УДК 537.9, 539.611, 548.1, 54.03 *Оригинальная статья*

О ширине запрещенной зоны в мезопористых полупроводниках

А.В. Шишулин, А.В. Шишулина
ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
603155, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24
chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.317

Аннотация: В настоящей работе рассмотрена зависимость ширины запрещенной зоны мезопористого полупроводника от геометрических характеристик (объема и формы) распределенных в материале пор. Полученные оценки свидетельствуют о том, что хорошо известный для наноразмерных частиц эффект, связанный с существенной зависимостью ширины запрещенной зоны от размера и формы частицы, может также реализовываться в мезопористых (с характерным размером пор от 5 до 50 нм) материалах, при этом сами рассматриваемые мезопористые объекты могут иметь макроскопические размеры. На примере чистого мезопористого *CdSe* показано, что уменьшение объема пор и «усложнение» их формы приводят к заметному увеличению ширины запрещенной зоны. Результаты получены в рамках когезионной модели, для наночастиц *CdSe* верифицированной экспериментально. Геометрические особенности пор задавались в рамках фрактально-геометрического подхода величинами их эффективного диаметра и фрактальной размерности.

Ключевые слова: полупроводники, ширина запрещенной зоны, мезопористые материалы, фрактальная размерность, когезия.

Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Original paper

On the energy bandgap in mesoporous semiconductors

A.V. Shishulin, A.V. Shishulina
R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.317

Abstract: In this paper, the dependence of the energy bandgap of a mesoporous semiconductor on geometric characteristics (volume and shape) of pores distributed in the material has been analyzed. The obtained estimates demonstrate that the well-known effect (being characteristic of nanoscale particles), which consists in a significant dependence of the bandgap on the size and shape of a particle, can also be realized in mesoporous materials (the pore size being from 5 up to 50 nm) while the mesoporous materials themselves can be of macroscopic dimensions. Using mesoporous *CdSe* as an example, it has been shown the reducing the pore size and «complicating» the pore shape result in a notable increase in the energy bandgap. The results have been obtained using the cohesive energy-based model, being verified experimentally for *CdSe* nanoparticles. Geometric characteristics of pores have been determined in the framework of the fractal-geometry approach by the values of their effective diameter and fractal dimension.

Keywords: semiconductors, energy bandgap, mesoporous materials, fractal dimension, cohesion.

Alexander V. Shishulin – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, ORCID: 0000-0003-2370-5313.
Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, ORCID: 0009-0000-0681-5022.

Поступила в редакцию/received: 01.07.2025; после рецензирования/revised: 30.08.2025; принята/accepted 02.09.2025.

1. Введение и постановка задачи

Структуры малого объема и функциональные материалы на их основе обладают целым комплексом уникальных физико-химических свойств, являющихся предметом активных исследований на протяжении последних десятилетий [1, 2]. Для металлов и неорганических соединений на их основе (например, халькогенидов) большинство таких свойств проявляются в микро- и нанометровом диапазоне характерных размеров структуры. Частицы малого объема отличаются существенной зависимостью температур фазовых переходов I (например, плавления [1-3]) и II рода (магнитных превращений [4], перехода в сверхпроводящее состояние [5]), температуры Дебая и транспортных свойств [6], энергии образования вакансий и активации диффузии [7], ряда механических характеристик и т.д. от геометрических характеристик, причем сами значения данных характеристик существенно отличаются от соответствующих значений для макроразмерных структур. Для частиц многокомпонентных систем характерны зависимости от морфологии взаимных растворимостей компонентов, температур ликвидуса, солидуса и равновесного состава сосуществующих фаз в гетерогенном состоянии, а также целый ряд специфических эффектов («исходного состава», «внешней среды», «гистерезисный эффект» и др.) [8-13], которые могут быть получены и интерпретированы в рамках термодинамического и других подходов [3]. Данные особенности в значительной степени связаны с ростом доли низкоскоординированных атомов приповерхностного слоя, обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками, при уменьшении размера структур и усложнении их морфологии, и в других классах систем (например, полимерных), проявляются в иных диапазонах размеров, включая доступные визуальному наблюдению [14, 15]. Реализация подобных эффектов в частицах малого объема и композиционных материалах на их основе может способствовать управляемой модификации их функциональных свойств и должна приниматься во внимание при разработке методик их синтеза.

Ранее [16] нами было отмечено, что высокие значения удельных поверхностей достижимы не только в случае нанопорошковых материалов или композитов на их основе, но и в мезопористых объектах (с эффективным диаметром пор 5-50 нм). В этом случае комплекс физико-химических свойств таких материалов становится в значительной степени зависящим от морфологии пор. Настоящая работа является продолжением цикла [16-18] и посвящена электронно-оптическим свойствам мезопористых полупроводниковых кристаллов на примере ширины запрещенной зоны в селениде кадмия.

2. Результаты и обсуждение

Ранее нами рассматривалось влияние морфологии пор на величину температуры Кюри мезопористых ферромагнетиков [16], модуль нормальной упругости Юнга [17] и температуру плавления мезопористых металлов [18].

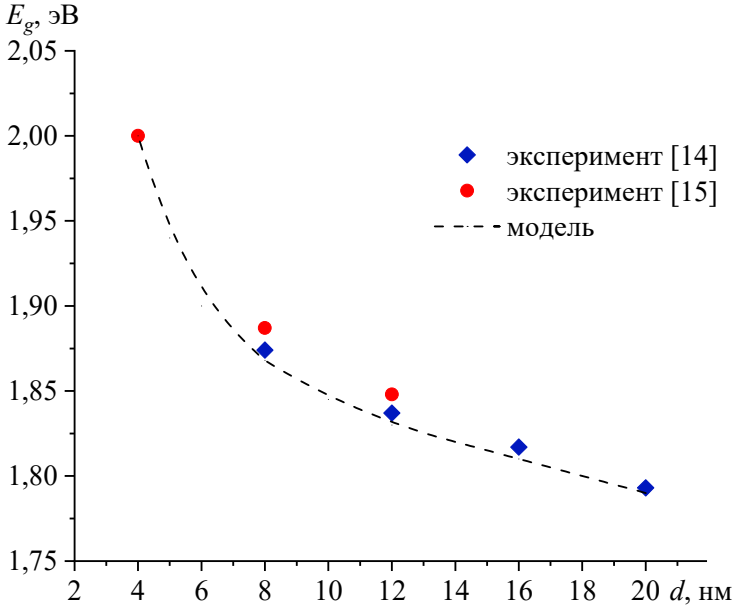

Рис. 1. Верификация [20] соотношения (1) с использованием экспериментальных данных [21, 22] для сферических наночастиц $CdSe$.

Авторами [19, 20] предложено и экспериментально верифицировано следующее соотношение, связывающее ширины запрещенной зоны в «сплошном» полупроводниковом кристалле и наноструктурированном полупроводнике:

$$\left(E_g^{por} - E_g^{bulk}\right) \Big/ E_g^{bulk} = 1 - E_{coh}^{por} \Big/ E_{coh}^{bulk} \,. \qquad (1)$$

Здесь E_g^{por} и E_g^{bulk} – соответственно величины ширины запрещенных зон мезопористого полупроводника и полупроводника в отсутствие пор, E_{coh}^{por} и E_{coh}^{bulk} – энергии когезии этих материалов соответственно. Наноструктурирование (выражающееся в формировании ансамблей наночастиц или мезопористых структур) сопровождается существенным ростом доли атомов поверхностного слоя с плоскостью «оборванных» связей, что приводит к заметному изменению энергии когезии и связанных с ней характеристик [4-7, 16-20]. Модель на основе приведенных выше соотношений для случая наночастиц экспериментально верифицирована авторами [20] для целого ряда полупроводников, включая $CdSe$, на примере которого рассмотрены закономерности, описанные далее. Установлено удовлетворительное соответствие между результатами моделирования и экспериментальными данными [21, 22] (см. рис. 1). В целом аналогичная модель, отличающаяся, впрочем, несколько иным подходом к описанию морфологии наноструктур, предложена и проверена авторами [23-25].

Для оценки величины энергии когезии сплошных макроразмерных структур и мезопористых материалов могут быть использованы соотношения, предложенные F. Aqra и A. Ayyad [26]:

$$E_{coh}^{bulk} = \frac{1}{2}\beta N \varepsilon_b, \quad E_{coh}^{por} = \frac{1}{2}\beta \varepsilon_b \left(\frac{1}{4} N_s + \left(N - N_s \right) \right). \qquad (2)$$

Здесь N – число атомов, содержащихся в 1 г материала; N_s – число атомов, находящихся на поверхности пор; ε_b – энергия одной связи в кристалле; β – первое координационное число.

Сложная и нерегулярная морфология реальных пористых материалов может быть описана с использованием двух параметров: эффективный диаметр поры, d_{eff}, численно равный диаметру сферы, чей объем равен объему рассматриваемой поры, а также фрактальной размерности поры D. Последний параметр используется нами аналогично [6, 11, 16-18] и задает связь объема поры $V = \pi d_{eff}^3 / 6$ и площади поверхности поры A: $A = C\left(\pi d_{eff}^3 / 6 \right)^{2/D}$ (подробнее об использовании D как структурной характеристики см. [27, 28]). Как и, например, в [16-18], без ограничения общности положим $C = 4\pi$. Одним из основных преимуществ предлагаемого подхода является то, что представленные параметры обобщают различные варианты морфологий пор, имея одинаковые значения для геометрически разнородных структур, обладающих, однако, одним и тем же соотношением площади поверхности и объема и долей атомов поверхностного слоя.

Пусть объемная доля пор в мезопористом материале составляет α. Если ρ – плотность материала, ω – объемная плотность упаковки кристаллической структуры материала, то для полного числа атомов, содержащихся в 1 г материала, получим $N \approx 6\omega \cdot 1\ \mathrm{g} / \left(\pi d_{at}^3 \cdot \rho \right)$, где d_{at} – длина связи $Cd - Se$, а множитель $1\ \mathrm{g}$ (1 г) введен для согласования размерностей. Для числа атомов на поверхности пор в 1 г мезопористого материала также получим $N_s \approx 6\alpha\eta k \cdot 1\ \mathrm{g} / \left(\pi\rho d_{at}^2 d_{eff} \right)$, где η – поверхностная плотность упаковки кристаллической структуры. Величина k имеет геометрический смысл отношения площади поверхности структуры с фрактальной размерностью D к площади поверхности сферы того же объема и рассчитывается как $k = C\left(\pi/6 \right)^{2/D - 1} d_{eff}^{6/D - 3}$. Таким образом, для зависимости $N_S(N)$ при заданных α, d_{eff} и D имеем:

$$N_s\left(N\right) = \left(6 \cdot 1\ \mathrm{g} / \pi\rho \right)^{1/3} \cdot \left(\alpha\eta k / \omega^{2/3} d_{eff} \right) \cdot N^{2/3}. \qquad (3)$$

Прямой постановкой (3) в (2) и затем в (1) после ряда алгебраических преобразований получим:

$$E_{coh}^{por} = \frac{1}{2}\beta N \varepsilon_b \left(1 - \frac{3}{4} C \cdot (1\ \text{g}/\rho)^{1/3} \cdot \left(\alpha\eta / \omega^{2/3}\right) \cdot (\pi/6)^{2/D - 4/3} \cdot d_{eff}^{6/D - 4} \cdot N^{-\frac{1}{3}}\right),$$
$$E_g^{por} = E_g^{bulk} \left(1 + \frac{3}{4} C \cdot (1\ \text{g}/\rho)^{1/3} \cdot \left(\alpha\eta / \omega^{2/3}\right) \cdot (\pi/6)^{2/D - 4/3} \cdot d_{eff}^{6/D - 4} \cdot N^{-\frac{1}{3}}\right). \quad (4)$$

CdSe может существовать в двух основных модификациях, из которых при нормальных условиях более стабильной является гексагональная (вюрцит, тип *ZnS*, пространственная группа *P*63*mc*). Структура вюрцита обладает тетраэдрической координацией, элементарная ячейка содержит две формульные единицы *CdSe*, а плотность упаковки невысока из-за тетраэдрической ковалентной связи ($\omega = 0{,}34$). Базальная плоскость (индексы Браве-Миллера (0001)) имеет поверхностную плоскость упаковки $\eta = 0{,}70$. Поверхностная плотность упаковки для призматической плоскости (1100) несколько выше ($\eta = 0{,}735$ – это значение использовано ниже). Для вюрцитной модификации *CdSe* при н.у. $\rho = 5{,}81$ г/см^3.

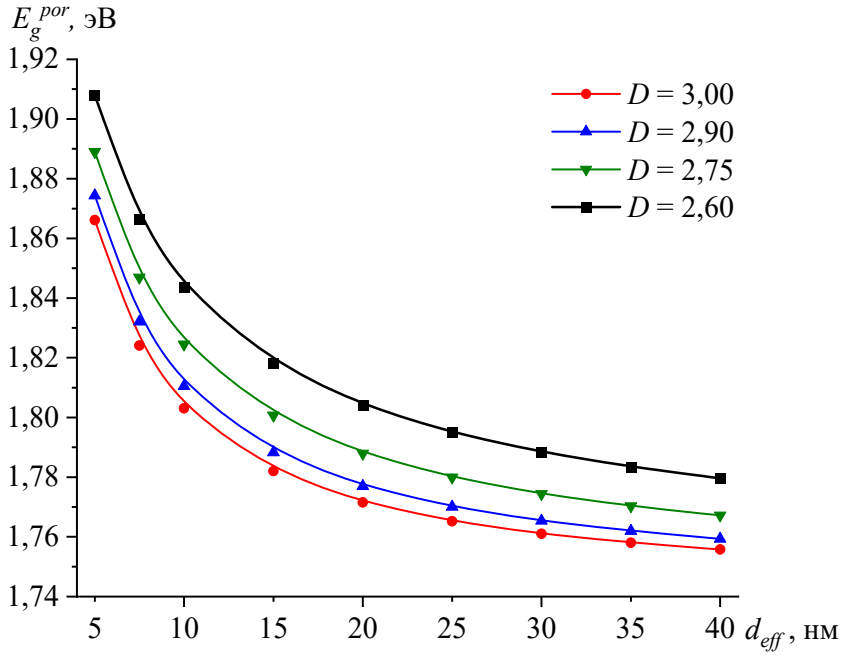

Рис. 2. Оценки зависимости ширины запрещенной зоны E_g^{por} для мезопористого *CdSe* от морфологии пор (эффективного диаметра d_{eff} и фрактальной размерности D).

Для «сплошного» *CdSe* при н.у. $E_g^{bulk} = 1{,}74$ эВ. Без ограничения общности $C = 4\pi$. Результаты оценки зависимости ширины запрещенной зоны от морфологии пор приведены на рис. 2 (и согласуются с результатами, полученными для наночастиц в [19, 20]). Отметим, что современные методы получения пористых материалов позволяют достигать высоких значений удельных поверхностей (до 500 м^2/г [29], до 1000 м^2/г [30] и даже до нескольких тысяч м^2/г [31]), при этом в настоящей

работе мы ограничиваемся не слишком высокими значениями, не превышающими 200-300 м^2/г ($\alpha = 0{,}85$). Мезопористые материалы с соответствующими величинами α могут быть получены, например, на начальных стадиях электроимпульсного плазменного спекания [32] или некоторыми другими методами [33].

В заключение отметим, что фрактальную размерность морфологии структур различной природы, включая мезопористые, можно оценить на основе данных оптической или электронной микроскопии различными методами [27, 34]. Например, в рамках предложенного в [34, 35] подхода изображение рассматриваемого объекта преобразуется в монохромное, которое затем разбивается на квадратные равновеликие ячейки. Для вычисления фрактальной размерности изображение, разделенное на ячейки, преобразуется в квадратную матрицу: если яркость ячейки превышает предварительно выбранное пороговое значение яркости (B_{th}), то, например, в двумерном случае такой ячейке соответствует ячейка матрицы со значением 1. В противном случае ячейка изображения представляется ячейкой матрицы со значением 0. На основе этого преобразования вычисляется фрактальная размерность структуры D с использованием следующего выражения: $S = AL^D$, где S – количество ячеек матрицы со значением 1; L – ранг матрицы; A – постоянный множитель, согласующий размерности. Величина D рассчитывается методом линейного регрессионного анализа по набору из i пар (L_i, S_i), полученных следующим образом: ранг матрицы последовательно уменьшается (размер ячейки увеличивается) в 2, 4, 8, … раз при условии, что значение 1 присваивается ячейкам, содержащим хотя бы один пиксель исходного изображения, яркость которого превышает выбранное пороговое значение. В общем случае вычисляемая фрактальная размерность чувствительна к значению B_{th}, варьируясь в широких пределах при изменении B_{th}. Для выбора корректного значения B_{th} строится «калибровочная» функция [34]. Чувствительность фрактальной размерности к порогу яркости представлена углом наклона кривой $D(B_{th})$. Пример таких «калибровочных» зависимостей продемонстрирован в [34].

При формальном рассмотрении случайный равномерно распределенный белый шум характеризуется своей фрактальной размерностью, а также связью между D и порогом яркости в виде гладкой монотонно убывающей калибровочной функции следующим образом:

$$D\left(B_{th}\right) = 2 + \frac{\ln\left(1 - B_{th}\big/B_{th}^{\max}\right) - \ln A}{\ln L},\quad S = L^2\left(\frac{B_{th}^{\max} - B_{th}}{B_{th}^{\max}}\right) = AL^D.$$

В случае квадратного изображения $A = 1$. Однако, отдельное рассмотрение случайного шума как подходящего объекта для применения

данного метода не имеет физического смысла, что и соответствует монотонному убыванию $D(B_{th})$ (а также специфическому характеру зависимости D от ранга матрицы L). Монохромные изображения классических фрактальных объектов (снежинки Коха, ковры Серпинского, фрактальные деревья и т.д.) характеризуются $D = const$ для любого B_{th}, и «калибровочная» зависимость представляет собой горизонтальную прямую. Для реальных изображений, представляющих собой суперпозиции регулярной структуры и шума, зависимость содержит прямолинейные участки, ступеньки, а также экстремумы и точки перегиба. Корректное значение порога яркости соответствует прямолинейному участку, в пределах которого отклонение зависимости от прямолинейной минимально. Этот участок находится на основе минимального значения первой производной функции $D(B_{th})$. Отсутствие четко выраженного прямолинейного участка может быть следствием неоднородности оптических свойств рассматриваемой структуры или недостаточного качества изображения.

3. Заключение

Приведенные в работе оценки демонстрируют возможность формирования мезопористых полупроводниковых материалов с заметно повышенными (в сравнении со значениями для «сплошных» образцов) величинами ширины запрещенной зоны. Хорошо известно, что E_g, в свою очередь, связана с целым комплексом электрических свойств полупроводника: с одной стороны, расширение запрещенной зоны приводит к некоторому снижению собственной проводимости; с другой стороны – у полупроводников с большей шириной запрещенной зоны проводимость менее чувствительна к изменениям температуры. Большие значения E_g приводят к повышению верхней границы диапазона рабочих температур без потери полупроводниковых свойств материала, одновременно с этим для полупроводников в составе *p-n* перехода соответствуя бóльшим значениям напряжения пробоя. Полученные в работе оценки показывают, что при прогнозировании и проектировании свойств полупроводниковых структур с высокими значениями удельных поверхностей (даже имеющих макроскопические размеры сами по себе) морфология структуры является одним из требующих учета факторов.

Авторы выражают благодарность организаторам и участникам конференций «Физика и технология перспективных материалов» (Россия, Уфа, 2023 и 2025 гг.), «Физическое материаловедение» (Россия, Тольятти, 2025 г.) и CHAOS-2021 (Греция, Афины, 2021 г.) за интересные вопросы и дискуссию.

Библиографический список:

1. **Lu, K.** Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing / K. Lu. – Hoboken: Wiley, 2012. – 464 p.
2. New frontiers in nanoparticles and nanocomposite materials / ed. by A. Öchsner, A. Shokuhfar. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. – 371 p. DOI: 10.1007/978-3-642-14697-8.
3. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах / Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Тверской государственный университет, 2025. – 408 с. DOI: 10.26456/sny.2025.408.
4. **Essajai, R.** Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods / R. Essajai, Y. Benhouria, A. Rachadi et al. // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – I. 38. – P. 22057-22063. DOI: 10.1039/C9RA03047F.
5. **Guisbiers, G.** α_{shape}, birth of one universal parameter? / G. Guisbiers // Key Engineering Materials. – 2010. – V. 444. – P. 69-80. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.444.69.
6. **Shishulin, A.V**· Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2022. – V. 19. – I. 3(41). – P. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
7. **Guisbiers, G.** Size-dependent material properties towards a universal equation / G. Guisbiers // Nanoscale Research Letters. – 2010. – V. 5. – I. 7. – Art. № 1132. – 5 p. DOI: 10.1007/s11671-010-9614-1.
8. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК-металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование / С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Тверской государственный университет, 2023. – 144 с. DOI: 10.26456/bs.2023.144.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
10. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268.
11. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380.
12. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на фазовые равновесия при твердофазном расслаивании в наночастицах бинарных сплавов (на примере системы W-Cr) / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299.
13. **Шишулин, А.В.** Особенности фазовых равновесий «жидкость – твердое тело» в наночастицах системы Si_x – Ge_{1-x} при различном взаимном расположении фаз / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 437-447. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437.
14. **Shishulin, A.V.** Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2020. – V. 93. – I. 4. – P. 802-809. DOI: 10.1007/s10891-020-02182-9.
15. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.V. Shishulina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
16. **Shishulin, A.V**· On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 2(36). – P. 6-11. DOI: 10.31489/2021NO2/6-11.
17. **Шишулин, А.В.** К вопросу об упругих характеристиках мезопористых материалов / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 308-316. . DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.308.
18. **Шишулин, А.В.** К вопросу о плавлении мезопористых материалов / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, А.В. Купцов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 427-436. . DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.427.
19. **Goyal, M.** Size and shape dependence of optical properties of nanostructures / M. Goyal, M. Singh // Applied Physics A. – 2020. – V. 126. – I. 3. –Art. № 176. – 8 p. DOI: 10.1007/s00339-020-3327-9.

20. **Singh, M.** Size and shape effects on the bandgap of semiconductor compound nanomaterials / M. Singh, M. Goyal, K. Devlal // Journal of Taibah University for Science. – 2018. – V. 12. – I. 4. – P. 470-475. DOI: 10.1080/16583655.2018.1473946.
21. **Gorer, S.** Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films / S. Gorer, G. Hodes // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – I. 20. – P. 5338-5346. DOI: 10.1021/j100071a026.
22. **Vossmeyer, T.** CdSe nanoclusters: synthesis, characterization, size-dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift / T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – I. 31. – P. 7665-7673. DOI: 10.1021/j100082a044.
23. **Guisbiers, G.** Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO2 nanostructures / G. Guisbiers, O. van Overschelde, M. Wautelet // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. –I. 10. – Art. № 103121. – 3 p. DOI: 10.1063/1.2897297.
24. **Guisbiers, G.** Size, shape, composition and segregation tuning of InGaAs thermo-optical properties / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, M. Wautelet, L. Buchaillot // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – I. 46. – P. 17889-17892. DOI: 10.1021/jp805760h.
25. **Guisbiers, G.** Phase diagrams and optical properties of phosphide, arsenide, and antimonide binary and ternary III-V nanoalloys / G. Guisbiers, M. Wautelet, L. Buchaillot // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – I. 15. – P. 155426-1-155426-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.155426.
26. **Aqra, F.** Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles / F. Aqra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2014. – V. 324. – P. 308-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004.
27. **Анофриев, В.А.** К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности / В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264.
28. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer Proceedings in Complexity; ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Cham: Springer, 2022. – P. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
29. **Гаев, Д.С.** Кинетика образования трещин в пористом кремнии / Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – Вып.2. – С. 145-149.
30. **Błaszczyński, T.** Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method / T. Błaszczyński, A. Ślosarczyk, M. Morawski // Procedia Engineering. – 2013. – V. 57. – P. 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.
31. **Chae, H.K.** A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals / H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim et al. // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 523-527. DOI: 10.1038/nature02311.
32. **Chuvil'deev, V.N.** Spark plasma sintering for high-speed diffusion bonding of the ultrafine-grained near-α Ti-5Al-2V alloy with high strength and corrosion resistance for nuclear engineering / V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, V.I. Kopylov et al. // Journal of Materials Science. – 2019. – V. 54. – I. 24. – P. 14926-14949. DOI: 10.1007/s10853-019-03926-6.
33. **Леньшина, Н.А.** Фотовосстановление о-бензохинонового фрагмента в моно- и полихинонметакрилате и на поверхности полимерной матрицы / Н.А. Леньшина, М.В. Арсеньев, М.П. Шурыгина, С.А. Чесноков, Г.А. Абакумов // Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 224-229. DOI: 10.7868/S0023119317030093.
34. **Федосеева, Е.Н.** Взаимодействие хитозана и бензойной кислоты в растворах и пленках / Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 1900-1907.
35. **Li, J.** An improved box-counting method for image fractal dimension estimation / J. Li, Q. Du, C. Sun // Pattern Recognition. – 2009. – V. 42. – I. 11. – P. 4260-4269. DOI: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.

References:

1. Lu K. *Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing,* Hoboken, Wiley, 2012, 464 p.
2. *New Frontiers in nanoparticles and nanocomposite materials*, ed by. A. Öchsner, A. Shokuhfar. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, 371 p. DOI: 10.1007/978-3-642-14697-8.
3. Sdobnyakov N.Yu. *Modelirovanie strukturnykh prevrascheniy v odnokomponentnykh i mnogokomponentnykh metallicheskikh nanosistemakh* [Simulation of structural transformations in monokomponent and

multicomponent metal nanosystems]. Tver, Tver State University Publ., 2025, 408 p. DOI: 10.26456/sny.2025.408. (In Russian).
4. Essajai R., Benhouria Y., Rachadi A. et al. Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods, *RSC Advances*, 2019, vol. 9, issue 38, pp. 22057-22063. DOI: 10.1039/C9RA03047F.
5. Guisbiers G. α_{shape}, birth of one universal parameter? *Key Engineering Materials*, 2010, vol. 444, pp. 69-80. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.444.69.
6. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2022, vol. 19, issue 3(41), pp. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
7. Guisbiers G. Size-dependent material properties towards a universal equation, *Nanoscale Research Letters*, 2010, vol. 5, issue 7, art. no. 1132, 5 p. DOI: 10.1007/s11671-010-9614-1.
8. Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu. *Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh GTsK-metallov pri termicheskom vozdejstvii: atomisticheskoe modelirovanie* [Patterns of structure formation in binary nanoparticles of FCC metals under thermal exposure: atomistic simulation]. Tver, Tver State University Publ., 2023, 144 p. DOI: 10.26456/bs.2023.144. (In Russian).
9. Sdobnyakov N.Yu, Kolosov A.Yu, Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskikh nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589 (in Russian).
10. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesij v nanochastitsakh sistemy Si_x-Ge_{1-x} [Several peculiarities of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the Si_x-Ge_{1-x} system], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268 (In Russian).
11. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovensnyj fazovyj sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdosplava W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubility in fractal nanoparticles of the W-Cr heavy pseudo-alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380 (in Russian).
12. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Vliyanie iskhodnogo sostava na fazovye ravnovesiya pri tverdofaznom rasslaivanii v nanochastitsakh binarnykh splavov (na primere sistemy W-Cr) [Influence of the initial composition on the phase equilibria in the case of the solid phase separation in binary alloy nanoparticles (exemplifying on the W-Cr system)], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299 (In Russian).
13. Shishulin A.V., Shishulina A.V., Kuptsov A.V. Osobennosti fazovykh ravnovesij «zhidkost' – tverdoe telo» v nanochastitsakh sistemy Si_x-Ge_{1-x} pri razlichnom vzaimnom raspolozhenii faz [Peculiarities of «liquid – solid» phase equilibria in Si_x-Ge_{1-x} nanoparticles for various mutual arrangement of phases], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2024, issue 16, pp. 437-447. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437 (In Russian).
14. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2020, vol. 93, issue 4, pp. 802-809. DOI: 10.1007/s10891-020-02182-9.
15. Shishulin A.V., Shishulina A.V. One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol. 95, issue 6, pp. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
16. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 2(36), pp. 6-11. DOI: 10.31489/2021NO2/6-11.
17. Shishulin A.V., Shishulina A.V. K voprosu ob uprugikh kharakteristikakh mezoporistykh materialov [Several notes on the elastic properties of mesoporous materials], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 308-316. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.308 (in Russian).
18. Shishulin A.V., Shishulina A.V., Kuptsov A.V. K voprosu o plavlenii mezoporistykh materialov [Several

notes on the melting behavior of mesoporous materials], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostructur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2024, issue 16, pp. 427-436. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.427 (in Russian).
19. Goyal M., Singh M. Size and shape dependence of optical properties of nanostructures, *Applied Physics A*, 2020, vol. 126, issue 3, art. no. 176, 8 p. DOI: 10.1007/s00339-020-3327-9.
20. Singh M., Goyal M., Devlal K. Size and shape effects on the bandgap of semiconductor compound nanomaterials, *Journal of Taibah University for Science*, 2018, vol. 12, issue. 4, pp. 470-475. DOI: 10.1080/16583655.2018.1473946.
21. Gorer S., Hodes G. Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, issue 20, pp. 5338-5346. DOI: 10.1021/j100071a026.
22. Vossmeyer T., Katsikas L., Giersig M. et al. CdSe nanoclusters: synthesis, characterization, size-dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, issue 31, pp. 7665-7673. DOI: 10.1021/j100082a044.
23. Guisbiers G., van Overschelde O., Wautelet M. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO2 nanostructures, *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, issue 10, art. no. 103121, 3 p. DOI: 10.1063/1.2897297.
24. Guisbiers G., Abudukelimu G., Wautelet M., Buchaillot L. Size, shape, composition and segregation tuning of InGaAs thermo-optical properties, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, issue 46, pp. 17889-17892. DOI: 10.1021/jp805760h.
25. Guisbiers G., Wautelet M., Buchaillot L. Phase diagrams and optical properties of phosphide, arsenide, and antimonide binary and ternary III-V nanoalloys, *Physical Review B*, 2009, vol. 79, issue 15, pp. 155426-1-155426-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.155426.
26. Aqra F., Ayyad A. Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles, *Applied Surface Science*, 2014, vol. 324, pp. 308-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004.
27. Anofriev V.A., Nizenko A.V., Ivanov D.V., Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu. K problem avtomatizatsii protsessa opredeleniya fraktal'noj razmernosti [To the problem of automation of the process of determination of the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264. (In Russian).
28. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance, *Springer Proceedings in Complexity*, ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. Cham, Springer, 2022, pp. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
29. Gaev D.S., Rekhviashvili S.S. Kinetics of crack formation in porous silicon, *Semiconductors*, 2012, vol. 46, issue 2, pp. 137-140. DOI: 10.1134/S1063782612020108.
30. Błaszczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method, *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57, pp. 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.
31. Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J. et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 2004, vol. 427, pp. 523-527. DOI: 10.1038/nature02311.
32. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Kopylov V.I., et al. Spark plasma sintering for high-speed diffusion bonding of the ultrafine-grained near-α Ti-5Al-2V alloy with high strength and corrosion resistance for nuclear engineering, *Journal of Materials Science*, 2019, vol. 54, issue 24, pp. 14926-14949. DOI: 10.1007/s10853-019-03926-6.
33. Len'shina N.A., Arenyev M.V., Shurygina M.P. et al. Photoreduction of o-benzoquinone moiety in mono and poly(quinone methcrylate) and on the surface of polymer matrix pores, *High Energy Chemistry*, 2017, vol. 51, issue 3, pp. 209-214. DOI: 10.1134/S0018143917030080.
34. Fedoseeva E.N., Fedoseev V.B. Interaction of chitosan with benzoic acid in solution and films, *Polymer Science. Series A,* 2011, vol. 53, issue 11, pp. 1040-1046. DOI: 10.1134/S0965545X1110004X.
35. Li J., Du Q., Sun C. An improved box-counting method for image fractal dimension estimation, *Pattern Recognition*, 2009, vol. 42, issue 11, pp. 4260-4269. DOI: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.