

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

**И.Б Баньковская, Д.В. Коловертнов, К.Э Пугачёв,
А.Н. Николаев**

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
РАН, Россия
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия
inbankov@gmail.com

В настоящее время фуллерены активно изучаются многими исследователями. Ими установлены возможности использования фуллеренсодержащих материалов в узлах трения, в измерительных устройствах, оптоэлектронике, электротехнике, приборостроении, биомедицине и других областях хозяйственной деятельности [1].

Фуллерены и их производные нередко используются в качестве модификаторов различных материалов. В работе [2] приведены примеры повышения термостойкости за счёт введения фуллеренов.

В настоящей работе изучено влияние состава подложки, толщины покрытия и наличия фуллеренов в покрытии на фазовый состав и морфологию поверхности образцов, полученных на основе композиции борид циркония-бор-кремний [3].

Для проведения исследований использовался серийный продукт N 07 - стандартная смесь фуллеренов

C_{60} (70.1 % масс.) + C_{70} (27.9 % масс.) + $C_{n>70}$ (1.5 % масс.). Общая чистота > 99.9 % масс. Основные примеси: Fulleren Epoxides < 0.1 % мас. Производство ЗАО «ИЛИП» (Санкт-Петербург).

На поверхности образцов из оксида алюминия и графита были сформированы шликерно-обжиговым методом на воздухе (по режиму: 1000 → 1300 °С за 30 мин + 1300 °С 15 мин) покрытия разной толщины – один, два или три слоя. Первая серия образцов была без фуллеренов, а вторая серия – с фуллеренами. Под однослойными покрытиями графит выгорал, а покрытие оставалось. Все покрытия были чёрного цвета со стекловидным блеском.

Подготовлен раствор фуллеренов в толуоле. Смесь нанесена на поверхность покрытия, высушена и выдержана в тяге в сушильном шкафу при температуре 250 °С. Капли раствора на предметном стекле высушены при комнатной температуре для дальнейшего исследования на атомно-силовом микроскопе (АСМ).

Проведён РФА поверхности покрытий. Предварительный анализ показал, что во всех образцах на поверхности фиксируются борид циркония, кремний, оксид циркония. На образцах без фуллеренов фиксируется α – кристобалит.

Далее покрытия были нанесены на различные подложки (таблица 1). Пластинки кремния промывали в этиловом спирте, затем в дистиллированной воде. Шликер состава кремний-бор-борид циркония + двухпроцентный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (шихта предварительно в течение часа измельчалась в ступке) наносили с помощью центрифуги на очищенную поверхность кремниевой пластинки с ориентацией поверхности 111. Далее на другой образец нанесли тот же состав с добавлением спирта для понижения вязкости

шликера. При добавлении спирта растекание улучшилось – угол смачивания вдвое уменьшился и стал составлять примерно 15 град. После высушивания образцов без добавления спирта наблюдалось отставание слоя от подложки. После термообработки по режиму 20 - 650 °С + 5 часов наблюдалось оплавление и сцепление покрытия с подложкой.

Таблица 1

Поведение покрытия на разных подложках после термообработки на воздухе по режиму 20 - 650 °С за 3 часа +5 часов выдержка

№ образца	Подложка	Покрытие	Примечание
1	Кремний неокисленный	Si-B-ZrB ₂ (70-20-10) Без добавления спирта	Оплавление и сцепление покрытия с подложкой
2	Кремний неокисленный	Si-B-ZrB ₂ (70-20-10) С добавлением спирта	Оплавление и сцепление покрытия с подложкой
3	Стеклоуглерод	Si-B-ZrB ₂ (70-20-10) С добавлением спирта	Сцепление покрытия с подложкой, оплавления не было

4	Графит	Si-B-ZrB ₂ (70-20-10) С добавлением спирта	Сцепление покрытия с подложкой, оплавления не было
5	Кремний окисленный	Si-B-ZrB ₂ (70-20-10) С добавлением спирта	Сцепление покрытия с подложкой, оплавления не было

С целью выявления влияния фуллеренов, состава подложки и толщины покрытия на фазовый состав и морфологию поверхностного слоя были получены одно-, двух- и трёхслойные покрытия на поверхности пластинок из графита и оксида алюминия.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что после термообработки на воздухе при температуре 1300 °С в течение 15 мин на поверхности покрытий, не содержащих фуллеренов, независимо от их толщины и состава подложки фиксируются кремний, диборид циркония, диоксид циркония и α-кristобалит. В покрытиях, содержащих фуллерены, в данных условиях α-кristобалит не фиксируется (таблица 1). Все покрытия имеют остеклованную поверхность чёрного цвета. В таблице 2 представлено влияние фуллеренов на фазовый состав поверхности.

Таблица 2

Фазовый состав поверхности покрытий

Без фуллеренов				С фуллеренами		
Подложка/ слои	Один слой	Два слоя	Три слоя	Од ин сло й	Два сло я	Тр и сло я
Графит	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ , α - кристоба лит, гало	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ , α - кристоба лит, гало	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ , α - кристоба лит, гало	Si, ZrB 2, ZrO 2, гал о	Si, ZrB 2, Zr O ₂ , гал о	Si, ZrB 2, Zr O ₂ , гал о
Без фуллеренов				С фуллеренами		
Оксид алюминия	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ , α - кристоба лит, гало	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ , α - кристоба лит, гало	Si, ZrB ₂ , ZrO ₂ , α - кристоба лит, гало	Si, ZrB 2, ZrO 2, гал о	Si, ZrB 2, Zr O ₂ , гал о	Si, ZrB 2, Zr O ₂ , гал о

Учитывая возможность самопроизвольного роста монокристаллов различной формы в плёнках, содержащих фуллерены [4], было проведено изучение морфологии поверхности исследуемых покрытий на пластинках из

кремния. Установлено формирование дендритных кристаллов, вероятно из диоксида циркония. Диагностика материалов проведена на атомно-силовом микроскопе NTEGRA (фирма НТ-МДТ).

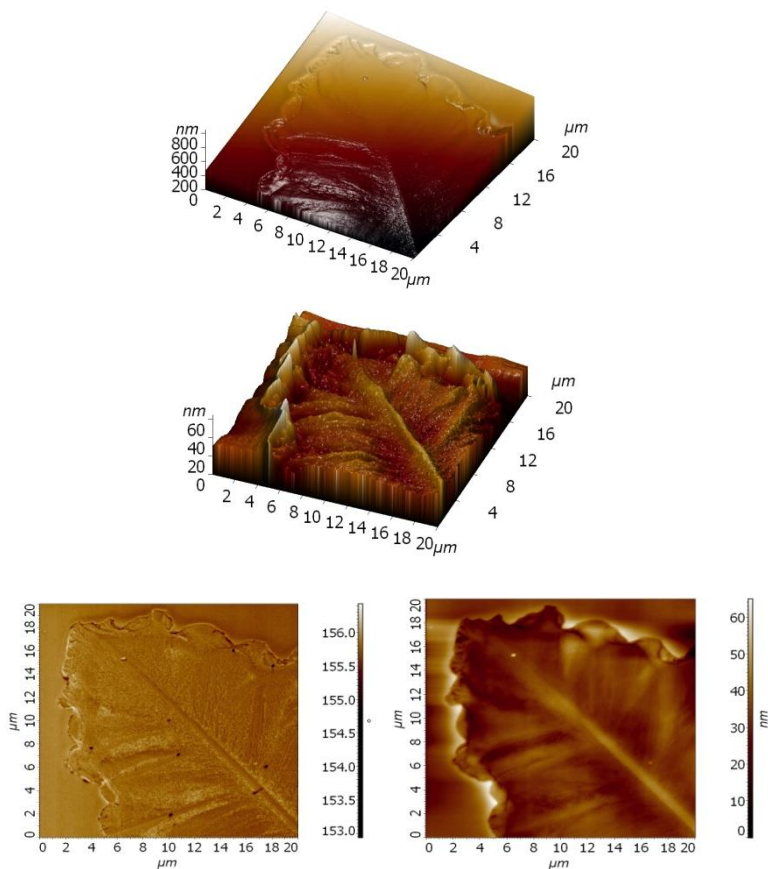


Рис. 1 АСМ - изображение образцов. Верхний ряд 3D изображение.

Нижний ряд: слева – в режиме фазового контраста, справа – 2D изображение.

Таким образом, влияние фуллеренов проявляется в изменении фазового состава поверхности – отсутствием α -кристобалита и формированием дендритных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Научной программы президиума РАН №15.1.

Литература:

1. Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Шилагарди. Г., Тувшинтур П., Хандмаа Ц. Некоторые применения фуллереносодержащих материалов // Наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск 2015.

2. Н.Н. Рожкова Нанюглерод шунгитов // Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 100с.

3. *Патент на изобретение № 2471751 «Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия». Приоритет изобретения 06 июля 2011 г. зарег. 10 января 2013 г. Авторы: Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Васильева И.А.*

4. Баран Л.В. Самопроизвольный рост монокристаллов различной формы в плёнках олово-фуллерит. // Кристаллография. 2006. т.51. № 4. С. 733-738.