

УДК 621.375.826

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181>



Особенности структурирования ультрадисперсных частиц hBN на поверхностях полиамидных филаментов

А. П. Кузьменко¹ ✉, А. В. Кочура¹, В. В. Родионов¹, В. Г. Заводинский¹,
Н. М. Игнатенко¹, Зо Хтет Аунг¹, А. И. Колпаков¹, Е. Ю. Орлов¹, Т. Л. Озерова²,
Мьо Мин Тан³, О. А. Горкуша⁴

¹ Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

² ООО «Курскхимволокно»
Силикатный проезд, д. 1, г. Курск 305026, Российская Федерация

³ Научно-технический исследовательский центр,
г. Пьин Оо Лвин, Республика Союз Мьянма

⁴ Хабаровское отделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Дальневосточного отделения Российской академии наук
ул. Серышева, д. 60, оф. 312, г. Хабаровск 680038, Российская Федерация

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Резюме

Цель. Установление механизма формирования нанопленок из ультрадисперсных двумерных кристаллов гексагонального нитрида бора.

Методы. Плёночные структуры из ультрадисперсных двумерных кристаллов гексагонального нитрида бора создавались как на поверхности филамента, отделенного из полиамидной нити из PA-6, так и на кремниевой подложке. Для закрепления UC hBN из водной коллоидной системы на поверхностях использовалась ультразвуковая обработка. Характеризация UC hBN и пленок из них была выполнена методами: конфокальной, сканирующей электронной с энергодисперсионным элементным анализом зондовой атомно-силовой микроскопии, колебательной спектроскопии ИК-Фурье и комбинационного (рамановского) рассеяния, а также флуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния.

Результаты. Получена зависимость интенсивности линии E_{2g} ($I = 1362,8 \text{ см}^{-1}$) в спектре RS пленочной структуры, осажденной на поверхности филаментов из водной CS UC hBN от времени UST – $t_{уст}$. По результатам анализа конфокальных, SEM и AFM-изображений, RS-спектроскопии доказана многослойность пленочных структур UC hBN на поверхности филаментов и кремниевой пластине. В спектре FS зарегистрированы возбуждения на линиях, лежащих внутри запрещенной зоны.

Заключение. Образование структур на поверхностях филаментов и кремниевой пластине из водной коллоидной системы частиц UC hBN после UST в плоскости гексагонов с размерами до 1 мкм за счет ковалентных связей и/или с образованием многослойных структур с высотой от 3,6 до 340 нм – ван-дер-ваальсовых и ионно-ковалентных связей.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора; ультрадисперсные частицы; полиамидные филаменты; связи Ван-дер-Ваальса; ковалентные связи; экситоны.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (з/з № 0851–2020–0035) и в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

© Кузьменко А. П., Кочура А. В., Родионов В. В., Заводинский В. Г., Игнатенко Н. М., Зо Хтет Аунг, Колпаков А. И., Орлов Е. Ю., Озерова Т. Л., Мьо Мин Тан, Горкуша О. А., 2023

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(3): 161–181

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Особенности структурирования ультрадисперсных частиц hBN на поверхностях полиамидных филаментов / А. П. Кузьменко, А. В. Кочура, В. В. Родионов, В. Г. Заводинский, Н. М. Игнатенко, Зо Хтет Аунг, А. И. Колпаков, Е. Ю. Орлов, Т. Л. Озерова, Мьо Мин Тан, О. А. Горкуша // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 161–181. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181>

Поступила в редакцию 14.07.2023

Подписана в печать 18.08.2023

Опубликована 29.09.2023

Peculiarities of Structuring of Ultrafine hBN Particles on the Surfaces of Polyamide Filaments

Alexander P. Kuzmenko¹ ✉, Aleksey V. Kochura¹, Vladimir V. Rodionov¹,
Vladimir G. Zavodinsky¹, Nikolai M. Ignatenko¹, Zaw Htet Aung¹,
Artem I. Kolpakov¹, Evgeniy Yu. Orlov¹, Tatiana L. Ozerova², Myo Ming Tan³,
Olga G. Gorkusha⁴

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Limited Liability Company "KurskKhimvolokno"
1 Silikatny pass., Kursk 305026, Russian Federation

³ Science and Technology Research Centre
Pyin Oo Lwin, Republic of the Union of Myanmar

⁴ Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Institute of Applied Mathematics, Khabarovsk Division
60 Serysheva Str., of. 312, Khabarovsk 680038, Russian Federation

✉ e-mail: apk3527@mail.ru

Abstract

Purpose. Establishment of the mechanism of formation of nanofilms from ultrafine two-dimensional crystals of hexagonal boron nitride.

Methods. Film structures from ultrafine two-dimensional crystals of hexagonal boron nitride were created both on the surface of a filament separated from a PA-6 polyamide yarn and on a silicon substrate. Ultra sonication was used to fix UC hBN from an aqueous colloidal system on surfaces. The characterization of UC hBN and films made from them was performed by the following methods: сcanning electron with energy dispersive elemental analysis, probe atomic force microscopy, vibrational Fourier IR spectroscopy (and Raman (Raman) scattering, as well as fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry and X-ray phase analysis, small-angle X-ray scattering.

Results. The dependence of the intensity of the E_{2g} line ($I = 1362.8 \text{ cm}^{-1}$) in the RS spectrum of a film structure deposited on the surface of aqueous CS UC hBN filaments on the time $UST - t_{UST}$ has been studied. Based on the results of the analysis of confocal, SEM and AFM images, RS and FS spectroscopy, the multilayer nature of the UC hBN film structures on the surface of the filaments and the silicon wafer was proved. The FS spectrum contains excitations on lines lying inside the band gap.

Conclusion. The formation of structures on the surfaces of filaments and a silicon plate from an aqueous CS of UC hBN particles after UST occurs due to either covalent bonds in the plane of hexagons with abnormal sizes up to $1 \mu\text{m}$, or van der Waals and ionic-covalent bonds with the formation of multilayer structures with heights from 3.6 to 340 nm.

Keywords: hexagonal boron nitride; ultrafine particles; polyamide filaments; van der Waals bonds; covalent bonds; excitons.

Funding: The work was supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (g/z No. 0851-2020-0035) and within the framework of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreement No. 075-15-2021-1213).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Kuzmenko A. P., Kochura A. V., Rodionov V. V., Zavodinsky V. G., Ignatenko N. M., Zaw Htet Aung, Kolpakov A. I., Orlov E. Yu., Ozerova T. L., Myo Ming Tan, Gorkusha O. G. Peculiarities of Structuring of Ultrafine hBN Particles on the Surfaces of Polyamide Filaments. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(3): 161–181. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-3-161-181>

Received 14.07.2023

Accepted 18.08.2023

Published 29.09.2023

Введение

Формирование 0D, 1D, 2D и 3D-мерных наноструктур, обладающих целым комплексом уникальных функциональных и эксплуатационных характеристик, относится к одному из крайне востребованных и перспективных научно-технических направлений [1–16]. В качестве перспективного кандидата в этих целях вполне закономерно выступает гексагональный нитрид бора UC hBN, являющийся одним из представителей двумерных материалов. Исследовательский интерес к UC hBN в последнее время устойчиво занимает лидирующие позиции по количеству ежегодно публикуемых статей (порядка тысячи) и цитирований на них (свыше 4000). В значительной степени это продиктовано как уникальностью и комплексностью сочетания его физико-химических свойств, так и активным расширением горизонтов его практического применения. В зависимости от способа синтеза для UC hBN свойственна низкая удельная плотность (ρ): от $0,6 \cdot 10^3$ кг/м³ – для аэрогеля и $2,18 \cdot 10^3$ кг/м³ – для типового порошка, при удельной поверхности (вплоть 1050 м²/г), которая оказывается по порядку величины сопоставима с ней у обширного семейства углеродных наноструктур. Изоэлектронное родство между их решетками приводит к развитому полиморфизму (у UC hBN существует 30 кристаллических фаз) и мультимерности структур: с 0D и 3D-размерностями.

Важно отметить свойственные UC hBN: высокую термостабильность (при температуре плавления $T_m = 3246$ К устойчивость к термическому окислению сохраняется на воздухе до 1276 К, в вакууме – до 1673 К, а в инертной атмосфере – до 3073 К); высокую реакционную инертность на воздействие большинства распространенных химических соединений. Теплопроводность α у UC hBN соизмерима по порядку величины с α для графена – до 1000 В/(м·К). Являясь диэлектриком (электросопротивление $10^{12} \dots 10^{14}$ Ом·см), UC hBN обладает высокой термоударной стойкостью и диэлектрической теплостойкостью.

В UC hBN удивительным образом сочетаются низкая фрикционность (введение UC hBN снижает трение на 45% и износ на 89%) и механотермическая прочность. Объемный модуль Юнга равный 36,5 ГПа для UC hBN оказывается выше, чем в металлах и керамике. Рекордно высокое значение E обусловлено сильной анизотропией, характерной для послойной кристаллической структуры UC hBN. В таких условиях действует два существенно отличающихся по энергии типа взаимодействия: ковалентное (до 5 эВ) – внутри каждого гексагонального монослоя и Ван-дер-ваальсово (0,1 эВ) между ними. Для достижения характерной для керамик изотропности в изделия с UC hBN вводятся соответствующие добавки до уровня $\geq 30\%$.

Установлению механизмов, обеспечивающих реализацию всех указанных физико-химических свойства UC hBN, в настоящее время способствует использование широкого арсенала наноинструментальных аналитических методов, среди которых особую роль выполняют исследования кристаллической и химической структуры методами электронной сканирующей (SEM) и просвечивающей микроскопии (ТЕМ с высоким разрешением (HR TEM)), колебательной ИК-Фурье-спектроскопии и комбинационного (рамановского) рассеяния света (RS), включая эмиссионные методы.

Применительно к представленным в данной работе результатам отметим эффективность взаимодействия электромагнитного излучения с UC hBN. Наличие высокой анизотропии у этого 2D-мерного материала обеспечивает высокое поглощение излучения в ИК-диапазоне [17]. Пластины толщиной 3,29 мм из многослойного гибрида графена – UC hBN в наночастичном виде обладают рекордно малой отражательной способностью ($R = -67,35$ дБ) в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне на частоте $f = 8,04$ ГГц [7], аналогично существенное ее снижение достигалось для состава UC hBN NC/GNF из частиц UC hBN и наночешуйчатого графита со сдвигом минимума R при уменьшении толщины слоя вплоть до $f = 17,28$ ГГц [18], как на пленочных покрытиях из UC hBN на пиролитическом углероде, когда самая низкая величина $R = -21,72$ дБ была зарегистрирована на $f = 17,28$ ГГц и ее величина не превышала -10 дБ [19]. Наряду с этим удивительным является наличие высокоскоростной (до 10^7 имп/с) излучательной способности UC hBN в ультрафиолетовой области, что повышает перспективность этого соединения для стремительно развивающейся области нанофотоники и квантовой обработки информации [20–23]. При деформационном воздействии UC hBN, являясь

типичным диэлектриком, трансформируется в полупроводник [24], что подтверждено, в частности, смещением на $3,0 \pm 0,7$ см⁻¹ характерной линии 1367 см⁻¹ в спектре RS [25]. В гетероструктурном переходе UC hBN – графен изучен термоэлектрический эффект с коэффициентом Зеебека 99,3 мкВ/К [26].

В настоящей работе исследованы особенности структурирования и закрепления на поверхностях синтетических волокон вандерваальсовских двумерных гексагональных частиц нитрида бора UC hBN.

Материалы и методы

Для исследований были отобраны образцы комплексных крученых нитей 15,6 текс из шпудлей, производимых на ООО «Курскхимволокно» (группа компаний ПАО «КуйбышевАзот»). Из фрагментов из РА-6 текстильной нити были отделены филаменты (Ф), что проиллюстрировано на рисунках 1, а–г. Отметим, что диаметр Ф изменялся от 20 до 50 мкм, как это видно из рисунков 1, а–с. Изображение Ф в конфокальном микроскопе (СМ) приведено на рисунке 1, а и SEM-изображения (JSM-6610LV) после нанесения 11%-ного замасливателя Drifly PA90 – на рисунке 1, b после двухминутной обработки ультразвуковым диспергатором (UST) «Волна» УЗТА-0.4/22-ОМ на мощности ультразвука 20 Вт на частоте 22 кГц.

Наносимые частицы гексагонального нитрида бора UC hBN предварительно были охарактеризованы по: структуре с помощью SEM; элементному составу – энергодисперсионного анализатора (EDX) (Oxford Instrments X-Max Silicon Drift Detector, чувствительность до 0,1); кристаллической структуре – рентгеновского дифрактометра (GBC ЕММА, излучение Cu K α в геометрии θ -2 θ с шагом 0,02 градуса); химической структуре – FTIR – ИК-Фурье-спектрометра (Nicolet iS 50, спектральное разрешение до

0,125 см⁻¹); сканирующего зондового конфокального рамановского микроспектрометра OmegaScore AIST-NT (разрешение

пространственное – 400 нм и спектральное – до 0,8 см⁻¹); форме и статистическим размерам малоугловым рентгеновским рассеянием (SAXS).

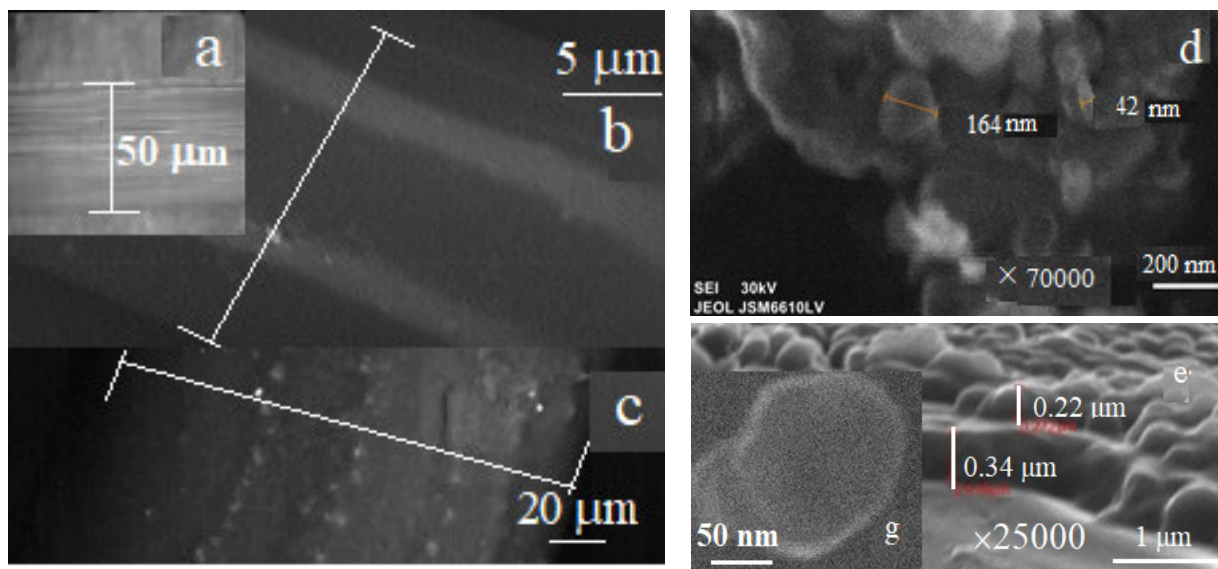


Рис. 1. Изображения полиамидных филаментов: а – одиночного в исходном состоянии (конфокальный микроскоп CM); б – с preparацией и 2-минутной UST-обработкой; в – с preparацией и 2-минутной UST обработкой с UC hBN (указаны диаметры); д – форма частиц UC hBN; е – два слоя из частиц UC hBN на поверхности среза Ф; г – поверхности частицы UC hBN с четко выраженной гексагональной формой

Fig. 1. Images of polyamide filaments: а – single in the initial state (confocal microscope CM); б – with preparation and 2-minute UST treatment; в – with preparation and 2-minute UST treatment with UC hBN diameters are indicated); д – particle shape UC hBN; е – two layers of UC hBN particles on the filament cut surface F; г – on the surface of a UC hBN particle with a clearly defined hexagonal shape

Нанодисперсный порошок UC hBN в CS обрабатывался в течение 1 часа с помощью UST, после чего визуально определялось время наибольшего стабильного существования (без осадка) t_{stab} (мг) полученной CS. Наибольшее t_{stab} составило 36 часов для CS: № 1 – 50 мг порошка UC hBN в 100 мл 11%-ной эмульсии замасливателя Drify PA90; № 2 – 30 мг – 50:50 мл деионизированной воды 11%-ной эмульсии замасливателя; № 3 – 20 мг 10:10 мл деметилформамида и 11%-ной эмульсии замасливателя. В CS № 3 частицы UC hBN становились лиофильными, т. е. легко растворимыми. Все дальнейшие исследования выполнялись на частицах UC hBN CS № 1.

Образцы PA-6 Ф с длиной 20 мм, выделенные из PA-6 нитей, жестко закреплялись в выпрямленном состоянии, погружались в CS № 1, подвергались обработке ультразвуковым диспергатором в течение $t_{UST} = 2, 4, 5, 7$ и 9 мин и осушались. Осажденная на поверхности PA-6 пленка из частиц UC hBN при указанных t_{UST} была исследована методами конфокальной (CM), сканирующей электронной (SEM) с энергодисперсионным элементным анализом (EDX), зондовой атомно-силовой микроскопии (AFM), колебательной спектроскопии ИК-Фурье (FTIR) и комбинационного (рамановского) рассеяния (RS), а также флуоресцентной спектроскопии

(FS). Спектры RS от пленок на поверхности Φ измерялись не менее чем в 10 точках. По статистике возбуждение основной линии в спектре RS для hBN $E_{2g} = 1362,8 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось не менее чем в 84% измерений, выбираемых в верхней точке вдоль каждого образца Φ цилиндрической формы, что соответствовало высокому уровню сплошности пленок.

Результаты и их обсуждение

Оптическое изображение, полученное на СМ поверхности Φ в исходном состоянии (см. рис. 1, а), имело характерные продольные полосы, возникающие из-за неровностей канала фильеры, применяемой при их формировании. Эти неровности после UST-обработки становились более четко выраженными и имели размеры до 2 мкм, что видно из сравнения рисунков 1, а и б. Это, очевидно, способствовало закреплению частиц UC hBN на поверхности Φ под воздействием UST. Отмечалось заполнение частицами UC hBN указанных неровностей с образованием регулярных продольных рядов, что продемонстрировано SEM-изображением (см. рис. 1, с).

В исходном состоянии частицы UC hBN были агрегированы и образовывали многослойные структуры с толщиной от 42 до 100 нм с поперечными размерами от 124 до 200 нм, что соответствовало

сертификату производителя (см. рис. 1, d). На SEM-изображении (с увеличением в $70 \cdot 10^3$ раз) отмечена характерная для частиц UC hBN гексагональная форма, но с весьма размытыми гранями.

По SEM и AFM-изображениям осадка эмульсии на подложке из кремния в качестве модельного образца, по гранулометрическому анализу средний размер частиц UC hBN после UST-обработки составил ~ 125 нм. Установлено, что ультразвуковая обработка эмульсии частиц UC hBN не приводила к заметным изменениям, как по форме, так и по размеру. Согласно SEM изображению (с увеличением в $90 \cdot 10^3$ раз; см. рис. 1, g) форма отдельной частицы UC hBN, закрепленной на поверхности филамента после UST-обработки, сохранила гексагональную форму.

Был проведен SEM-анализ поверхности и элементного распределения EDX в наклонном срезе (под углом до 45°) Φ с пленочным покрытием из (рис. 2, а). При его формировании время UST-обработки было существенно большим: t_{UST} до 30 мин. Отмечено формирование на поверхности Φ по крайней мере двух слоев с близкими толщинами: 340 и 220 нм (см. рис. 1, е). Результаты EDX-анализа подтвердили наличие на срезе структур, содержащих В и N со стехиометрическим элементным составом (рис. 2, б и с).

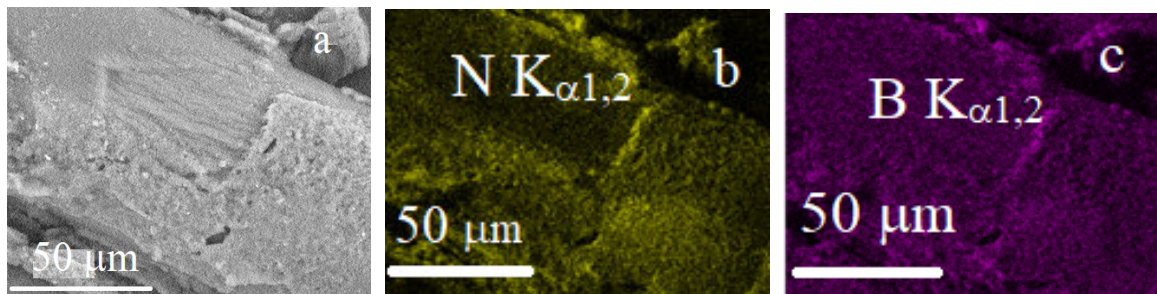


Рис. 2. SEM и EDX-изображения среза Φ : а – общий вид среза со слоями отделившейся при резке пленки; б и с – распределения азота и бора

Fig. 2. SEM and EDX images cross section of the F cut: a - general view of the cross section of the filament with layers of the film separated during cutting; b and c - distributions of nitrogen and boron

Рентгенофазовый анализ (XRD) образцов UC hBN, как в исходном состоянии, так и после UST-обработки, подтвердил наличие и неизменность кристаллической гексагональной структуры, как видно из таблицы 1. Интенсивности линий кубической структуры cBN очень слабые или совпадают с линиям UC hBN, что свидетельствует о гомофазности состава образцов используемого порошка UC hBN как в исходном состоянии, так и после обработки UST. Размер области когерентности для характерной длины волны $x\text{-Ray Cu } K_{\alpha}$ $\lambda = 0,1541$ нм по уровню $0,5 (F_{\text{WHM}}) \beta = 0,44$ для основного

рефлекса $2\theta = 26,85^\circ$ по формуле Дебая – Шеррера: $L = 0,9\lambda/(\beta \cos\theta) \sim 0,35$ нм. Полученная величина L соответствовала толщине одного слоя UC hBN, определенного по HR TEM 0,34 нм [18]. Высота наблюдаемых уступов в пленке из UC hBN по SEM-изображению среза Φ , сделанного под углом 45° , достигала ~ 220 и 340 нм (рис. 1, е). Принимая во внимание, что эти размеры соответствовали гипотенузе, фактическая толщина пленки составила ~ 410 нм. Это на три порядка выше толщины одной частицы UC hBN. Такое отличие обусловлено интенсивной ультразвуковой обработкой UST.

Таблица 1. Идентификация дифрактограммы UC hBN

Table 1. Identification of the UC hBN diffraction pattern

$2\theta,^\circ$	26,85	41,71	43,32	43,98	50,31	50,45	55,33	59,74	71,62	74,12	76,15
I, a.u.	1000	126	31	44	43	34	46	15	13	13	48
hkl	002	100	111	101	102	020	004	103	104	202	110
BN	h	h	c	h	h	c	h	h	H	c	h

Неизменность химической структуры UC hBN до и после UST-обработки подтверждена спектральным анализом RS. Фрагмент спектра в области с характерной для этого соединения линией E_{2g} показан на рисунке 3, а. Изменения интенсивности этой линии $I_{\text{UC hBN}} = 1362,8 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от времени UST-обработки t_{UST} предствалены на рисунке 3, с со вставкой на рисунке 3, d. Отметим, что это возбуждение в спектре RS соответствует внутривибрационным колебаниям [25; 27; 28]. Помимо этого были обнаружены межплоскостные сдвиговые колебания на низкочастотной составляющей $52,5 \text{ см}^{-1}$ (вставка на рисунке 3, b), что согласовывалось с результатами работ [29; 30].

В спектре FTIR также не было изменений химической структуры после UST-обработки (рис. 4, а). Наблюдались две четкие линии поглощения: $T = 762,9 \text{ см}^{-1}$ и $T = 1339,6 \text{ см}^{-1}$, дополняющие спектр RS и соответствующие внутривибрационным

B – N и внеплоскостным B – N – B колебаниям соответственно. Следует отметить более интенсивное поглощение на линии колебаний B – N – B, наблюдаемое после UST-обработки UC hBN. Как это ранее показано в [31], в таких условиях, помимо sp^2 -гибридизированных электронов, обуславливающих вандерваальсовские связи между слоями, дополнительно возникают взаимодействия sp -гибридизированных электронов, образующих более прочные ионно-ковалентные связи. На это указывает и рост интенсивности $I_{\text{UC hBN}} = 1362,8 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3, d) при увеличении до 7 мин длительности UST-обработки поверхности филаментов с нанесенными частицами UC hBN. Относительное уменьшение интенсивности $I_{\text{UC hBN}}$ этой линии при более продолжительной UST-обработке ($t_{\text{UST}} \geq 9$ мин) можно, очевидно, объяснить кавитационным разогревом поверхности Φ .

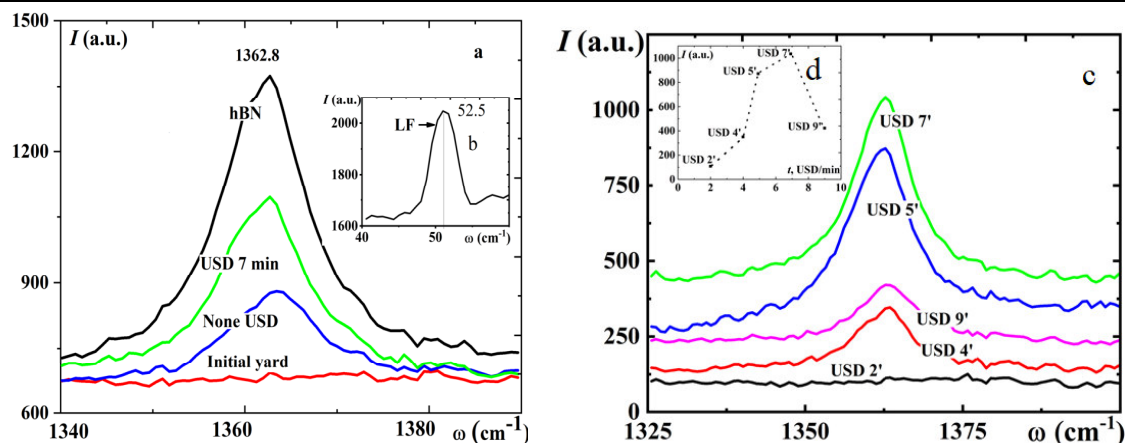


Рис. 3. Спектры RS: а – UC hBN частицы – линия $I_{UC\ hBN} = 1362,8\text{ см}^{-1}$; без ультразвуковой обработки None UST от частиц UC hBN на поверхности Ф ПА-6; ультразвуковая обработка – UST 7 мин; Initial yard – поверхность Ф из ПА-6; б – низкочастотная составляющая RS; с – ультразвуковая обработка в течение 2, 4, 5, 7 и 9 мин (UST 2', 4' мин, 5' мин, 7' мин и 9'); д – зависимость от времени интенсивности основной линии $I_{UC\ hBN} = 1362,8\text{ см}^{-1}$

Fig. 3. Raman scattering spectra: а – UC hBN particles – line $I_{UC\ hBN} = 1362.8\text{ cm}^{-1}$; without sonication None UST from UC hBN particles on F PA-6 surface; ultrasonic treatment - UST 7 min; Initial yard - F surface from PA-6; б - is the low frequency component of RS; с – ultrasonic treatment for 2, 4, 5, 7 and 9 min (UST 2', 4', 5', 7' and 9'); д – is the time dependence of the main line intensity $I_{UC\ hBN} = 1362.8\text{ cm}^{-1}$

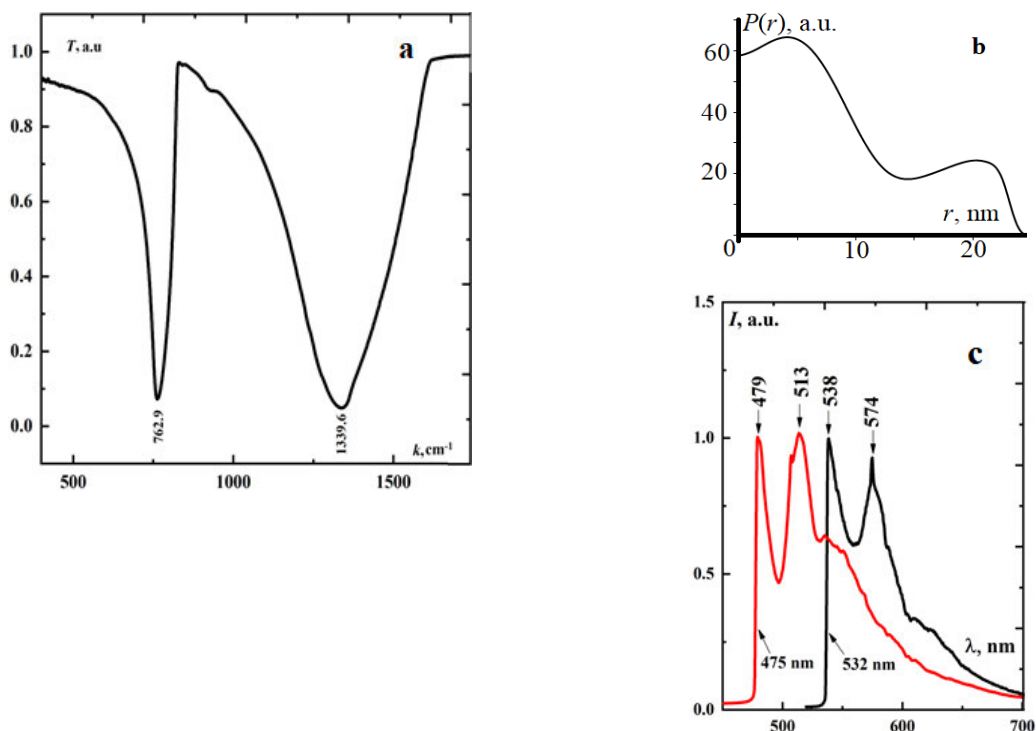


Рис. 4. Характеризация частиц UC hBN методами: а – FTIR коэффициент поглощения; б – распределение радиусов по данным SAXS; с – флуоресцентные излучения при лазерной накачке на $\lambda = 475$ и 532 нм

Fig. 4. Characterization of UC hBN particles by methods: а – FTIR absorption coefficient; б – is the distribution of radii according to SAXS data; с – fluorescent radiation during laser pumping at $\lambda = 475$ and 532 nm

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) коллоидной системы на водной основе из частиц UC hBN после диспергирования в течение $t_{UST} = 7$ мин показаны на рисунке 4, б. Отметим, что CS с частицами UC hBN наполнялся капилляр, где они свободно перестраивались. На представленной зависимости распределения радиусов парных импульсов $P(r)$ присутствуют два максимума 5 и 20 нм. Содержание частиц каждого размера сильно отличалось, составляя 65 и 23 а.е. соответственно. С учетом толщины одного слоя 0,34 нм [18] для $r = 5$ нм соответствующее число слоев N достигало ~ 15 , что свидетельствовало о возможности возникновения ионно-ковалентных связей в процессе UST-обработки частиц UC hBN.

В модельном эксперименте на частицах UC hBN из CS после UST-обработки ($t_{UST} = 7$ мин), осажденных на кремниевой подложке, проанализированы особенности структурирования на СМ, встроенном в рамановский микроспектрометр OmegaScore AIST-NT с разрешением: пространственным ~ 400 нм и спектральным $\sim 0,8$ см $^{-1}$. Для возбуждения использовано лазерное излучение с длиной волны $\lambda_{exit} = 475$ нм (мощность 25 мВт) и 532 нм (мощность 50 мВт). Анализ FS на этих λ_{exit} проведен в диапазоне: 450...750 нм и 550...850 нм соответственно. Полученные спектры FS были нормированы и представлены линиями относительно $\lambda_{475} = 513$ нм и $\lambda_{532} = 574$ нм (см. рис. 4, с). После фиттирования гауссовым распределением спектров в отмеченных диапазонах были выделены возбуждения на линиях ~ 535 и ~ 550 нм (для $\lambda_{exit} = 475$ нм) и ~ 580 , ~ 590 , ~ 610 и ~ 635 нм (для $\lambda_{exit} = 532$ нм). Отметим, что от лазерного источника на длине волны $\lambda_{exit} = 785$ нм (мощность не более 15 мВт) флуоресценция не была

зарегистрирована. Возникновение серий линий в спектре FS флуоресценции также, согласно выводам [32; 33], дополнительно подтверждало образование многослойных структур из частиц UC hBN в процессе UST-обработки, подобных экситонным колебаниям Френкеля. С учетом ширины запрещенной зоны E_g , энергий наблюдаемых возбуждений E_{em} и кинетической энергии экситона E_k его собственная энергия E_{exc} может быть выражена [36]:

$$E_{exc} = E_g - E_{em} + E_k. \quad (1)$$

Отметим, что именно величина E_k в правой части (1) способна существенно повысить величину E_{exc} . Как следует из рисунка 4, с, величина E_{exc} достигает нескольких электрон-вольт, т. е. оказалась на несколько порядков выше наблюдаемой в обычных условиях для объемных материалов. Таким образом, совокупность опытно наблюдаемой многослойности и экситонных возбуждений свидетельствовали о появлении *sp*-гибридизированных электронов и формировании ионно-ковалентных связей, вызываемых ростом дефектности UC hBN в процессе UST-обработки.

На AFM-микроскопе методом полу-контактной AFM-микроскопии изучены особенности структурирования частиц UC hBN на модельном образце в виде подложки из монокристаллического Si (001) (рис. 5, а, б, с). Сформировавшиеся структуры были зафиксированы магнетронной нанопленкой из Pt. Использован наиболее стабильно существующий раствор: 50 мг порошка UC hBN в 100 мл 11%-ный эмульсии замасливателя, применяемый в ООО «Курскхимволокно». Время UST-обработки $t_{UST} = 7$ мин задавалось с учетом максимальной величины $I_{UC\ hBN} = 1362,8$ см $^{-1}$ (см. рис. 3, с). Раствор был разбавлен изопропиловым спиртом и осаждался методом из капли на кремниевой подложке.

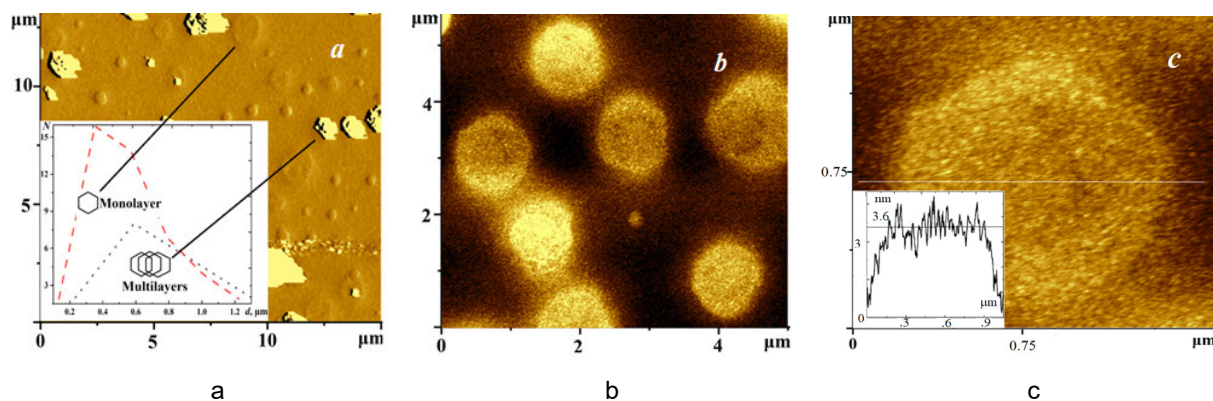


Рис. 5. Атомно-силовые изображения структурированных частиц UC hBN, осажденных из раствора в изопропиловом спирте на подложке из кремния после их фиксации магнетронной нанопленкой из Pt: а – 15×15 мкм (вставка с распределением размеров однослойных "Monolayer" и "Multilayers" структур); б – участок поверхности с частицами UC hBN со строго гексагональной формой; с – частица UC hBN (показан ее профиль; вставка с усреднением по высоте)

Fig. 5. Atomic force images of structured UC hBN particles deposited from a solution in isopropyl alcohol on a silicon substrate after their fixation with a Pt magnetron nanofilm: а – 15×15 μm² (insert with size distribution of single-layer "Monolayer" and "Multilayers" structures); б – surface area with UC hBN particles with a strictly hexagonal shape; с – UC hBN particle (its profile is shown; insert with height averaging)

Согласно рисунку 5, а структурирование частиц UC hBN возникает как на поверхности подложки, так и по высоте с образованием многослойных пленок. На вставке рисунка 5, а приведено их распределение по латеральным размерам в виде однослойных "Monolayer" и многослойных "Multilayers" структур. Отмечался преимущественный рост структур "Monolayer" с латеральными размерами от 100 до 1200 нм, тогда как "Multilayers" от 200 и более 1300 нм. Согласно рисунку 5, б доминировали структуры типа "Monolayer" с правильной гексагональной формой. Усредненная вдоль профиля высота структуры типа "Monolayer" достигала 3,6 нм при ее латеральном размере до 1 мкм (рис. 5, с). В этом случае число слоев N составляло порядка 10, что дополнительно подтверждало многослойность структурирования частиц UC hBN в процессе UST-обработки.

Возбуждение в спектрах RS (см. рис. 3, б) на поверхностях Ф низкочастот-

ных колебаний $\omega_{\text{нч}}$ являлось прямым доказательством многослойности пленки из UC hBN. Согласно выводам [30] появление этой линии в спектре RS возможно начиная с $N \geq 8$. С учетом измеренного значения $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$ из формулы для расчета $\omega_{\text{нч}}$ согласно [30–31]:

$$\omega_{\text{нч}} = (1/\pi C)(\alpha(1 \pm \cos(\pi/N))/2\mu)^{1/2}, \quad (2)$$

может быть оценен параметр α жесткости связи, принятый авторами для двух слоев равным $\alpha = 16,9 \cdot 10^{18} \text{ Н/м}^3$. В формуле (2) $\mu = 6,9 \cdot 10^{-27} \text{ кг/Å}^2$ фактически неизменна по величине, т. к. соответствует удельной массе частиц UC hBN; c – скорость света. Таким образом, появление в спектре RS $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$, очевидно, требует учета вклада в параметр α способа нанесения (метод ультразвукового диспергирования UST). В соответствии с выражением (2) этот параметр будет определяться формулой

$$\alpha = 2\mu(\pi c \omega_{\text{нч}})^2 - \cos(\pi/N). \quad (3)$$

Анализ (3) показывает, что возможная модуляция, вызванная влиянием

$\cos(\pi/N)$, может происходить только при малых N (до 8 слоев), т. к. при $N \rightarrow \infty$ $\cos(\pi/N) = 1$. Начиная $N = 8$ параметр α достигнет своего насыщения [30–31], что собственно в соответствии с (1) обуславливает появление $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$. В нашей ситуации влияние N не проявляется только из-за существенного роста межслоевой жесткости при UST-обработке, на что указывали представленные выше данные анализа XRD (см. табл. 1), результаты SEM (см. рис. 1, е) и AFM (см. рис. 5, а, с). Наблюдаемая многослойность пленочных покрытий из UC hBN, как на филаментах, так и на кремниевой пластине после обработки UST, указывала на увеличение их жесткости на два-три порядка.

Этот вывод подтверждается и многочисленными данными [29–31] по измерениям $\omega_{\text{нч}} = 52,5 \text{ см}^{-1}$ и их соответствием внутрислоевым, так называемым дыхательным, колебаниям, влияние параметра α на которые отсутствует. В пользу влияния UST-обработки на наблюдаемые в спектре RS изменения свидетельствуют как расчеты на основе теории функционала электронной плотности [24; 34], так и экспериментальные результаты, согласно которым механические напряжения, прикладываемые к частицам из UC hBN, вызывали их превращение из изолятора в полупроводник. Смена типа проводимости UC hBN в условиях механического деформирования объясняется усилением влияния зеренных границ и формирующимися дислокациями [25].

Представленные результаты были проанализированы модельными теоретическими расчетами по теории функционала плотности (DFT) с помощью вычислительных пакетов *abinit* [35] и *FHI96md* [36]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в обобщенно-градиентном приближении по схеме Педью – Бурке – Эрзенхофа [37] с использованием нормосохраняющих псевдопотенциалов,

оптимизированных в соответствии с моделью Вандербилта [38] по проекту *PseudoDojo* [39]. Энергия обрезания плоских волн составляла 40 Ридберг. Вычисления производились по одной k -точке зоны Бриллюэна (Γ -точка). Атомы в элементарной ячейке не были зафиксированы. Минимум полной энергии системы определялся по итерационному алгоритму Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS) [40–43].

В качестве модели нити использовали мономерные из PA-6 Ф. hBN рассматривался либо как бесконечный монослой, либо как плоская наночастица, содержащая десять шестиугольников.

Расчеты проводились поэтапно. На первом этапе вычислена равновесная конфигурация и полная энергия цепочки из PA-6 Ф применительно к элементарной ячейке из 38 атомов, а также полная энергия монослоя hBN из 28 атомов в элементарной ячейке. Выбранные размеры элементарной ячейки были продиктованы уровнем приемлемого баланса между точностью расчетов и используемыми аппаратными возможностями вычислительной техники. Рассчитана также полная энергия модельной наночастицы, включающей 10 гексагонов hBN по аналогии [44]. Все атомы бора и азота внутри фрагмента hBN лежали в одной плоскости. Химическая структура Ф более сложна. Структурно ее атомы расположены в трех плоскостях: в центральной плоскости находятся атомы C, N, O и одиночные H, а остальные атомы водорода находятся в двух других плоскостях, параллельных первой. Расчеты отдельно для бесконечного монослоя нитрида бора и для бесконечной нити из Ф.

На рисунке 6, *a*, *b* показаны элементы Ф и монослоя hBN в суперячейке с параметрами *a*, *b*, *c*, которые могли транслироваться для получения бесконечной Ф и бесконечного монослоя hBN. Плотности электронных состояний

(DES) были представлены путем разброса энергетических уровней с использованием функций Гаусса с полушириной 0,1 эВ. Отметим, что рассчитанные плотности электронных состояний (DOS) для бесконечного монослоя hBN и для бесконечной нити Ф имели характерную для hBN большую ширину запрещенной зоны E_{gap} , которые составили 4,77 и 4,26 эВ соответственно.

На рисунке 6, *a, b* схематично представлены элементарные ячейки Ф и hBN со взаимным расположением атомов в молекулах Ф (углерода – С, кислорода – О, азота – N и водорода – Н) и нитрида бора (бора – В и азота – N) для параллельной (*a*) и перпендикулярной (*b*) ориентации относительно монослоя hBN. Такая конфигурация предопределена асимметричностью молекулы в составе Ф относительно оси, проходящей через центры атомов углерода во всем монослое.

Был проведен анализ зависимости энергии связи E_{ad} от взаимного расположения атомов в Ф и нитрида бора в элементарной ячейке. В расчетах полной энергии для параллельной (рис. 6, *a*) и перпендикулярной (рис. 6, *b*) ориентаций элементарной ячейки Ф относительно такой же структуры hBN было установлено, что при ортогональной ориентации энергия связи E_{ad} увеличилась на 0,2 эВ, что фактически соответствовало слабому взаимодействию Ван-дер-Ваальса.

Ситуация радикально изменяется при учете влияния различного рода дефектов типа оборванные связи – вакансии и механические дефекты кручения, т. е. в условиях возникновения дефектных нарушений на бесконечных монослоях hBN и Ф, когда размеры бездефектных структур существенно сокращаются. В таких условиях расчеты были проведены на нанофрагментах Ф.

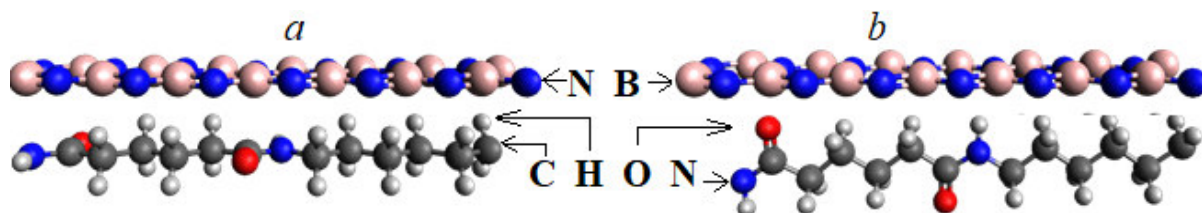


Рис. 6. Атомы в элементарных ячейках с ориентацией монослоев Ф и нитрида бора: *a* – параллельной; *b* – перпендикулярной

Fig. 6. Atoms in unit cells with F and boron nitride monolayers oriented: *a* – parallel; *b* – perpendicular

Исследовано влияние на энергию связи E_{ad} в элементарной ячейке РА-6 Ф деформаций кручения (рис. 7, *a*). Относительный поворот ее частей выбирался в пределах максимально возможного модуля углового сдвига 45° и достигал 40° . Рассчитана полная энергия равновесной системы «наночастица нитрида бора» в элементарной ячейке тех же размеров (рис. 7, *b*).

В соответствии с рисунками 8, *a – e* были выполнены модельные расчеты для всей элементарной ячейки РА-6 Ф и ее

фрагмента как без учета, так и с учетом образования дефектов типа вакансий в монослое из наночастиц hBN. Рассчитана энергия связи E_{ad} для всех случаев:

- между бесконечной нитью РА-6 Ф и монослоем нитрида бора в виде вакансии в нем на позиции атома азота (рис. 8, *a*);
- фрагмент элементарной ячейки РА-6 Ф и наночастица нитрида бора с вакансией бора в двух положениях в монослое: вдали (*b*) и вблизи (*c*) от ячейки РА-6 Ф (рис. 8, *b*).

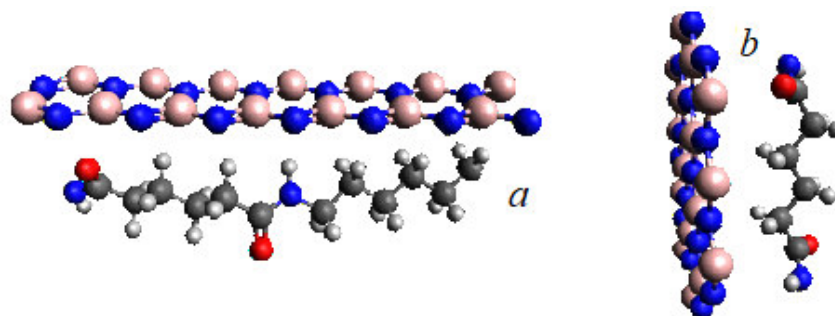


Рис. 7. Схематические изображения элементарных ячеек и нитрида бора: *a* – в условиях деформации кручения PA-6 Φ 40°; *b* – в равновесном положении модельной наночастицы hBN

Fig. 7. Schematic representation of elementary cells and boron nitride: *a* – under conditions of torsion strain PA-6 Φ 40°; *b* – in the equilibrium position of the hBN model nanoparticle

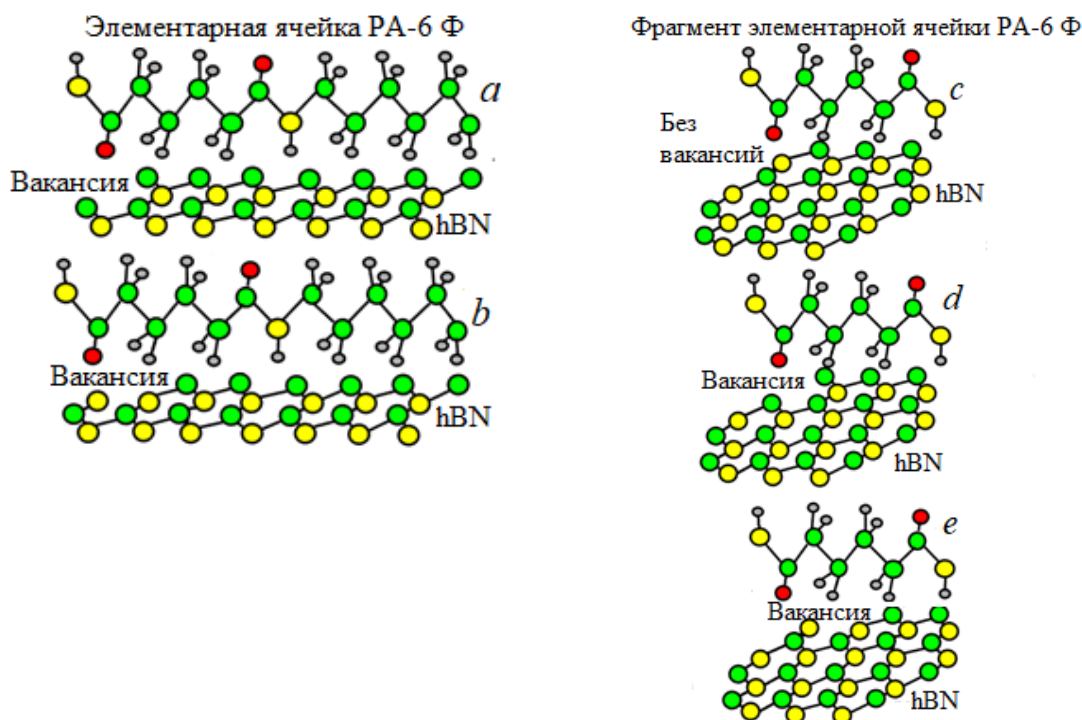


Рис. 8. Схематическое представление структур для расчетов энергии связи: для элементарных ячеек PA-6 Φ и hBN (*a*, *b*); для фрагментов элементарных ячеек PA-6 Φ и hBN без вакансий (*c*) и с вакансиями типа разрыва между атомами В (*d*) и N (*e*)

Fig. 8. Schematic representation of the structures for calculating the binding energy: for unit cells PA-6 Φ and hBN (*a*, *b*); for fragments of unit cells PA-6 Φ and hBN without vacancies (*c*) and with vacancies of the type of gap between B atoms (*d*) and N (*e*)

Энергия связи hBN с поверхностью PA-6 Φ (адгезии) в системе определялась по формуле

$$E_{ad} = E_{PA-6 \Phi / hBN} - E_{PA-6 \Phi} - E_{hBN}, \quad (4)$$

где E_{ad} – энергия адгезии в системе PA-6 Φ / hBN; $E_{PA-6 \Phi / hBN}$ – полная энергия системы PA-6 Φ / hBN; $E_{PA-6 \Phi}$ – полная энергия молекулы PA-6 Φ; E_{hBN} – полная энергия hBN. Все полученные результаты расчетов обобщены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты DFT-вычислений энергии адгезии системы PA-6 Ф / hBN**Table 2.** Results of DFT calculations of the adhesion energy of the PA-6 F / hBN system

Описание расчетной системы PA-6 Ф и hBN	E_{ad} , эВ (рис.)
1. Суперячейки параллельны	0,6 (рис. 6, <i>a</i>)
2. Суперячейки перпендикулярны	0,7 (рис. 6, <i>b</i>)
3. Суперячейки с деформацией кручения (40°)	0,5 (рис. 7, <i>a</i>)
4. Суперячейки PA-6 Ф и hBN с вакансией В	1,17 (8, <i>b</i>)
5. Равновесные фрагменты PA-6 Ф/hBN ($E_{PA-6 \text{ Ф} / hBN}$)	1,2–3,9 (рис. 7, <i>b</i> и 8, <i>c</i>)
6. Фрагменты PA-6 Ф и hBN с вакансией с В	3,8 (рис. 8, <i>d</i>)
7. Фрагменты PA-6 Ф и hBN с вакансией с N	<0,1 (рис. 8, <i>e</i>)

Представленные результаты вычислений свидетельствовали о возможности возникновения слабой связи в системе суперячеек PA-6 Ф / hBN, которая зависит от взаимной ориентации PA-6 Ф и hBN, деформации кручения филамента.

Вычисления показали, что в системе с равновесными фрагментами PA-6 Ф и hBN величина расчетной E_{ad} варьируется от 1,2 до 3,9 эВ для 60 атомов, что может быть обусловлено возникновением оборванных связей атомов азота на краях равновесных фрагментов PA-6 Ф и hBN. Также из-за вакансий бора в наночастицах hBN расчеты дали $E_{ad} = 3,8$ эВ.

Для физического обоснования схем реализации такой связи могут выступать: во-первых, соединения между атомами азота в PA-6 Ф и бора на краях наночастицы hBN, где присутствуют оборванные связи [48], во-вторых, атомы водорода в молекуле PA-6 Ф насыщают связи атома азота на краю наночастицы при наличии вакансий [44–46] и, в-третьих, атомы водорода в молекуле PA-6 Ф насыщают связи атомов азота при наличии вакансии бора. Данные механизмы проявляют себя при увеличении объемного содержания наночастиц нитрида бора в исходной CS, а также при увеличении процентного соотношения различного рода дефектов. В этой связи метод UST позволяет повысить объемную концентрацию наночастиц, а также получить наночастицы меньшего размера,

что, очевидно, может способствовать повышению адгезии нанодисперсного нитрида бора на поверхности к PA-6 Ф.

Выводы

Комплексным анализом наноинструментальными аналитическими методами изучены особенности структурирования двумерных гексагональных микро- и наноразмерных частиц гексагонального нитрида бора UC hBN в виде покрытий (со сплошностью не менее 84%), закрепленных при обработке (UST) на поверхностях синтетических из PA-5 Ф (с диаметрами от 20 до 50 мкм).

По данным электронной и атомно-силовой микроскопии, комбинационного (рамановского) рассеяния света по линии низкочастотных колебаний ($\omega_{LF} = 52,5 \text{ см}^{-1}$) показано, что UST-обработка Ф в коллоидных системах с микро- и наноразмерными частицами UC hBN приводила к формированию многослойных структур высотой от 3,6 до 340 нм из гексагонов с размерами до 1 мкм.

Возбуждение на $\lambda_{exit} = 475 \text{ нм}$ (мощность 25 мВт) и 532 нм (мощность 50 мВт) в спектрах FS серий линий (не менее трех) с энергиями, лежащими внутри запрещенной зоны широкозонного диэлектрика UC hBN, после UST-обработки подтверждало возникновение ионно-ковалентных связей за счет усиления роли зеренных границ, дислокаций, *sp*-гибри-

дизированных электронов и рождаемых электрон-дырочных пар (экситонов).

Результаты DFT-моделирования показывают существенное влияние дефектов (вакансий, оборванных связей) на

энергию связи UC hBN и Ф. Расчетная величина энергии $E_{ad} = 3,8 - 3,9$ эВ, получаемая с учетом вышеуказанных дефектов, косвенно подтверждает ионно-ковалентный характер возникающих связей.

Список литературы

1. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials / Mengna Li, Gordon Huang, Xiujuan Chenb [et al.] // *Nano Today*. 2022. Vol. 44. P. 101486(21).
2. Hexagonal boron nitride on III–V compounds: a review of the synthesis and applications / Yufei Yang, Yi Peng, Muhammad Farooq Saleem [et al.] // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 4396(24). <https://doi.org/10.3390/ma15134396>.
3. Recent progress in fabrication and application of bn nanostructures and bn-based nanohybrids / D. V. Shtansky, A. T. Matveev, E. S. Permyakova [et al.] // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. P. 2810. <https://doi.org/10.3390/nano12162810>.
4. Novel boron nitride hollow nanoribbons / Zhi-Gang Chen, Jin Zou, Gang Liu, Feng Li [et al.] // *ACSNano*. 2008. Vol. 2, no. 10. P. 2183–2191.
5. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D- hBN): synthesis, properties and applications / Kailiang Zhang, Yulin Feng, Fang Wang [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5. P. 11992–12022. <https://doi.org/10.3390/c7-tca3000G>.
6. Перевислов С. Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора // *Новые огнеупоры*. 2019. № 6. С. 35–40.
7. Mass fabrication and superior microwave absorption property of multilayer graphene/hexagonal boron nitride nanoparticle hybrids / Yongqing Bai, Bo Zhong, Yuanlie Yu [et al.] // *npj 2D Materials and Applications*. 2019. Vol. 3(1). P. 32.
8. 2D Hexagonal boron nitride coated cotton fabric with self-extinguishing property / R. Ambekar, A. Deshmukh, M. Suárez Villagrán [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12 (40). P. 45274–45280.
9. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials / Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei [et al.] // *npj 2D Materials and Applications*. 2021. Vol. 5. P. 56. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>.
10. Large area hexagonal boron nitride monolayer as efficient atomically thick insulating coating against friction and oxidation / Xuemei Li, Jun Yin, Jianxin Zhou and Wanlin Guo // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25. P. 105701-1–105701-5.
11. Application of hexagonal boron nitride to a heat-transfer medium of an InGaN/GaN quantum-well green LED / Ilgyu Choi, Kwanjae Lee, Cheul-Ro Lee [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 18876–18884.
12. Developing flame-retardant, antibacterial cotton fabric by incorporating a linear polysiloxane-based coating / Xin Jin, Wennan Li, Shihao Wang [et al.] // *Industrial Crops & Products*. 2023. Vol. 191. P. 115934-1-115934-14.
13. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications / Ming-Yang Li, Chang-Hsiao Chen, Yumeng Shi, Lain-Jong Li // *Material Today*. 2015. Vol. 19(6). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.003>.
14. Topological phase singularities in atomically thin high-refractive-index materials / G. Ermolaev, K. Voronin, D. G. Baranov [et al.] // *Nature communications*. 2022. Vol. 13. P. 2049. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29716-4>.
15. Optical signatures of dirac electrodynamics for hBN– Passivated Silicene on Au(111) / J. Genser, D. Nazzari, V. Ritter [et al.] // *Nano Lett*. 2021. Vol. 21. P. 5301–5307.
16. Jingang Wang, Fengcai Ma, Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 16801–16822.
17. Perfect interference less absorption at infrared frequencies by a van der Waals crystal / D. G. Baranov, J. H. Edgar, T. Hoffman [et al.] // *Physical Review B*. 2015. Vol. 92. P. 201405(R).

18. Enhanced microwave absorption properties of graphite nanoflakes by coating hexagonal boron nitride nanocrystals / Bo Zhong, Wei Liu, Yuanlie Yu [et al.] // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 420. P. 858–867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.232>.
19. Wei Zhou, Peng Xiao, Yang Li. Preparation and study on microwave absorbing materials of boron nitride coated pyrolytic carbon particles // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 8455–8459.
20. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers / Toan Trong Tran, K. Bray, M. J. Ford [et al.] // *Nature Nanotechnology Letters*. 2016. Vol. 11. P. 37–41. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.242>.
21. Optical contrast signatures of hexagonal boron nitride on a device platform / Yanan Wang, Vivian Zhou, Yong Xie [et al.] // *Optical Materials Express*. 2019. Vol. 9, no. 3. P. 1223.
22. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure / Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. P. 1047.
23. Two-dimensional material nanophotonics / Fengnian Xia, Han Wang, Di Xiao [et al.] // *Nature Photonics*. 2014. Vol 8. P. 899–907.
24. Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride / Jiangtao Wu, Baolin Wang, Yujie Wei [et al.] // *Mater. Res. Lett.* 2013. Vol. 1, no. 4. P. 200–206. <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2013.824516>.
25. Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride / Qiran Cai, Declan Scullion, Aleksey Falin [et al.] // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9(9). P. 3059–3067. <https://doi.org/10.1039/C6NR09312D>.
26. Thermoelectric transport across graphene / hexagonal boron nitride/graphene heterostructures / Chun-Chung Chen, Zhen Li, Li Shi, S. B. Cronin // *Nano Research*. 2014. Vol. 8. P. 666–672. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0550-8>.
27. Reich S., Ferrari A. C. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 205201.
28. Lee J. U., Kim M., Cheong H. Raman spectroscopic studies on two-dimensional materials // *Appl. Microsc.* 2015. Vol. 45. P. 126–130.
29. A low frequency raman-active vibration of hexagonal boron nitride / T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, T. Sato // *Solid State Communications*. 1978. Vol. 25. P. 863–865.
30. Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals / I. Stenger, L. Schué, M. Boukhicha [et al.] // *2DMater.* 2017. Vol. 4. P. 031003.
31. Ордин С. В., Шарупин Б. Н., Федоров М. И. Нормальные решеточные колебания и кристаллическая структура анизотропных модификаций нитрида бора // *Физика и техника полупроводников*. 1998. № 9(9). С. 1033–1042.
32. Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra / Hua Chen, Ying Chen, Yun Liu [et al.] // *Optical Materials*. 2007. Vol. 29. P. 1295–1298. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.006>.
33. Дзюба В. П., Амосов А. В., Кульчин Ю. Н. Экситоны и низкопороговая оптическая нелинейность диэлектрических наносистем // *Вестник Дальневосточного отделения Академии наук*. 2016. № 4. С. 47–55.
34. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂ / X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu [et al.] // *Physical Review. B*. 2013. Vol. 87. P. 115413(8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115413>
35. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade [et al.] // *Computer Phys. Comm.* 2009. Vol. 180. P. 2582–2615.
36. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamic / M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler // *Comput. Phys. Commun.* 1997. Vol. 107. P. 187–205.
37. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865.
38. Hamann D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88. P. 085117.

39. The PseudoDojo : Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table / Van Setten, M. J. Giantomassi, M. E. Bousquet [et al.] // *Computer Physics Communications*. 2018. Vol. 226. P. 9–54.
40. Broyden C. G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms // *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*. 1970. Vol. 6. P. 76–90.
41. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms // *Computer Journal*. 1970. Vol. 13 (3). P. 317–322.
42. Goldfarb D. A family of variable metric updates derived by variational means // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (109). P. 23–26.
43. Shanno D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (111). P. 647–656.
44. Thin-film composite polyamide membrane modified by embedding functionalized boron nitride nanosheets for reverse osmosis / Ruoxin Wang, Ze-Xian Low, Shasha Liu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 611. P. 118389.
45. Ab initio calculations of aluminium clustering on aluminium surfaces / A. P. Kuz'menko, N. A. Khokhlov, Lin Ko Ko [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. Vol. 1455. P. 012001.
46. Oleylamine functionalization of boron nitride nano-platelets for Polyamide-6 thermally conductive injection moulded composites / M. Bragaglia, L. Paelari, F. R. Lamastra [et al.] // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2023. Vol. 36(7). P. 2862–2882.

References

1. Mengna Li, Gordon Huang, Xiujuan Chenb, eds. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials. *Nano Today*, 2022, vol. 44, pp. 101486(21).
2. Yufei Yang, Yi Peng, Muhammad Farooq Saleem, eds. Hexagonal boron nitride on III–V compounds: a review of the synthesis and applications. *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 4396(24). <https://doi.org/10.3390/ma15134396>
3. Shtansky D. V., Matveev A. T., Permyakova E. S., eds. Recent progress in fabrication and application of BN nanostructures and BN-Based nanohybrids. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, pp. 2810. doi.org/10.3390/nano12162810
5. Kailiang Zhang, Yulin Feng, Fang Wang, eds. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2017, vol. 5, pp. 11992–12022. <https://doi.org/10.3390/c7-tca3000G>
6. Perevislov S. N. Struktura, svoistva i oblasti primeneniya grafitopodobnogo geksgonal'nogo nitrida bora [Structure, properties and applications of graphite-like hexagonal boron nitride]. *Novye ognepory = New refractories*, 2019, no. 6, pp. 35–40.
7. Yongqing Bai, Bo Zhong, Yuanlie Yu, eds. Mass fabrication and superior microwave absorption property of multilayer graphene/hexagonal boron nitride nanoparticle hybrids. *npj 2D Materials and Applications*, 2019, vol. 3(1), pp. 32.
8. R. Ambekar, A. Deshmukh, M. Suárez Villagrán, eds. 2D hexagonal boron nitride coated cotton fabric with Self-extinguishing property. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12 (40), pp. 45274–45280.
9. Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei, Reza Shahbazian-Yassar. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, vol. 5, pp. 56. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>
10. Xuemei Li, Jun Yin1, Jianxin Zhou, Wanlin Guo. Large area hexagonal boron nitride monolayer as efficient atomically thick insulating coating against friction and oxidation. *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, pp. 105701-1-105701-5.
11. Ilgyu Choi, Kwanjae Lee, Cheul-Ro Lee, eds. Application of hexagonal boron nitride to a heat-transfer medium of an InGaN/GaN quantum-well green LED. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 18876–18884.

12. Xin Jin, Wennan Li, Shihao Wang, eds. Developing flame-retardant, antibacterial cotton fabric by incorporating a linear polysiloxane-based coating. *Industrial Crops & Products*, 2023, vol. 191, pp. 115934-1-115934-14.
13. Ming-Yang Li, Chang-Hsiao Chen, Yumeng Shi, Lain-Jong Li. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Material Today*, 2015, vol. 19(6), <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.003>
14. Ermolaev G., Voronin K., Baranov D. G., eds. Topological phase singularities in atomically thin high-refractive-index materials. *Nature communications*, 2022, vol. 13, pp. 2049. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29716-4>
15. Genser J., Nazzari D., Ritter V., eds. Optical signatures of dirac electrodynamics for hBN – passivated silicene on Au(111). *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, pp. 5301–5307.
16. Jingang Wang, Fengcai Ma, Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 16801–16822.
17. Baranov D. G., Edgar J. H., Hoffman T., eds. Perfect interference less absorption at infrared frequencies by a van der Waals crystal. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, pp. 201405(R).
18. Bo Zhong, Wei Liu, Yuanlie Yu, eds. Enhanced microwave absorption properties of graphite nanoflakes by coating hexagonal boron nitride nanocrystals. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 420, pp. 858–867. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.232>
19. Wei Zhou, Peng Xiao, Yang Li. Preparation and study on microwave absorbing materials of boron nitride coated pyrolytic carbon particles. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 8455–8459.
20. Toan Trong Tran, Bray K., Ford M. J., eds. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology Letters*, 2016, vol. 11, pp. 37–41. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.242>.
21. Yanan Wang, Vivian Zhou, Yong Xie, eds. Optical contrast signatures of hexagonal boron nitride on a device platform. *Optical Materials Express*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 1223.
22. Kubota Y., Watanabe K., Tsuda O., Taniguchi T. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, pp. 1047.
23. Fengnian Xia, Han Wang, Di Xiao, eds. Two-dimensional material nanophotonic. *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, pp. 899–907.
24. Jiangtao Wu, Baolin Wang, Yujie Wei, eds. Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride. *Mater. Res. Lett.*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 200–206. <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2013.824516>
25. Qiran Cai, Declan Scullion, Aleksey Falin, eds. Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride. *Nanoscale*, 2013, vol. 9(9), pp. 3059–3067. <https://doi.org/10.1039/C6NR09312D>
26. Chun-Chung Chen, Zhen Li, Li Shi, Cronin S. B. Thermoelectric transport across graphene/hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. *Nano Research*, 2014, vol. 8, pp. 666–672. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0550-8>
27. Reich S., Ferrari A. C. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B.*, 2005, vol. 71, pp. 205201.
28. Lee J. U., Kim M., Cheong H. Raman spectroscopic studies on two-dimensional materials. *Appl. Microsc.*, 2015, vol. 45, pp. 126–130.
29. Kuzuba T., Era K., Ishii T., Sato T. A low frequency raman-active vibration of hexagonal boron nitride. *Solid State Communications*, 1978, vol. 25, pp. 863–865.
30. Stenger I., Schué L., Boukhicha M., eds. Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick UC hBN crystals. *2D Mater.*, 2017, vol. 4, pp. 031003.
31. Ordin S. V., Sharupin B. N., Fedorov M. I. Normal'nye reshetochnye kolebaniya i kristallicheskaya struktura anizotropnykh modifikatsii nitrida bora [Normal lattice vibrations and crystal structure of anisotropic modifications of boron nitride]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and Technology of Semiconductors*, 1998, vol. 98(9), pp. 1033–1042.
32. Hua Chen, Ying Chen, Yun Liu, eds. Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra. *Optical Materials*, 2007, vol. 29, pp. 1295–1298. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.006>

33. Dzyuba V. P., Amosov A. V., Kulchin Yu. N. Eksitony i nizkoporogovaya opticheskaya nelineinost' dielektricheskikh nanosistem [Excitons and low-threshold optical nonlinearity of dielectric nanosystems]. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Akademii nauk = Bulletin of the Far Eastern Branch of the Academy of Sciences*, 2016, no. 4, pp. 47–55.
34. Yuanyue Liu, Xiaolong Zou, and Boris I. Yakobson. Dislocations and grain boundaries in two-dimensional boron nitride. *American Chemical Society*, 2012, vol. 6, no. 8, pp. 7053–7058.
35. Gonze X., Amadon B., Anglade P. M., eds. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties. *Computer Phys. Comm.*, 2009, vol. 180, pp. 2582–2615.
36. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamic. *Comput. Phys. Commun.*, 1997, vol. 107, pp. 187–205.
37. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. vol. 77, pp. 3865.
38. Hamann D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B.*, 2013, vol. 88, pp. 085117.
39. Van Setten M. J., Giantomassi M., Bousquet E., eds. The PseudoDojo : Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, 2018, vol. 226, pp. 39–54.
40. Broyden C. G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*, 1970, vol. 6, pp. 76–90.
41. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Computer Journal*, 1970, vol. 13 (3), pp. 317–322.
42. Goldfarb D. A family of variable metric updates derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 1970, vol. 24 (109), pp. 23–26.
43. Shanno D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 1970, vol. 24 (111), pp. 647–656.
44. Ruoxin Wang, Ze-Xian Low, Shasha Liu, eds. Thin-film composite polyamide membrane modified by embedding functionalized boron nitride nanosheets for reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 611, pp. 118389.
45. Kuz'menko A. P., Khokhlov N. A., Lin Ko Ko, eds. Ab initio calculations of aluminium clustering on aluminium surfaces. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1455, pp. 012001.
46. Bragaglia M., Paleari L., Lamastra F. R., eds. Oleylamine functionalization of boron nitride nanoplatelets for Polyamide-6 thermally conductive injection moulded composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, vol. 36(7), pp. 2862–2882.

Информация об авторах / Information about the Authors

Кузьменко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,
e-mail: apk3527@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-7089-0692

Aleksandr P. Kuzmenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation,
e-mail: apk3527@mail.ru,
ORCID: 0000-0001-7089-0692

Кочура Алексей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

Родионов Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Заводинский Виктор Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vzavod@mail.ru

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Зо Хтет Аунг, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zawh0898@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7040-9579

Колпаков Артем Игоревич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Орлов Евгений Юрьевич, аспирант, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: orlik.93@mail.ru, ORCID: 0009-0004-7401-7099

Aleksey V. Kochura, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Deputy Director of the Regional Center for Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: akochura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-7941-8404

Vladimir V. Rodionov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

Victor G. Zavodinsky, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Leading Researcher, Regional Nanotechnology Center, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vzavod@mail.ru

Nikolay M. Ignatenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Zaw Htet Aung, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russia Federation, e-mail: zawh0898@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7040-9579

Artem Ig. Kolpakov, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru, ORCID: 0009-0004-8571-8544

Evgeniy Yu. Orlov, Post-Graduate Student, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: orlik.93@mail.ru, ORCID: 0009-0004-7401-7099

Озерова Татьяна Леонидовна, начальник отдела технического контроля ООО «Курск-химволокно», г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ozerova@kurskvolokno.ru

Мьо Мин Тан, доктор физико-математических наук, профессор, Научно-технический исследовательский центр, Gmby Oo Лвин, Республика Союз Мьянма, e-mail: tawywarthar@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8596-4009

Горкуша Ольга Александровна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Хабаровское отделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Российская Федерация, e-mail: o_garok@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-8431-5004

Tatyana L. Ozerova, Head of the Technical Control Department of the LLC "Kurskchimvolokno", Kursk, Russian Federation, e-mail: ozerova@kurskvolokno.ru

Myo Min Tan, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Scientific and Technical Research Center, Ping U Lwin, Republic of the Union of Myanmar, e-mail: tawywarthar@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-8596-4009

Olga A. Gorkusha, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Applied Mathematics, Khabarovsk Division, Khabarovsk, Russian Federation, e-mail: o_garok@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-8431-5004