

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**  
(СГУ)

Кафедра физики полупроводников

**Технология получения и исследование свойств микрочастиц карбоната  
кальция, выращенных на органических волокнах**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 2 курса 2252 группы  
направления 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»  
института физики

Алексенко Алексея Николаевича

Научный руководитель:  
доцент, к.ф.-м.н., доцент  
должность, уч. степень, уч. звание

Сергеев С.А.  
фамилия, инициалы

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Зав. кафедрой физики  
полупроводников:  
д.ф.-м.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

Михайлов А.И.  
фамилия, инициалы

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Саратов 2021

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика темы.** В настоящее время актуальными являются задачи создания органических материалов для их применения в медицине. Тканевая инженерия – интенсивно развивающаяся научная область, объединяющая принципы клеточной биологии, медицины и материаловедения с целью создания функциональных структур для замены поврежденных тканей. Основная задача направления – разработка тканеинженерных каркасов для заселения и роста клеточных культур, имитирующих внеклеточный матрикс в живых тканях. Особый интерес представляет модифицирование каркасов на основе электроформованных волокон с целью придания им новых функциональных свойств. В частности, перспективно создание «умных» матриксов с возможностью контроля процессов заселения, роста и развития клеток в каркасе. Одним из вариантов модифицирования является нанесение на волокна сферических пористых частиц карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ).

Интересен синтез и исследование свойств микрочастиц  $\text{CaCO}_3$ , на основе ядер которого создаются крокапсулы-оболочки для применения в медицине в качестве контейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов.

Существует возможность встраивания наночастиц магнетита необходимого размера в объем сферических ядер  $\text{CaCO}_3$  диаметром  $1 \div 6$  мкм для управления полученными микрочастицами внешним магнитным полем. Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  применяются также в оборонной промышленности в качестве компонентов радиопоглощающих покрытий.

Таким образом, изучение данных материалов представляется актуальной и перспективной задачей.

В связи с этим **целью** данной работы является:

Изучение технологии получения и свойств микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах и исследование их свойств в СВЧ диапазоне.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Проведение литературного обзора по соответствующей тематике;

2. Изучение технологий получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на органических волокнах ПКЛ. Выбор технологии синтеза образцов;

3. Определение диэлектрической проницаемости органических волокон ПКЛ, модифицированных микрочастицами карбоната кальция, включающими наночастицы магнетита, с помощью модели эффективной среды Бруггемана и волноводным СВЧ-методом;

4. Изучение технологий создания электродинамических структур (химический, механический, лазерная гравировка);

5. Создание электродинамических структур с помощью химического и механического методов, экспериментальное исследование и теоретический расчет коэффициентов отражения и пропускания полученных структур.

Выпускная работа занимает 61 страницу, имеет 26 рисунков и 3 таблицы, Приложение с программой для расчета параметров структуры. Обзор составлен по 95 информационным источникам.

**Актуальность темы.** Микрочастицы  $\text{CaCO}_3$  модификации ватерит перспективны для применения в качестве контейнеров для транспортировки лекарственных соединений, интересна возможность встраивания в ватерит наночастиц магнетита для адресной доставки лекарственных препаратов с применением магнитных полей. Существует возможность использования выращенных на ПКЛ нановолокнах микрочастиц  $\text{CaCO}_3$ , модифицированного наночастицами магнетита, для стимулирования регенерации костных тканей магнитным полем, приводящих к постоянным колебаниям синтезированного тканеинженерного каркаса. Подтверждена высокая сорбционная способность микрочастиц магнетита и возможность применения в промышленных фильтрах как основной фильтрующий материал. Принципы формирования жестких конструкций применяются при создании «умных» материалов для специального обмундирования военнослужащих. Нанокompозитные материалы с магнитными наночастицами интересны возможностью применения в качестве радиопоглощающих и маскирующих покрытий.

Методом электроформования получено 2 образца волокон ПКЛ с использованием установки NS LAB 200 (Elmarko, Чехия), которые исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (Mira II LMU фирмы «TESCAN»). На рисунке 1 представлены СЭМ изображения микроволокон ПКЛ первого (а) и второго (б) образца. Средний диаметр волокон  $800\pm 100$  нм (1 образец) и  $100\pm 50$  нм (2 образец).

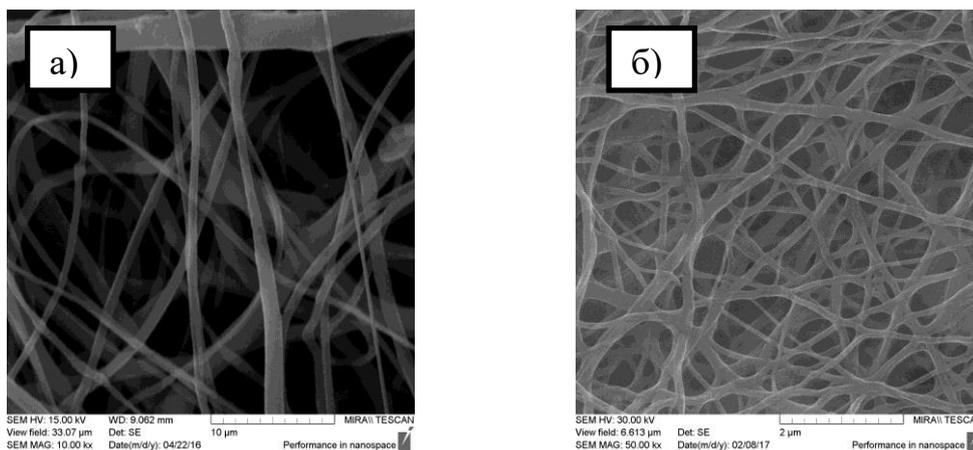


Рисунок 1 – СЭМ изображения образцов.

Проведено две серии опытов по синтезу микрочастиц  $\text{CaCO}_3$ , модифицированных наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , на волокнах ПКЛ. Материалы для **первого образца**: 1 молярные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , раствор магнетита № 1, микроволокна ПКЛ диаметром  $800\pm 100$  нм. Для **второго образца**: одномолярные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , раствор магнетита № 2, ПКЛ нановолокна диаметром  $100\pm 50$  нм.

На рисунке 2 приведены СЭМ изображения синтезированных частиц при увеличении в 1000 раз: а) один ТЦ, б) два ТЦ, в) три ТЦ. На рисунке 3 приведены СЭМ изображения синтезированных частиц при увеличении 1000: а) один ТЦ, б) два ТЦ, в) три ТЦ. Микрочастицы  $\text{CaCO}_3$  имеют как пористую сферическую форму (ватерит), так и кубическую форму (кальцит). Количество микрочастиц  $\text{CaCO}_3$  увеличивается с ростом проведённых ТЦ. Видно, что с ростом числа ТЦ количество образованных микрочастиц  $\text{CaCO}_3$ , их перекристаллизация из ватерита в кальцит, и отклонение микрочастиц  $\text{CaCO}_3$  от среднего размера увеличивается.

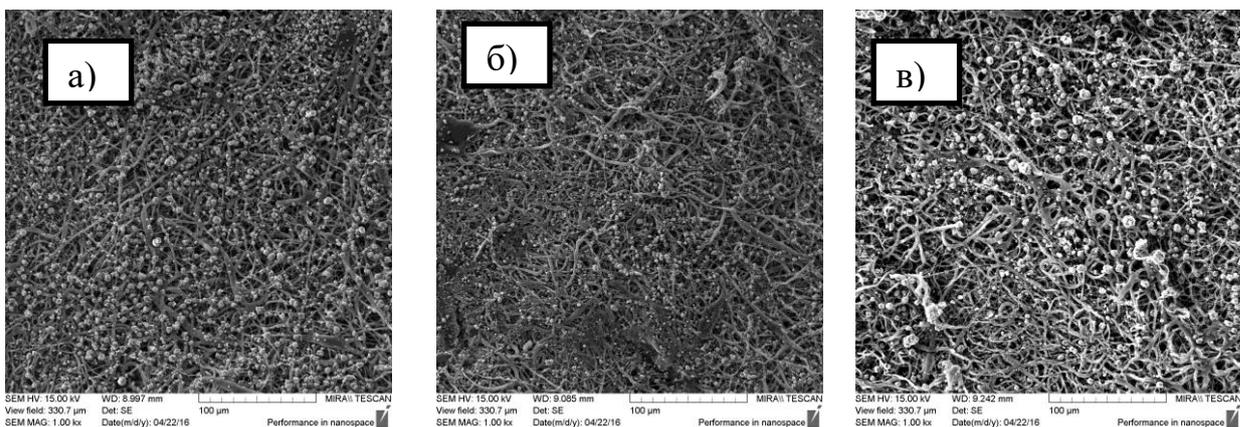


Рисунок 2 – СЭМ изображения синтезированных образцов (первый образец).

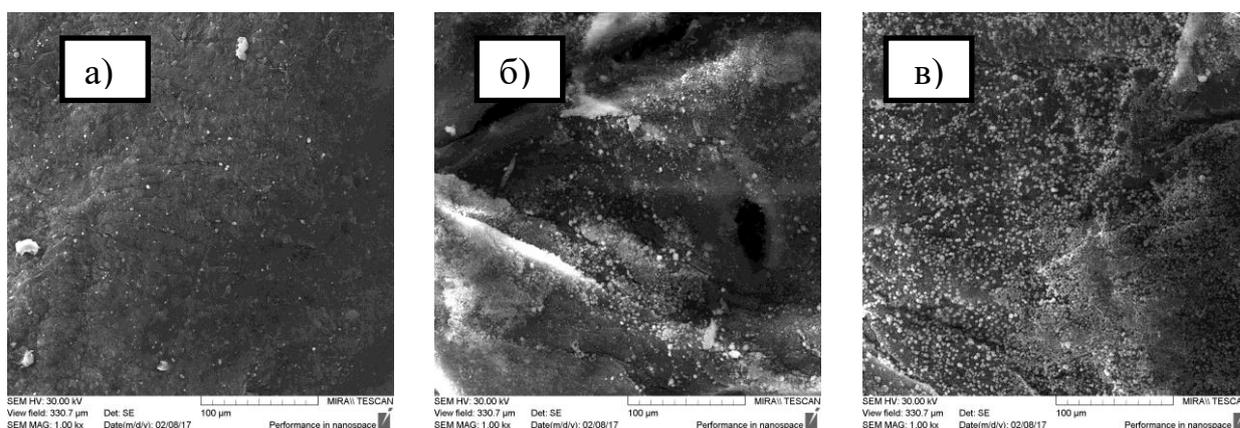


Рисунок 3 – СЭМ изображения синтезированных образцов (второй образец).

В работе для определения диэлектрической проницаемости был использован волноводный метод. Измерялись частотные зависимости коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и коэффициента ослабления для полученных образцов в диапазоне частот  $7,8 \div 10,3$  ГГц.

Все измерения проводились три раза: в ручном режиме, и с помощью двух установок, разработанных для автоматизации процесса измерений. В ручном режиме время получения одной зависимости составляло порядка 30 минут, использование установок позволило сократить это время до единиц секунд. Расхождение измеренных величин составило менее 1 %. На рисунках 4-6 представлены частотные зависимости образцов ПКЛ нановолокон с микрочастицами  $\text{CaCO}_3$ , модифицированными наночастицами магнетита, в диапазоне частот  $7,8 \div 10,3$  ГГц. Кривая синего цвета соответствует ПКЛ волокнам, выдержанные в магнетите 15 минут, красного – второму образцу,

зеленого – первому. На рисунке 4 представлены графики зависимостей КСВН от частоты для исследуемых образцов. Видно, что ПКЛ волокна выдержанные в магнетите, обладают минимальным КСВН во всем диапазоне. КСВН первого образца максимальный в диапазоне частот 8,5 ÷ 9 ГГц. Во всех других областях КСВН максимален для второго образца.

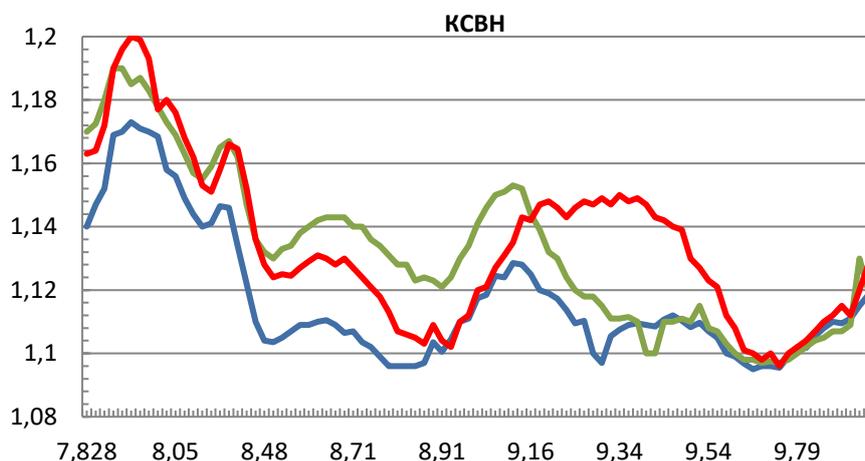


Рисунок 4 – Графики зависимостей КСВН от частоты.

На рисунке 5 представлены графики зависимостей коэффициента ослабления от частоты. Коэффициент ослабления изменяется в диапазоне -1,05 ÷ -0,1 дБ. Во всем диапазоне частот наибольшее ослабление наблюдается для второго образца, наименьшее – для первого.

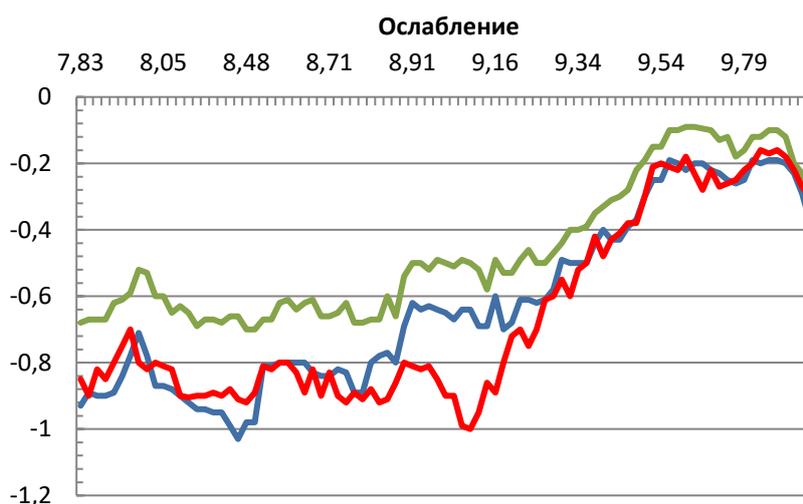


Рисунок 5 – Графики зависимостей ослабления от частоты.

На рисунке 6 представлены графики зависимостей коэффициента поглощения от частоты. Первый образец обладает наименьшим поглощением,

второй образец максимально поглощает в диапазоне частот  $8,8 \div 9,2$  ГГц, во всем остальном диапазоне наибольшее поглощение у волокон, выдержанных в магнетите.

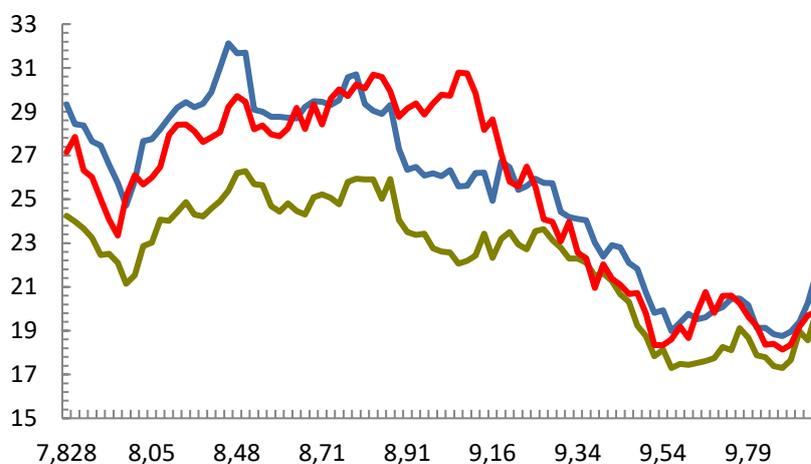


Рисунок 6 – Графики зависимостей поглощения от частоты.

Можно отметить схожий характер изменения зависимостей, общие максимумы и минимумы для первого и второго образцов.

По результатам частотных зависимостей коэффициентов отражения были рассчитаны значения  $\varepsilon$ , ее действительной и мнимой частей.

Анализируя полученные данные можно сделать следующий вывод: добавление наночастиц магнетита приводит к уменьшению значений эффективной диэлектрической проницаемости. Образцы № 2 абсорбируют большее количество наночастиц магнетита, чем первые образцы.

Согласно модели эффективной среды Бруггемана, соответствующей включениям сферических частиц в среду с постоянной диэлектрической проницаемостью, с ростом объемной доли магнетита в микрочастицах карбоната кальция диэлектрическая проницаемость снижается.

На основе полученных частотных зависимостей коэффициента отражения рассчитаны диэлектрические проницаемости образцов: для первого образца  $\varepsilon = 2,62$ , для второго —  $\varepsilon = 3,32$ , для волокон ПКЛ, выдержанных в растворе магнетита,  $\varepsilon = 2,43$ . Согласно модели эффективной среды Бруггемана, объемная доля магнетита первого образца меньше, чем второго. Значения  $\varepsilon$ , определенные волноводным СВЧ-методом, плохо согласуются с качественной

зависимостью диэлектрической проницаемости от объемной доли магнетита, полученной на основе модели эффективной среды Бруггемана. Использование волноводного СВЧ-метода не позволяет провести точное определение  $\epsilon$  волокон из-за недостаточной толщины образца.

В программе Altium Designer создана модель формы «омега» с параметрами:  $w = 0,8$  мм,  $r = 1,6$  мм,  $g = 0,6$  мм,  $H_{line} = 12$  мм; размер подложки  $23 \times 10$  мм<sup>2</sup> (рисунок 7), перенесена на текстолит с медным слоем толщиной 18 мкм и протравлена водным раствором хлорного железа.

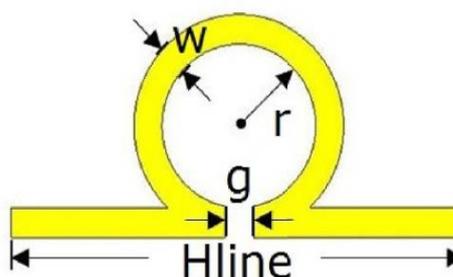


Рисунок 7 – Модель структуры.

В программе OpenSCAD создана модель «омега» и на фрезерно-гравировальном станке CNC 3018 Pro (модифицированный) изготовлена 2-мерная структура модели. Результаты измерения частотных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания 2-мерных структур на текстолите, помещенных в прямоугольный волновод, представлены на рисунке 8.

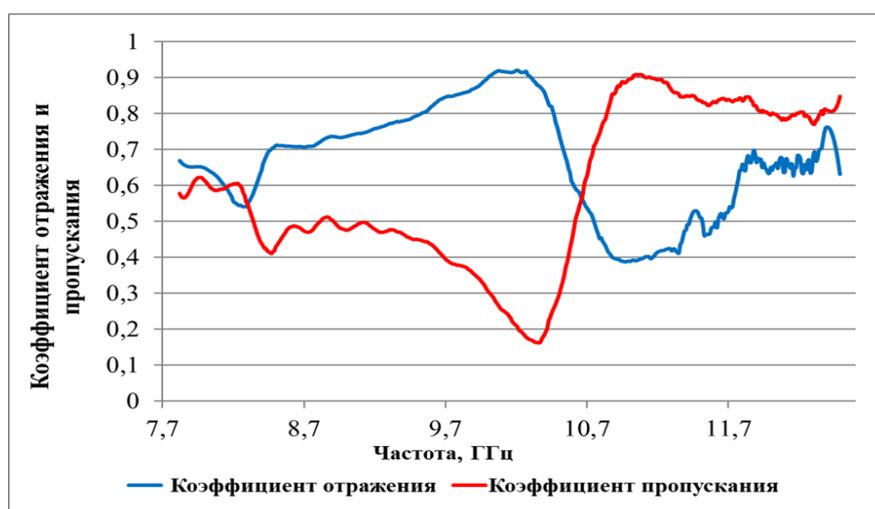


Рисунок 8 – Графики частотных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания структуры, изготовленной химическим методом.

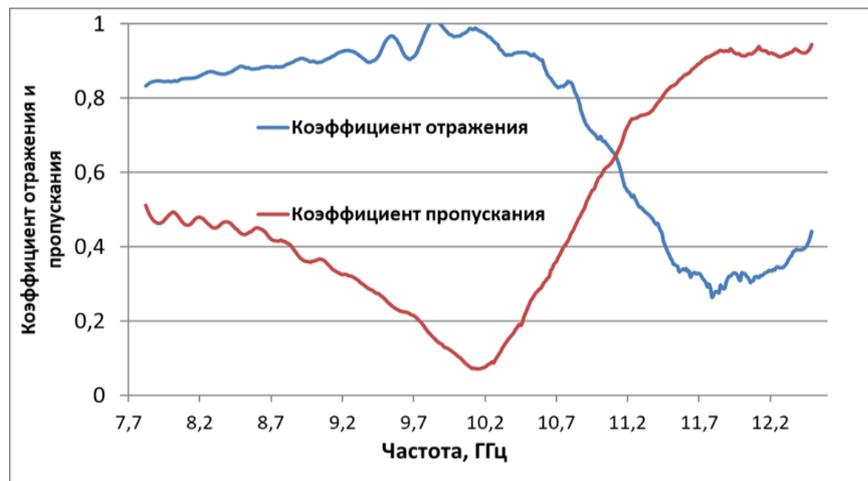


Рисунок 9 – Графики частотных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания структуры, изготовленной механическим методом.

На зависимостях коэффициентов отражения и пропускания для структур, изготовленных химическим (рисунок 8) и механическими (рисунок 9) способами, наблюдаются переходы в диапазоне от 10 до 11 ГГц. В программе OpenEMS построены изображения, идентичные 2-мерной структуре модели, изготовленной на станке CNC 3018 Pro, и рассчитаны коэффициенты отражения и пропускания в 3-см диапазоне.

На рисунках 10, 11 представлены зависимости коэффициентов отражения и пропускания от частоты. Графики коэффициентов отражения (зеленый) и пропускания (сиреневый) соответствуют подложке толщиной 1,2 мм с  $\epsilon = 4,5$  (рисунок 10). Подложке толщиной 1,2 мм с  $\epsilon = 4,0$  соответствуют графики коэффициентов отражения (зеленый) и пропускания (сиреневый) (рисунок 11). Видно, что при уменьшении  $\epsilon$  минимумы коэффициентов отражения и пропускания сдвигаются в сторону более высоких частот.

При добавлении к структуре «омега» дополнительного слоя диэлектрика толщиной 0,8 мм с диэлектрической проницаемостью, равной  $\epsilon$  подложки, происходит смещение минимумов коэффициентов отражения и пропускания в низкочастотную область (подложке толщиной 2 мм с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 4,0$  (рисунок 14),  $\epsilon = 4,5$  (рисунок 10), соответствуют графики коэффициента отражения (синий) и коэффициента пропускания (красный)). Минимум коэффициента отражения смещается сильнее (на 1,1 ГГц

для коэффициента отражения, на 0,6 ГГц для коэффициента пропускания). Также появляются дополнительные минимумы коэффициентов отражения и пропускания на частотах выше 12 ГГц.

Рассчитаны частотные зависимости коэффициентов отражения (рисунок 12) и пропускания (рисунок 13) образцов диэлектриков толщиной 1 мм и  $\epsilon = 1,5$  (красные кривые),  $\epsilon = 2,0$  (зеленые),  $\epsilon = 2,5$  (сиреневые),  $\epsilon = 3,0$  (голубые),  $\epsilon = 3,5$  (оранжевые). С увеличением  $\epsilon$  материала растет отражение и уменьшается прохождение сигнала через структуру.

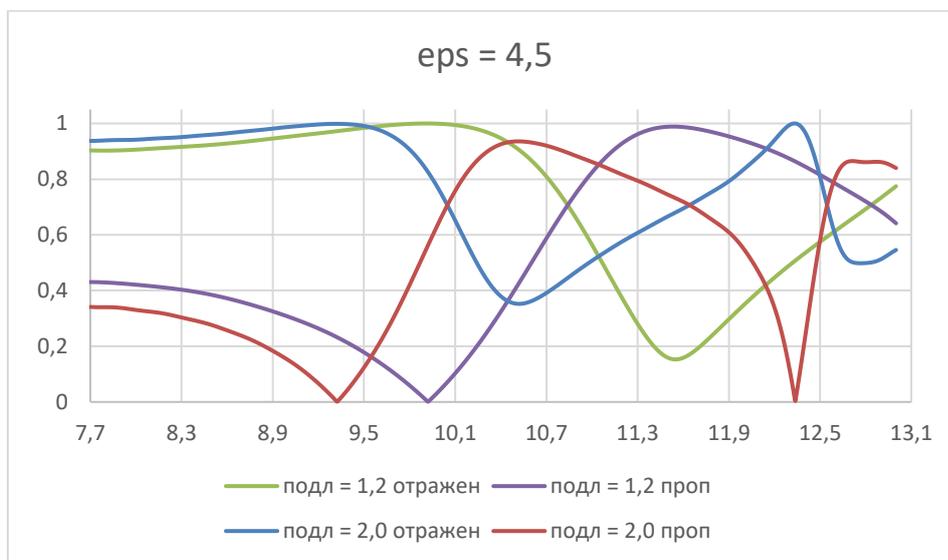


Рисунок 10 – Частотные зависимости коэффициентов отражения и пропускания.

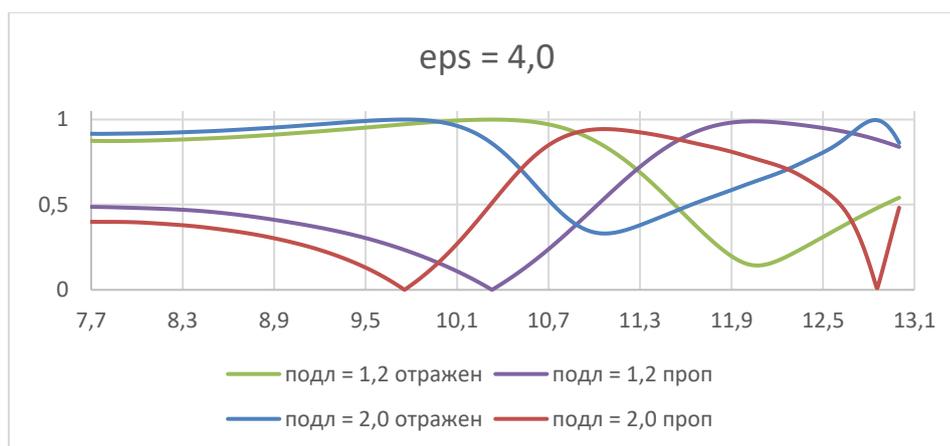


Рисунок 11 – Частотные зависимости коэффициентов отражения и пропускания.

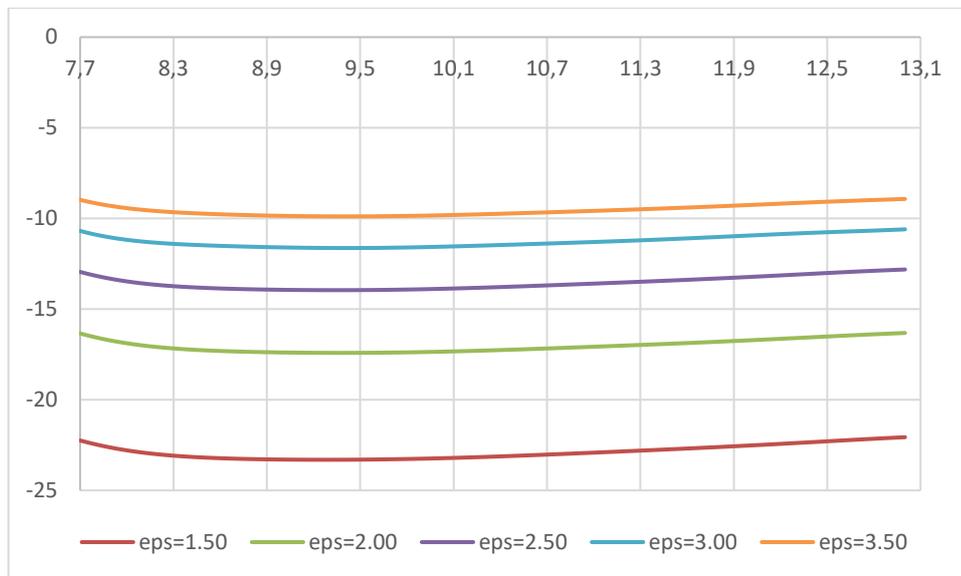


Рисунок 12 – Частотные зависимости коэффициентов отражения.

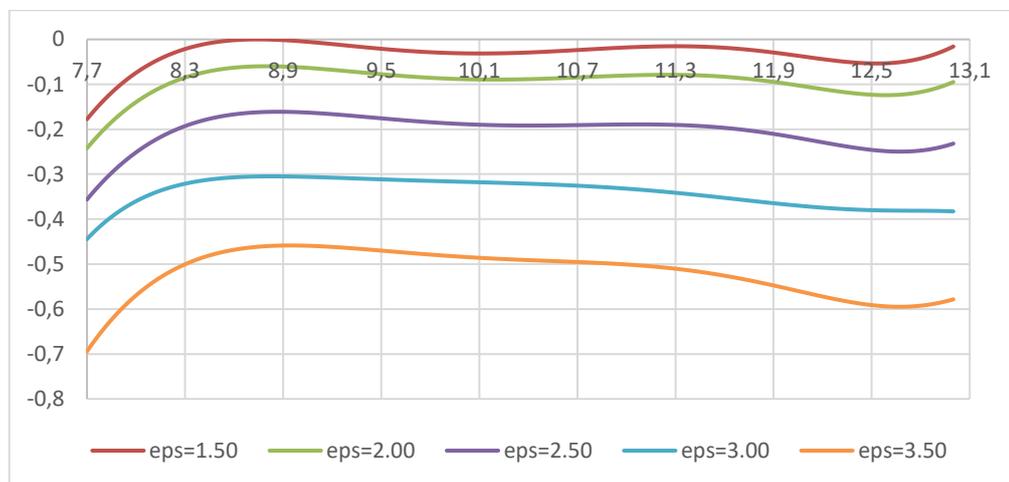


Рисунок 13 – Частотные зависимости коэффициентов пропускания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы был проведен обзор литературы по темам, соответствующим направлению исследований.

Были изучены технологии получения микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на органических волокнах ПКЛ. Выбрана технология синтеза (метод ультразвуковой обработки) и синтезированы образцы волокон ПКЛ двух видов с микрочастицами  $\text{CaCO}_3$ , модифицированные наночастицами магнетита.

С помощью модели эффективной среды Бруггемана и волноводным СВЧ-методом определена  $\epsilon$  органических волокон ПКЛ, модифицированных микрочастицами  $\text{CaCO}_3$ , включающими наночастицы магнетита. Значения  $\epsilon$  образцов, определенные волноводным СВЧ-методом, плохо согласуются с качественной зависимостью диэлектрической проницаемости от объемной доли магнетита, полученной на основе модели эффективной среды Бруггемана. Использование волноводного СВЧ-метода не позволяет провести точное определение  $\epsilon$  волокон, что объясняется недостаточной толщиной образца.

Изучены технологии создания электродинамических структур (химический, механический, лазерная гравировка) и созданы образцы структур «омега» химическим и механическим методами. Проведены экспериментальное исследование и теоретический расчет коэффициентов отражения и пропускания полученных структур в 3-см диапазоне. Показано, что при уменьшении  $\epsilon$  подложки минимумы коэффициентов отражения и пропускания сдвигаются в сторону более высоких частот. При добавлении к структуре дополнительного слоя диэлектрика происходит смещение минимумов коэффициентов отражения и пропускания в низкочастотную область, причем, минимум коэффициента отражения смещается сильнее.