углеродосодержащего природного композита [3, 4]. Установлено, что НШН могут быть использованы как активные наполнители композитных покрытий, экранирующих электромагнитные помехи. В данной работе обобщаются результаты изучения НКП на основе титаноксидной матрицы, модифицированной наноразмерным шунгитовым наполнителем.

*Объекты и методы исследований.* Для создания нанокompозитных покрытий были получены матрицы из оксида титана, сформированные на поверхности образцов  $\text{Ti}$  (BT1-0) анодированием в электролите  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$  при напряжении  $U_a = 20\text{ В}$  в течение  $t_a = 4\text{ ч}$  [5]. Анодирование проводилось в трехэлектродных электрохимических ячейках с танталовым катодом и платиновым противоэлектродом при комнатной температуре. Кинетические зависимости роста оксида  $j_a(t)$  регистрировались электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряженным с компьютером. После анодирования выполнялась модификация частицами наноразмерного шунгитового наполнителя путем пропитки анодированного образца в дисперсии НШН и последующей сушки при  $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ , последовательно проводилось три цикла. Дисперсия НШН

была получена на УЗДН-2Т в дистиллированной воде в течение 10 мин.

Морфология поверхности образцов изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа «Солвер некст» (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) и сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (TESCAN) с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Energy 350 (Oxford Inca Energy) для определения элементного состава. Идентификацию аморфной и кристаллической фаз  $TiO_2$  осуществляли с помощью рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния) с использованием дисперсионного спектрометра Nicolet Almega XR с зеленым лазером (532 нм, Nd:YAG) в Центре коллективного пользования КарНЦ РАН.

*Результаты и их обсуждение.* Ход зависимостей  $j_a(t)$ , регистрируемых в процессе формирования АОТ, хорошо соответствовал обычно наблюдаемому при анодировании титана в электролите того же состава. В конце процесса значение плотности тока составляло  $\sim 1.7\text{--}1.8$   $mA/cm^2$ . Показано [4], что АОТ, полученный при таких условиях, имеет нанотрубчатую морфологию с диаметром трубок 25–75 нм и толщиной не более 500 нм.

На следующем этапе было проведено исследование морфологии поверхности образцов  $Ti$  ВТ1-0 на всех стадиях получения нанокompозитных покрытий. Методом СЭМ было обнаружено (рис. 1), что на поверхности анодированного в использованных условиях  $Ti$  присутствуют области с различным рельефом, соответствующие по всей видимости зернам подложки с различной кристаллографической ориентировкой. С привлечением метода АСМ было установлено, что для одного типа зерен (светлые

зёрна, рис. 1, *а*) характерен нанотрубчатый рельеф, свидетельствующий о формировании самоорганизованного нанотрубчатого АОТ с открытыми трубками со средним внутренним диаметром  $d_t = (55 \pm 5)$  нм (рис. 2, *а*).

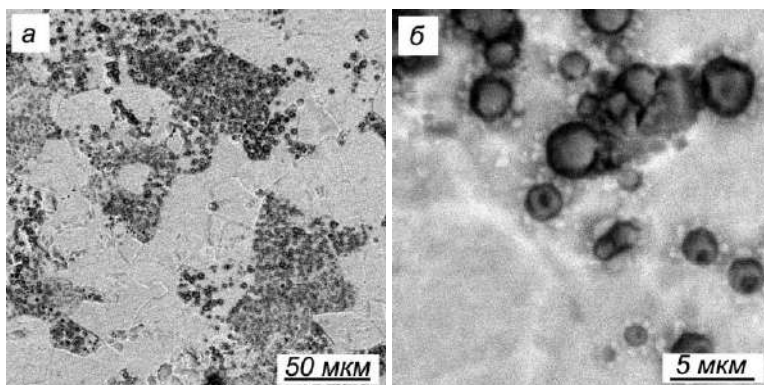


Рис. 1. СЭМ-изображения участков поверхности Ti после анодирования в электролите 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 мас.% HF в течение 4 ч

Для другого типа (тёмные зёрна, рис. 1, *а*) выявлено присутствие на нанотрубчатом фоне цветочноподобных образований микронных размеров (рис. 1, *б*). Подобные микроstructures анатаза ранее выявлялись при анодировании Ti во фторсодержащих электролитах [6].

Путем идентификации спектров комбинационного рассеяния было установлено, что одни области АОТ (светлые зерна) имеют аморфную атомную структуру, а на других участках (темные зерна) идентифицируется присутствие кристаллической модификации TiO<sub>2</sub> – анатаза. Отсюда следует, что анодирование поликристаллического Ti (BT 1-0) в использованных условиях приводит к формированию АОТ, имеющих разную морфологию и атомную структуру на различных зернах титановой

подложки. Результаты ЭДСА показали, что для всех исследованных участков поверхности (как нанотрубчатых, так и содержащих цветочноподобные микроструктуры) основными элементами являются Ti и O, отмечается также наличие C порядка 5 мас.%. Причем, соотношение массовых долей Ti и O указывает, что состав АОТ хорошо соответствует TiO<sub>2</sub>. Кроме того, зафиксировано незначительное присутствие F и S, входящих в состав электролита.

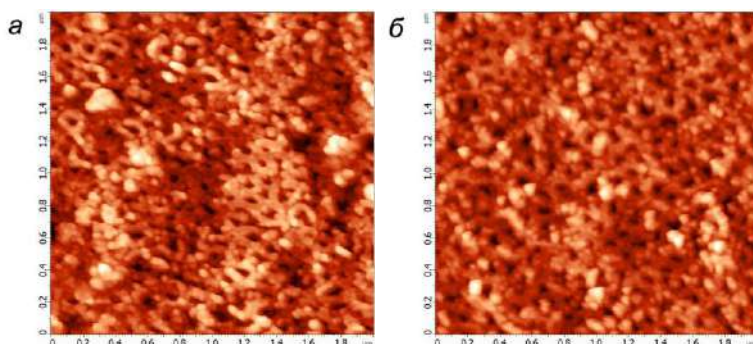


Рис. 2. АСМ-изображения участков поверхности Ti после анодирования в электролите 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15 мас.% HF в течение 4 ч (а) и после анодирования и модификации НШН (б)

После модификации АОТ наноразмерным шунгитовым наполнителем (рис. 2, б) отмечается сглаживание поверхностного рельефа, а также некоторое уменьшение внутреннего диаметра трубок до  $d_t = (36 \pm 5)$  нм. Помимо этого на поверхности модифицированного образца наблюдаются небольшие округлые включения линейного размера от 10 до 40 нм. Согласно полученным ЭДСА данным для всех исследованных участков после модификации НШН в составе АОТ наряду с Ti и O регистрируется

присутствие Si (от 1 до 9 мас.%), отмечается увеличение содержания C (от 8 до 20 мас.%). На некоторых участках обнаружено также незначительное количество Al. Обнаруженные изменения элементного состава могут свидетельствовать об осаждении компонент НШН в титаноксидную матрицу и образовании композита Ti/TiO<sub>2</sub>/НШН. Определенное подтверждение образования связи компонентов НШН с титаноксидной матрицей следует также из вида спектров комбинационного рассеяния модифицированного АОТ.

Таким образом, впервые получены гетерогенные нано/микроструктурированные анодно-оксидные покрытия на поверхности титана и выполнена их модификация наноразмерным шунгитовым наполнителем.

Исследование выполнено в рамках реализации программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия, и частично из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института геологии КарНЦ РАН.

## Литература

1. Cringoli M. C., Perathoner S., Fornasiero P., Marchesan S. Carbon Nanostructures Decorated with Titania: Morphological Control and Applications // *Appl. Sci.* – 2021. – Vol. 11. – P. 6814–6842.
2. Eom S., Cho S. H., Goto T., Chun M. P., Sekino T. Low-Dimensional Carbon and Titania Nanotube Composites via a Solution Chemical Process and Their Nanostructural and Electrical Properties for Electrochemical Devices // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2019. – Vol. 2. – Is. 10. – P. 6230– 6237.
3. Moshnikov I. A., Kovalevski V. V. Composite

materials based on nanostructured shungite filler // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – P. 25971–25975.

4. Kovalevskii S. V., Moshnikov I. A., Kovalevski V. V. Heattreated nanostructured shungite rocks and electrophysical properties associated // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – Vol. 9 (4). – P. 468–472.

5. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF Electrolytes // *Electrochem. Solid -State Lett.* – 2003. – Vol. 6. – P. 12–14.

6. Park, J., Lee G., Choi J. Key Anodization Factors for Determining the Formation of TiO<sub>2</sub> Microcones vs Nanotubes // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – Vol. 164 (9). – P. 640–644.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Арбузов А. А., Можжухин С. А., Тарасов Б. П.</b> Магний-графеновые водород-генерирующие материалы.....	3
<b>Ахунова А. Х., Баимова Ю. А.</b> Деформационное поведение графена с дефектом Стоуна-Уэльса.....	9
<b>Баимова Ю. А., Крылова К. А., Сафина Л. Р., Мурзаев Р. Т., Апкадилова Н. Г., Полякова П. В., Рожнова Е. А.</b> Деформирование скомканного графена как метод управления свойствами: атомистическое моделирование.....	15
<b>Баранова М. П.</b> Переработка органической массы тонкодисперсных отходов углеобогащения.....	19
<b>Босак Н. А., Чумаков А. Н., Баран Л. В., Малютина-Бронская В. В., Ивкович М., Сакан Н., Иванов А. А.</b> Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок циркония.....	26
<b>Брудник С. В., Алфёров А. А., Яковлева Е. В., Яковлев А. В.</b> Электрохимическое восстановление многослойного оксида графена.....	33
<b>Василец В. Н., Веляев Ю. О., Потопахин Л. В., Мосунов А. А., Евстигнеев М. П.</b> Модифицирование ортопедического сверхвысокомолекулярного полиэтилена оксидом графена.....	39
<b>Васильев В. П., Кабачков Е. Н., Куликов А. В., Морозов Ю. Г., Шульга Ю. М.</b> Ферромагнетизм композита на основе обогащенного азотом оксида графена.....	44
<b>Володин А. А., Арбузов А. А., Лапшин А. Н., Якушин И. О., Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В.</b> Углеродные наноматериалы для металлгидридных источников тока.....	51

<b>Воробьева Е. В.</b> Влияние наночастиц оксида цинка на термоокисление стабилизированного полиэтилена.....	58
<b>Галияхметова Л. Х., Баимова Ю. А.</b> Влияние температуры на движение дефектов в графене.....	64
<b>Горбачев А. А., Протосовская А. В., Романенко А. А., Третинников О. Н.</b> Новые флуоресцентные наноконпозиты на основе нанокластеров благородных металлов радиационно-синтезируемых в поверхностно-привитой полимерной матрице.....	68
<b>Гусинский А. В., Певнева Н. А., Касперович М. М., Кашко И. А., Родионова В. Н.</b> Характеристики отражения градиентной углеродной структуры с магнитными наночастицами в сверхвысокочастотном диапазоне.....	74
<b>Житяев И. Л., Демченко В. В., Житяева Ю. Ю.</b> Моделирование наноразмерного автоэмиссионного концентрического катода на основе графена на карбиде кремния.....	87
<b>Ильин О. И., Поляков В. А., Житяева Ю. Ю., Саенко А. В., Грицай М. А., Солдатов М. А.</b> Создание чувствительных элементов сенсоров газа на основе металл-органических каркасных структур.....	94
<b>Карзан С. Н., Жилинский В. В., Чаевский В. В.</b> Свойства углеродных наноматериалов, синтезированных плазмохимическим методом.....	101
<b>Королев Д. С., Матюнина К. С., Никольская А. А., Нежданов А. В., Михайлов А. Н., Белов А. И., Крюков Р. Н., Юнин П. А., Сушков А. А., Павлов Д. А., Тетельбаум Д. И.</b> Исследование структуры и люминесцентные свойства ионно-синтезированных нанокристаллов $Ga_2O_3$ в твердотельных матрицах.....	107



<b>Крылова К. А., Сафина Л. Р.</b> Методология молекулярно-динамического моделирования пластической деформации композита никель/графен.....	112
<b>Леонович Н. В., Котов Д. А., Товт П. Д., Железнова Е. К.</b> Исследование свойств алмазоподобных углеродных покрытий полученных методом химического осаждения из газовой фазы с применением плазмы высокой плотности.....	118
<b>Лозовенко А. А., Федосенко В. С., Иджи М., Горох Г. Г., Таратын И. А.</b> Электрохимическое осаждение простых и бинарных полупроводниковых нанопроводов в матрицах анодного оксида алюминия.....	124
<b>Loiko V. A., Konkolovich A. V., Miskevich A. A., Nestserovich D. E., Manaila-Maximean D., Danila O., Cîrcu V., Bărar A.</b> Polymer dispersed liquid crystal films doped with nanoparticles: optical model.....	131
<b>Магдалинова Н. А., Ключев М. В.</b> Структура катализаторов гидрирования органических соединений на основе углеродных наноматериалов.....	137
<b>Максимов С. Е., Борисенко В. Е.</b> Синтез и испарение пленок графитоподобного нитрида углерода.....	144
<b>Мискевич А. А., Лойко В. А., Лойко Н. А., Базылевич В. А., Нестерович Д. Е.</b> Резонансное поглощение света упорядоченным монослоем сферических частиц.....	149
<b>Моховиков М. А., Комаров Ф. Ф., Власукова Л. А., Пархоменко И. Н., Мильчанин О. В., Мудрый А. В., Žuk J., Janse van Vuuren A., Neethling J. N.</b> Влияние режимов термообработки на процессы формирования нанокластеров ZnO в слоях SiO <sub>2</sub> .....	156

<b>Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В.</b> Статистическое описание адсорбции из газовой фазы на кристаллических наночастицах с учетом пространственной релаксации параметров решетки вблизи их границы.....	162
<b>Новик Х. А., Игнатович Ж. В., Филиппович Л. Н., Жидко Т. В., Шахаб С. Н., Рогачев А. А., Агабеков В. Е.</b> Композиты на основе полипиррола, его сополимера с полианилином, содержащие наночастицы оксидов цинка, никеля и меди.....	168
<b>Овчинников Е. В., Возняковский А. П., Эйсымонт Е. И., Возняковский А. А.</b> Нанокпозиционные материалы на основе малослойного графена.....	177
<b>Пасовец В. Н., Ковтун В. А.</b> Оптимизация технологических режимов формирования модифицированных наноструктурами углерода порошковых металлополимерных композиционных материалов на основе меди.....	183
<b>Полякова П. В., Баимова Ю. А.</b> Зависимость механических свойств скомканного графена от морфологии структуры: атомистическое моделирование.....	189
<b>Пушкарчук А. Л., Хлопина Т. С., Мигас Д. Б., Dominik Ludewig Michels, Lyakhov Dmitry</b> Квантово-химическое моделирование конъюгата графеновая квантовой точка–молекула доксорубицина.....	194
<b>Пушкарчук В. А., Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Пушкарчук А. Л.</b> Моделирование методами квантовой химии атомной и электронной структуры композитов графитоподобного нитрида углерода.....	200

<b>Рязанов И. В., Новиков В. П., Тишкевич Д. И., Желудкевич А. И., Васютченко П. П., Ломоносов В. А., Живулько В. Д., Герман С. А., Роткович А. А., Бондарук А. А., Труханов А. В.</b> Микроструктура и свойства композитов вольфрама с графеноподобным углеродом.....	205
<b>Сайпулаева Л. А. Бабушкин А. Н., Тебеньков А. В., Мельникова Н. В., Волкова Я. Ю., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Гаджиалиев М. М., Пирмагомедов З. Ш., Захвалинский В. С.</b> Фазовые переходы в n-CdAs <sub>2</sub> при высоком давлении.....	212
<b>Сафина Л. Р., Баймова Ю. А., Крылова К. А.</b> Влияние потенциала межатомного взаимодействия на механические свойства композита графен/медь.....	225
<b>Скворцова А. Н., Кузнецов П. А, Васильев А. Ф.</b> Исследование двухкомпонентных композитных материалов системы алюминий–углеродные наноструктуры на различные механические свойства в парах трения.....	231
<b>Табулина Л. В., Филиппов В. В., Лабунов В. А., Солдатов А. Г.</b> Функционализация углеродных нанотрубок оксидами олова и переходных металлов для создания новых сенсорных материалов.....	238
<b>Тарасов Б. П.</b> Перспективы использования углеродных наноматериалов в водородной энергетике.....	244
<b>Томилин О. Б., Родионова Е. В., Родин Е. А.</b> Эмиссионные свойства одностенных углеродных нанотрубок (5,0) и (3,3), содержащих дефекты.....	251
<b>Фам Ван Тунг, Подрябинкин Д. А., Данилюк А. Л.</b> Генерация светом и перенос носителей заряда в графитоподобном нитриде углерода.....	256

<b>Целуйкин В. Н., Джумиева А. С., Тихонов Д. А., Стрилец А. А., Трибис А. И.</b> Электрохимическое осаждение композиционных покрытий никель–оксид графена в реверсивном режиме.....	262
<b>Шапошников В. Л., Кривошеева А. В., Борисенко В. Е.</b> Структура и электронные свойства графитоподобного нитрида углерода.....	267
<b>Шевченко А. А., Барайшук С. М., Ульянова Т. М., Овсеенко Л. В., Кульбицкая Л. В.</b> Структура и свойства тугоплавких керамик из наноструктурных порошков $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ .....	273
<b>Ювченко В. Н., Комаров Ф. Ф., Комаров А. Ф.</b> Энергетические спектры квантовых точек InAs и InSb в структурах $SiO_2/Si$ , облученных быстрыми тяжелыми ионами.....	281
<b>Яковлева Н. М., Ковалевский В. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Шульга А. М., Оськин К. И.</b> Нанокompозитные покрытия на основе анодного оксида титана, модифицированного наноразмерным шунгитовым наполнителем.....	288