$$\frac{1}{\chi_f} = \frac{1}{\chi_u} + \frac{1}{\chi_n} + \frac{1}{\chi_i}.$$

Расчеты показывают, что даже небольшое количество ω_i в сплавах SnSe ω_u намного больше, что приводит к резкому снижению χ_f . Результаты расчета и в так же экспериментов $\chi_f(x)$ показаны на рисунке. Как видно, при низких температурах, эксперимент хорошо согласуется с теорией. Таким образом, нормальные процессы рассеяния фононов в системах сплава $(SnSe)_{1-x}(LnSe)_x$ при низких температурах, начиная с комнатной температуры, в равной степени участвуют в преобро процессах, а рассеянии на точечных дефектах (от структурных дефектов сплавов и других дефектов) превосходят фонон-фононные процессы.

1. Kumar N., Parihar U., Kumar R., Patel K. J., Panchal C. J., Padha N. Effect of Film Thickness on Optical Properties of Tin Selenide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation for Photovoltaic Applications // American Journal of Materials Science 2012, 2(1): 41-45
2. The electronic spectrum of SnSe // Chemical Physics Letters 418 (2006) 189–195
3. Гусейнов Д.И., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С Теплопроводность твердых растворов $Er_xSn_{1-x}Se$ ($x < 0.025$) // Изв. АН России. Неорг. материалы. 2008. Т.44. № 5. с. 542-544.
4. Алиев И.И., Гусейнов Дж.И., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С., Годжаев Э.М. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы SnSe–DySe// «Неорганические материалы» Известия АН России, 50, 259 (2014).
5. Смирнов И.А., Тamarченко В.И. «Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках» Л. Наука. 1977. 152с.
6. Драбл Дж. Голдсмит Г. Теплопроводность полупроводников. М. Изд-во Иностран. Лит. 1963. 266с.
7. Клеменс Л. «Теплопроводность твердых тел при низких температурах». М.Изд-во иностран. Лит., 1959. с.224-314.

**Кильдишева В.А., Великанов И.С., Андреев А.А., Щипцов Р.А., Хайрушев И.В.,
Сергеева Б.В.**

**Синтез композитных структур с наночастицами магнетита, включенными в
микрочастицы карбоната кальция**

*Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г.
Чернышевского
(Россия, Саратов)*

doi: 10.18411/lj-04-2021-80

*Научный руководитель
Сергеев С.А.*

Аннотация

Рассмотрены области применения композитов. Изучены особенности структуры композитных материалов. Изучен синтез микрочастиц карбоната кальция. Синтезированы микрочастицы карбоната кальция, модифицированные наночастицами магнетита, на нановолокнах поликапролактона. Проведено исследование свойств полученных микрочастиц.

Ключевые слова: метод электроформования, композитные нетканые материалы, органические нановолокна, наночастицы, СВЧ излучение

Abstract

The areas of application of composites are considered. The structures of composite materials have been studied. The synthesis of microparticles of calcium carbonate has been studied. Microparticles of calcium carbonate, modified nanoparticles of magnetite, on polycaprolactone nanofibers have been synthesized. The study of the properties of the obtained microparticles was carried out.

Key words: electrospinning, composite nonwoven materials, organic nanofibers, nanoparticles, microwave radiation

Одним из перспективных и достаточно актуальных направлений в науке является изучение композитных материалов, их структуры и свойств. Обладая сложным составом с возможностью включения различных компонентов, композитная структура имеет множество функциональных возможностей [1-4]. Входящие в состав такого материала компоненты могут не растворяться друг в друге, их физико-механические свойства и прочность связи между ними зависят от свойств композитных материалов [5, 6]. В качестве основы при создании подобных структур выбирают сравнительно пластичный матричный материал, а для наполнения – более твердые компоненты. Матрица связывает конструкцию и придает ей форму, ее свойства влияют на технологию получения композита и такие эксплуатационные характеристики, как рабочая температура, плотность, прочность и стойкость к воздействию окружающей среды.

Примером основы для создания композитной структуры являются органические нановолокна. Представлено много работ по изучению и использованию их в военном секторе, промышленности и медицине. В зависимости от цели применения сложного материала компоненты наполнения могут меняться. В данной работе исследовались микрочастицы карбоната кальция (CaCO_3) [7-10], которые благодаря своим уникальным свойствам могут быть изготовлены в виде микрокапсул для размещения в них других веществ. Синтезированные нанокompозитные полимерные микрокапсулы могут быть использованы в системах адресной доставки биологически активных веществ. Использование нановолокон с микрочастицами CaCO_3 способствует ускорению процесса заживления травмированной костной ткани.

Для улучшения свойств композитного материала наночастицы магнетита (Fe_3O_4) необходимого размера встраивают в ядра CaCO_3 (средний диаметр $1 \div 6$ мкм). Пористая структура микрочастиц карбоната кальция с хорошей сорбционной способностью взаимодействует с наночастицами магнетита, не оказывая при этом сильного влияния на их магнитные свойства. Полученные микрочастицы могут управляться внешним магнитным полем, открывая возможности их использования при диагностике и терапии раковых заболеваний.

Авторы данной работы входят в научную группу, которая в течение нескольких лет занимается синтезом и исследованиями свойств микро- и наноструктур. Данному вопросу также уделяется особое внимание при изучении студентами различных специальных дисциплин [5, 6, 11-15]. Данные методики используются в лабораторном практикуме по физико-химическим основам твердотельной электроники. Позволяют студентам ознакомиться с композитными материалами со сложной структурой, различными компонентами для дальнейшего совместного использования, а также дают возможность изучения свойств полученных материалов на уникальном оборудовании. В процессе выполнения работы обучающиеся самостоятельно определяют наиболее благоприятные параметры для синтеза структуры, а именно концентрации растворов солей хлорида кальция и карбоната натрия, время и температуру высушивания образцов. А также их влияние на разрабатываемую структуру.

Был проведен синтез двух видов образцов наноструктурированного нетканого материала (поликапролактона) толщиной 0,1 мм методом электроформования. На полученных полимерных нановолокнах осаждались микрочастицы карбоната кальция с включенными в них наночастицами магнетита. Частицы CaCO_3 были получены методом кристаллизации из растворов солей карбоната натрия (Na_2CO_3) и хлорида кальция (CaCl_2). Методы встраивания наночастиц Fe_3O_4 в микрочастицы CaCO_3 для двух видов образцов были различны.

При первом методе синтеза раствор наночастиц Fe_3O_4 добавлялся в растворы Na_2CO_3 и CaCl_2 . Концентрация наночастиц Fe_3O_4 в растворе после взаимодействия компонентов – 1,4 мг/мл. Затем в полученный раствор помещался образец наноструктурированного нетканого материала.

При втором методе синтеза образец полимерных нановолокон помещался на 60 секунд в пробирку с раствором наночастиц Fe_3O_4 для проникновения раствора в поры материала. В процессе ультразвуковой обработки в пробирку добавлялись растворы CaCl_2 и Na_2CO_3 .

После завершения химической реакции образцы вынимались из пробирки, промывались деионизированной водой и помещались в сушильный шкаф (45°C).

СЭМ изображения (увеличение 10000 раз) образцов двух групп композитов, полученных разными методами, приведены на рисунках 1 и 2 соответственно: изображения слева – для одного цикла, в центре – для двух циклов, справа – для трех циклов кристаллизации.

Рисунок 1 – СЭМ изображения образцов 1 группы (увеличение 10000 раз)

Рисунок 2 – СЭМ изображения образцов 2 группы (увеличение 10000 раз)

По полученным СЭМ изображениям проведён расчет и анализ размеров частиц в полученных образцах 1 и 2 групп. Размер наночастиц магнетита определялся с помощью Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, England). Определение размеров и форм микрочастиц карбоната кальция проводилось с помощью растровой электронной микроскопии на установке MIRA II LMU (TESCAN, Czech Republic).

Анализ полученных СЭМ изображений показал, что образцы полимерных нановолокон 1 группы меньше подвержены процессу перекристаллизации микрочастиц CaCO_3 из модификации ватерита в кальцит. В образцах отсутствуют крупные образования, частицы по нановолокнам распределены равномерно. Данный вывод подтверждает необходимость строгого соблюдения концентраций солей хлорида кальция и карбоната натрия, а также температурных и временных условий при синтезе каждым методом. Эти параметры оказывают сильное влияние на скорость перекристаллизации микрочастиц.

Необходимо также проведение дополнительных исследований по деградации полученных структур для определения их времени жизни.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-07-00603 А.

1. Сергеев С.А., Гулманов Э.Э., Сергеев Р.С. Исследование свойств водотопливных эмульсий с наночастицами магнетита на сверхвысоких частотах // В мире научных открытий. – 2014. – № 4 (52). – С. 148-160.
2. Перспективы применения нитридов галлия, индия и алюминия для функциональных устройств на волнах пространственного заряда / С.А. Сергеев, А.И. Михайлов, Б.В. Сергеева // Ученые Записки Физического Факультета Московского Университета. – 2014. – № 2 (10). – С. 1-6.
3. Investigation of absorption and reflection spectra of aqueous suspensions of nanoparticles in the X band of microwave bandwidth / S.A. Sergeev, S.A. Portnov, D.A. Gorin et al. // Proceedings of SPIE. Saratov, 2007. – P. 653606.
4. Влияние освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2017. – № 1. – С. 34.
5. Физика и химия границ раздела фаз: учеб. пособие для студентов фак. на-но- и биомедицинских технологий / С.А. Портнов, С.А. Сергеев, О.А. Иноземцева и др. – Саратов: «Саратовский источник», 2015. – 132 с.
6. Физика и химия коллоидных систем: учеб. пособие для студентов фак. нано- и биомедицинских технологий / С.А. Сергеев, О.А. Иноземцева, Д.Н. Браташов и др. – Саратов: «Саратовский источник», 2016. – 168 с.
7. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, функционализированных магнитными наночастицами / Р.С. Сергеев, А.С. Сергеева, Е.В. Ленгерт и др. // Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития: сборник материалов конференции – Саратов: ООО «ИЦ «Наука», 2014. – С. 244-249.
8. Сергеева А.С., Сергеев Р.С., Сергеев С.А. Исследование процесса перекристаллизации магнитных микрочастиц // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов: Материалы конференции – Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013. – С. 142-144.
9. Формирование и исследование сферических пористых микрочастиц карбоната кальция, обладающих магнитными свойствами / Р.С. Сергеев, А.С. Сергеева, Е.В. Ленгерт и др. // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов конф. – М.: Прондо. 2014. – С. 275-283.
10. Фазовая синхронизация колебаний контуров вегетативной регуляции кровообращения в математической модели сердечно-сосудистой системы / Ю.М. Ишбулатов, А.С. Караваев, В.И. Пономаренко и др. // Нелинейная динамика. – 2017. – Т. 13, № 3. – С. 381-397.
11. Михайлов А.И., Сергеев С.А., Глуховской Е.Г. Физические основы твердотельной электроники и микроэлектроники: Планы семинарских занятий: Учеб. пос. – Саратов: Ред. журнала «Промышленность Поволжья», 2008. – 116 с.
12. Михайлов А.И., Сергеев С.А. Физические основы твердотельной электроники: Учеб. пособие. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2007. – 164 с.
13. Сергеев С.А. Компьютер в физической лаборатории: Уч.-метод. пособие – Саратов: Редакция журнала «Промышленность Поволжья», 2008. – 368 с.
14. Сергеев С.А., Сысоев И.В. Компьютер в физической лаборатории: учеб.-метод. пособие. – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2013. – 304 с.
15. Сергеев С.А., Сысоев И.В., Горин Д.А. Основы программирования и анализа данных для задач материаловедения, биофизики и физической химии: учеб. пособие. – Саратов: «Саратовский источник», 2016. – 304 с.