

НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лькова



НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Минск
«Издательский центр БГУ»
2011

УДК 546.26-17+539.2-022.532+538.9(082)

ББК 24.74+22.36+22.37я43

H25

Редакционная коллегия:

акад. НАН Беларуси *П. А. Витязь* (отв. ред.);

акад. НАН Беларуси *В. А. Лабунюк*;

акад. НАН Беларуси *В. А. Орлович*;

д-р физ.-мат. наук *К. В. Добрего*;

канд. физ.-мат. наук *В. И. Жорник*;

канд. физ.-мат. наук *Э. М. Шилевский*

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. *В. М. Федосюк*;

д-р техн. наук, проф. *А. А. Хмыль*

Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. /
H25 редкол. : П. А. Витязь (отв. ред.) [и др.] — Минск : Изд. центр
БГУ, 2011. — 381 с.
ISBN 978-985-476-923-3.

В сборнике представлены наиболее значимые результаты исследований по синтезу и изучению свойств наноструктурных материалов, полученных учеными стран СНГ за последние три года.

Адресуется специалистам в области наноматериалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

УДК 546.26-17+539.2-022.532+538.9(082)

ББК 24.74+22.36+22.37я43

ISBN 978-985-476-923-3

© Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
НАН Беларуси, 2011

**ИОННЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ УЗКОЗОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^5 В КРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЕ
ДЛЯ СИСТЕМ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Ф.Ф. Комаров¹, Л.А. Власукова², О.В. Мильчанин¹,
М.В. Гребень², О.В. Бабаченок², А.В. Мудрый³**

¹Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь,
e-mail: KomarovF@bsu.by

²Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь

³ Научно-практический центр Национальной академии наук
Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

Наиболее многообещающим подходом к проблеме увеличения быстродействия будущих интегральных схем является оптическая передача данных внутри кремниевого кристалла. Однако кремний – полупроводник с непрямой электронной зоной и характеризуется низкой квантовой эффективностью межзонной излучательной рекомбинации. Для создания источников света можно «вживить» светодиоды, сделанные на основе узкозонных полупроводников A^3B^5 , в кристалл кремния. Но формирование таких гибридных систем в интегральных схемах технически трудноосуществимо и привело бы к значительному усложнению производства и увеличению себестоимости. Кардинальным решением стал бы светоизлучающий источник на основе самого кремния. Одним из путей создания такого источника может стать формирование массивов квантовых точек узкозонных полупроводников A^3B^5 в матрице кристаллического кремния методом ионной имплантации с последующим отжигом. Метод ионной имплантации обладает преимуществом полной совместимости с промышленной технологией микроэлектроники. Размерами и

структурным совершенством полученных нанокристаллов можно в определенной степени управлять за счет варьирования режимов имплантации и последующего отжига [1, 2]. Сначала ионной имплантацией создается сверхвысокая концентрация примеси в приповерхностной области матрицы. Последующий отжиг приводит к преципитации и формированию нанокластеров (квантовых точек), вкрапленных в матричный материал. Однако наряду с положительными последствиями отжига – формированием преципитатов и отжигом радиационных дефектов – существуют и отрицательные эффекты. При имплантации в монокристаллы – это «размытие» глубинных концентрационных профилей внедренных примесей и потеря части внедренных ионов за счет диффузии. В диффузионном перераспределении внедренных примесей в процессе отжига участвуют радиационные дефекты. Перестройка примесно-дефектной системы, происходящая под действием повышенных температур, существенно влияет на размеры и распределение образующихся нанопреципитатов и в целом на свойства монокристаллической матрицы с внедренными примесями. Целью настоящей работы является аналитическое обобщение результатов комплексных исследований структурных и оптических свойств систем «нанокристаллы InAs – кристаллический кремний» и «нанокристаллы GaSb – кристаллический кремний» и возможности управления процессами формирования нанокристаллов и структурных дефектов путем изменения режимов имплантации и отжига.

Для создания слоев с нанокристаллами образцы, вырезанные из подложек Si (100) n-типа, имплантировались сначала ионами пятой (As или Sb), а затем ионами третьей (In или Ga) группы Периодической системы элементов при комнатной или повышенной (500 °C) температуре. Энергии и дозы ионов изменялись соответственно в диапазонах (170 – 350) кэВ и $(2,8 - 5) \times 10^{16}$ см⁻². Затем проводился отжиг в

инертной среде в интервале температур (600 – 1100) °С в печи сопротивления или в установке быстрого термического отжига (БТО) «jetFirst». Часть образцов после внедрения «кластерообразующих» примесей дополнительно была имплантирована ионами H_2^+ с энергией 100 кэВ дозой, составляющей $1,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в пересчете на атомарный водород. Эта процедура проводилась для создания на глубине около 500 нм внутреннего геттера во время последующего отжига. Распределение внедренных примесей в образцах контролировалось методом резерфордского обратного рассеяния (ROR) ионов гелия с энергией $E = 1,3 \text{ МэВ}$. Спектры резерфордского обратного рассеяния в сочетании с каналированием использовались для оценки уровня радиационного повреждения имплантированных кремниевых слоев. Структурно-фазовые превращения исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ в геометрии «plan-view». Для исследований в данной геометрии образцы должны быть почти прозрачными для электронного пучка, то есть достаточно тонкими. При энергии пучка 200 кэВ допустимая толщина образцов кремния составляет 150 – 200 нм. Чтобы исследовать области кристалла на глубинах свыше 200 нм, перед препарированием проводилось прецизионное удаление тонких приповерхностных слоев образца. Оптические свойства имплантированных образцов исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры КР регистрировались на дисперсионном спектрометре RAMANOR U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении Nd-лазером с длиной волны 532 нм. Запись спектров КР проводилась при комнатной температуре в интервале волновых чисел от 90 до 600 см^{-1} . Для возбуждения ФЛ использовался аргоновый лазер ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$), спектры записывались в спектральном интервале (0,7 – 2) эВ при температуре жидкого гелия с использованием решеточного

монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м и охлаждаемого InGaAs детектора.

Метод Резерфордского обратного рассеяния во многих случаях позволяет получить распределение примеси по глубине кристалла. Однако для условий нашего эксперимента расчет концентраций As и In, а также Ga и Sb в кремнии по спектрам РОР осложняется перекрытием пиков от примесей III и V групп Периодической системы. Для решения этой проблемы была разработана оригинальная методика регистрации спектров при двух углах влета ионов гелия в образцы: 0° и 50°. Расчет распределения примесей по глубине проводился путем моделирования спектров до полного совпадения с экспериментально измеренными спектрами для каждого из двух углов влета ионов гелия. Полученные из обработки экспериментальных спектров РОР концентрационные профили примесей сравнивались с профилями, полученными при моделировании методом Монте-Карло с использованием программы TRIM [3].

На рис. 1 приведены моделированные и вычисленные из спектров РОР концентрационные профили примесей As и In, а также Ga и Sb в кремнии сразу после имплантации и после отжига. Как видно из рисунка, в случае имплантации при комнатной температуре экспериментальные профили распределения внедренных атомов хорошо совпадают с теоретически рассчитанными. «Горячие» условия имплантации приводят к заметному уширению профилей концентраций из-за неравновесной радиационно-ускоренной диффузии примеси. Последующая термообработка приводит к существенному перераспределению атомов примеси и снижению их концентрации. Из сравнения каналированного и случайного спектров РОР можно заключить, что существенное количество имплантированной примеси (до 50 %) после «горячей» имплантации и последующего отжига находится в узлах кремниевой решетки (на рисунке не показано).

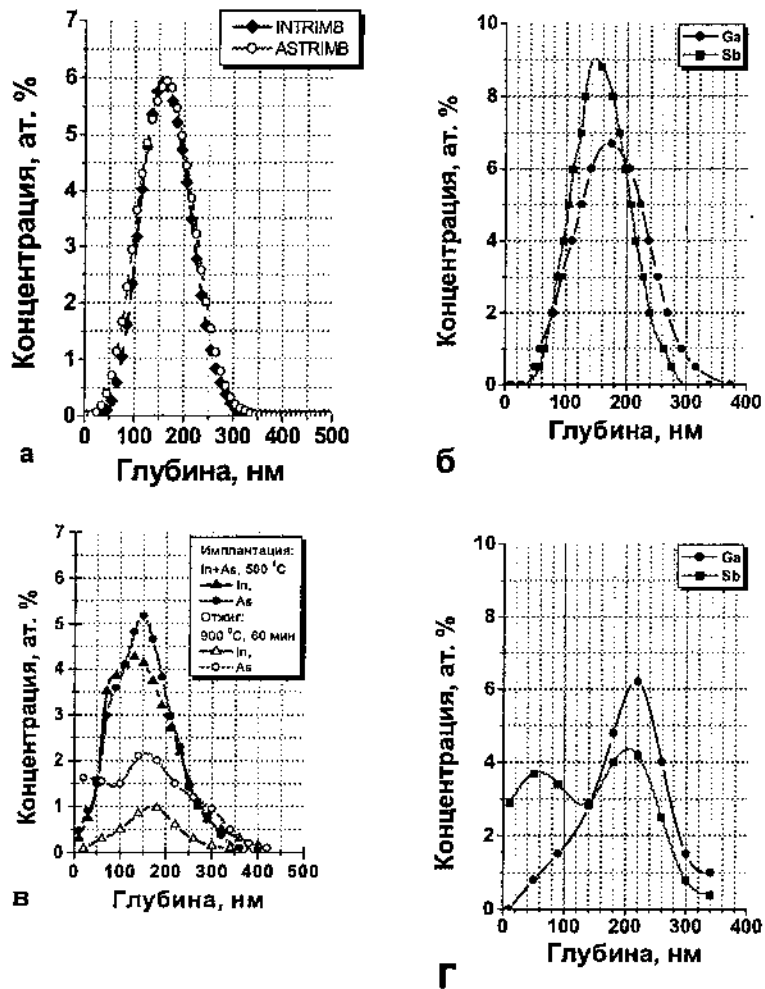


Рис. 1. Моделированные (SRIM 2010) (а, б) и рассчитанные из ROP спектров (в, г) профили распределения примесей в Si после «горячей» имплантации As (245 кэВ, $4,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (350 кэВ, $3,7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (в), Ga (250 кэВ, $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и Sb (350 кэВ, $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (г) и печного отжига при 900 °С в течение 60 минут (в) и 45 минут (г)

На рис. 2 показаны преципитаты InAs в кремнии.

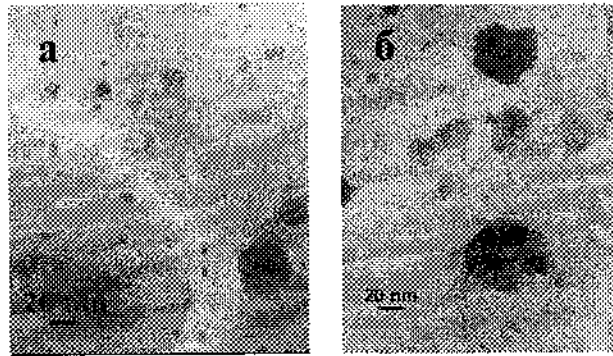


Рис. 2. Преципитаты в Si после «горячей» имплантации ионов As (245 кэВ, $4,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (350 кэВ, $3,7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отжига при 900 °С. Время отжига – 45 мин (а) и 60 мин (б)

Как видно, увеличение температуры термообработки приводит к существенному росту их средних размеров. Так, при отжиге в течение 45 мин размеры преципитатов варьировали от 2 до 50 нм, однако размер большинства включений не превышал 6 нм. Увеличение температуры отжига до 60 мин привело к появлению фасетированных преципитатов размерами до 70 нм и к увеличению количества крупных (свыше 20 нм) включений. Муаровый контраст на преципитатах, вызванный наложением двух кристаллических решеток с близкими параметрами, свидетельствует об их кристаллической природе. Для идентификации преципитатов в Si(As+In) были рассчитаны расстояния между полосами муара для кристаллитов In, As и InAs, формирование которых возможно в условиях нашего эксперимента. Была получена хорошая корреляция рассчитанного и экспериментально измеренного расстояния между полосами муара для InAs. Следовательно, наблюдаемые преципитаты являются включениями InAs в Si.

Введение геттера в кремний с примесями In и As позволяет создавать слой из мелких (менее 10 нм) преципитатов

даже при больших (60 мин) длительностях отжига. При имплантации в Si ионов (As+In) и последующей термообработке могут быть получены образцы с пространственно разделенными областями дефектов и преципитатов [1, 2]. Первый слой дефектов с микропорами и микродвойниками локализован в тонкой приповерхностной области. Во втором дефектном слое (400 – 450 нм) регистрируются дислокационные петли; размеры и плотность которых зависит от наличия геттерного слоя и условий постимплантационного отжига. Между слоями дефектов на глубине 80–350 нм находится бездефектная область кремния с преципитатами (рис. 2).

В случае имплантации (Ga + Sb) получить преципитаты в бездефектной кремниевой матрице не удалось (рис. 3).

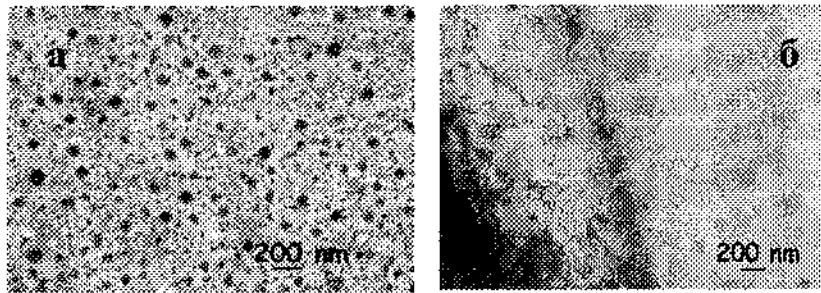


Рис. 3. «Plan-view» микрофотографии на двух глубинах в Si после «горячей» имплантации Ga (250 кэВ, 5×10^{16} см⁻²) и Sb (350 кэВ, 5×10^{16} см⁻²) и отжига (900 °С, 45 мин). Образец без удаления поверхностного слоя (а) и после удаления слоя толщиной 190 нм (б)

Как видно из этого рисунка, даже в условиях «горячей» имплантации внедрение высоких доз Ga и Sb вносит существенные повреждения в кристаллическую решетку кремния. Отжиг не приводит к приемлемому восстановлению кристаллической структуры. В приповерхностной области отожженных образцов формируется сильно поврежденный слой

с микродвойниками и преципитатами, различить которые не представляется возможным из-за сравнимых размеров и плотности. Наличие большого количества микродвойников может быть связано с зафиксированным методом POP (рис. 1, г) накоплением сурьмы в приповерхностной области в результате отжига. По данным POP, для образцов Si (Sb+Ga) максимальное количество внедренных примесей находится на глубине около 200 нм. Чтобы исследовать структуру имплантированного слоя на этой глубине, с поверхности части образцов было удалено 190 нм материала. Но и для утоненных образцов на глубинах 190 – 290 нм не зафиксировано бездефектных областей с преципитатами. Все же на глубинах 190 – 290 нм уровень повреждений заметно ниже и можно различить преципитаты с размерами от 5 до 30 нм и дислокации.

Преципитаты GaSb были идентифицированы из данных комбинационного рассеяния. На рис. 4 представлены спектры КР образцов имплантированных Sb и Ga.

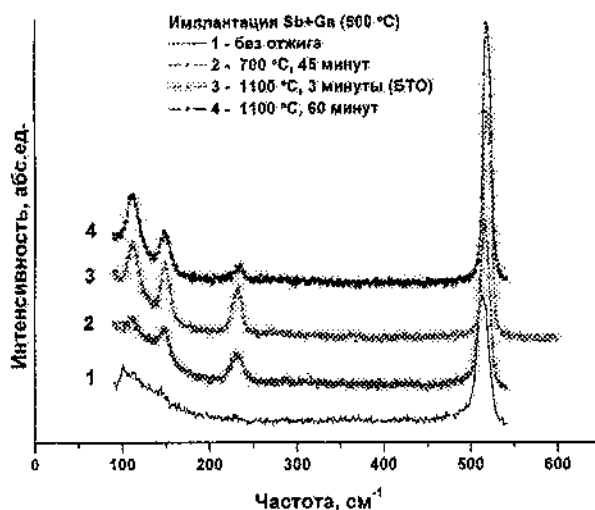


Рис. 4. Спектры КР образцов Si (Sb+Ga) после отжига в разных режимах

В спектре образца сразу после имплантации (кривая 1) наблюдается пик при 512 см^{-1} , соответствующий рассеянию на оптическом фононе центра зоны Бриллюэна кристаллического кремния, но смещенный на 9 см^{-1} в сторону меньших энергий. Для неповрежденного монокристаллического кремния этот пик находится на частоте 521 см^{-1} [4]. Его присутствие в спектре подтверждает кристаллическое состояние кремниевой матрицы после высокодозной «горячей» имплантации тяжелых ионов (Sb и Ga). Сдвиг положения пика кремния в область низких частот свидетельствует о значительных механических напряжениях в имплантированном слое. Напряжения могут быть вызваны накоплением тяжелых примесей (в основном сурьмы) в приповерхностном слое. Отжиг приводит к смещению пика кремния в сторону больших энергий (до 518 см^{-1} после отжига при 1100 °C) и возрастанию его интенсивности. Опробованные режимы отжига все же не приводят к полному снятию механических напряжений в имплантированном слое. Вместе с тем в спектре КР образца, прошедшего отжиг (900 °C , 45 мин) с последующим удалением приповерхностного слоя толщиной 190 нм , пик кремния находится на частоте 521 см^{-1} . Значит, можно предположить, что область напряжений локализована в слое толщиной менее 190 нм . Отжиг приводит к появлению в спектрах КР дополнительных полос в области частот от 110 до 235 см^{-1} . Пик в области частот ($230\text{--}233$) см^{-1} соответствует рассеянию на LO-фононе в кристаллическом антимониде галлия [4]. В спектрах отожженных образцов регистрируются также пики при 112 и 149 см^{-1} , которые мы приписываем рассеянию на TO- и LO-фононах кристаллической сурьмы [5]. Из этого следует, что отжиг образцов, имплантированных при повышенной температуре высокими дозами сурьмы и галлия, приводит к формированию в кремниевой матрице не только соединения GaSb, но и кристаллической Sb. Сходная ситуация наблюдалась авторами [6] для кремния, имплантированного при 500 °C высокими дозами As и In. Для всех отожженных

образцов методом РГ-дифракции регистрировалась не только фаза InAs, но и кристаллический индий. Формирование фазы In авторы [6] объясняли его низкой растворимостью в кремнии. Для сравнения: растворимость In и As в кремнии составляет 4×10^{17} и $1,5 \times 10^{21}$ ат·см⁻³, соответственно [5]. В нашем случае формирование кристаллической сурьмы, по-видимому, также связано с преципитацией пересыщенного твердого раствора, равновесная растворимость Sb в кремниевой матрице составляет 8×10^{19} ат·см⁻³ [5], в то время как при использованной высокой дозе имплантации концентрация ионов Sb в кремниевой матрице достигала значений $\approx 5 \times 10^{21}$ ат·см⁻³.

На рис. 5 показаны снятые при 4,2 К спектры ФЛ образцов Si после имплантации (As+In) и отжига. Из рисунка видно, что в спектрах ФЛ образцов, имплантированных при 25 °С, регистрируется широкая полоса в области 0,75 – 1,1 эВ с максимумом 0,93 эВ.

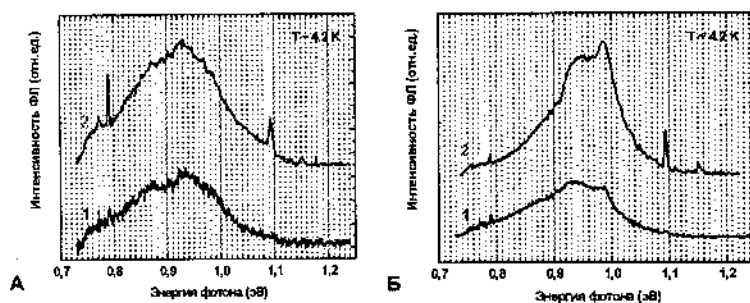
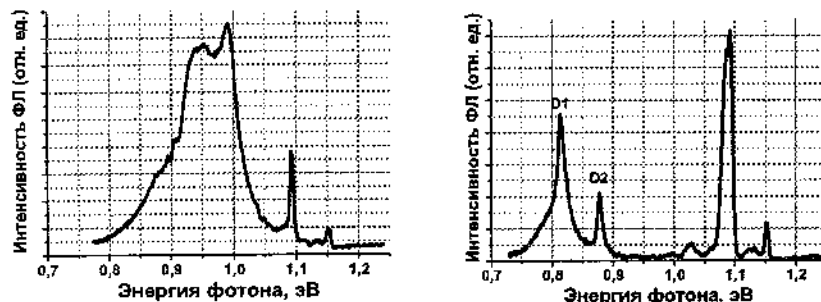


Рис. 5. Спектры ФЛ кремния после внедрения As (245 кэВ, $4,1 \times 10^{16}$ см⁻²) и In (350 кэВ, $3,7 \times 10^{16}$ см⁻²) при 25 °С (А) и 500 °С (Б) (кривая 1) и отжига (900 °С, 60 мин). А – образец без геттера (кривая 1) и с геттером (кривая 2); кривая 2 на рисунке Б соответствует образцу после «горячей» имплантации As (245 кэВ, 5×10^{16} см⁻²) и In (350 кэВ, $4,5 \times 10^{16}$ см⁻²) и отжига (900 °С, 45 мин)

Интенсивность этой полосы почти в 5 раз выше для образцов с геттерным слоем по сравнению с образцом без геттера (кривые 2 и 1 на рис. 4А соответственно). Эмиссия в этой области ранее наблюдалась в спектрах ФЛ для системы нанокристаллитов InAs, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) на подложке Si [7], и связывалась с формированием квантовых точек InAs в кремнии. Для образцов, имплантированных при 500 °С, в спектрах ФЛ также доминирует полоса в области 0,75–1,1 эВ (кривая 1 на рис. 4Б), интенсивность которой в 4 раза выше, чем для образцов, имплантированных при комнатной температуре (рис. 4А, кривая 1). Для сравнения на рис. 4Б приведен спектр образца, для которого дозы As и In были в 1,5 раза выше, а время отжига при 900 °С меньше (кривая 2) в сравнении с условиями настоящего эксперимента [1]. Сравнивая спектры на рис. 4 Б, можно предположить, что широкая полоса в области 0,75–1,1 эВ является суперпозицией по крайней мере двух полос ФЛ с максимумами при ~ 0,93 эВ и ~ 0,99 эВ [5]. Такой вид спектра наблюдается как для образцов после «горячей» имплантации и длительного отжига при 900 °С, так и для образцов после «горячей» имплантации и БТО при 1050 °С.

По данным ПЭМ, внедрение высоких доз тяжелых примесей приводит к повреждениям кристаллической решетки Si, которые при отжиге трансформируются в слои микродвойников и дислокаций, залегающие на разных глубинах в кристалле в зависимости от энергии внедренных ионов и режимов термообработки. Связанные с этими дефектами глубокие уровни в запрещенной зоне кремния наряду с нанокристаллами InAs вносят свой вклад в спектр люминесценции. Так, максимумы при ~ 0,93 эВ и ~ 0,99 эВ в спектрах люминесценции образцов Si(As+In) близки к положению линий D3 (0,935 эВ) и D4 (0,997 эВ), связанных с дислокациями. Для образца после «горячей» имплантации и БТО при 950 °С в спектре наряду с линиями краевой

люминесценции кремния при $\sim 1,1$ эВ и $1,15$ эВ наблюдаются интенсивные узкие полосы при $0,807$ эВ и $0,873$ эВ (рис. 6). Эмиссия при $0,807$ эВ и $0,873$ эВ соответствует положению так называемых линий D1 и D2 и также может быть приписана наличию дислокаций в имплантированных образцах.



А

Б

Рис. 6. Низкотемпературные спектры ФЛ образцов Si после «горячей» имплантации As (170 кэВ, $3,2 \times 10^{16}$ см $^{-2}$) и In (250 кэВ, $2,8 \times 10^{16}$ см $^{-2}$) и БТО в течение 3 мин при 1050 °С (А) и 950 °С (Б)

Спектры ФЛ образцов, имплантированных при 500 °С ионами Ga и Sb и прошедших печной отжиг или БТО при 900 °С, практически не различаются и характеризуются наличием узкой линии краевой люминесценции кремния при $1,1$ эВ и широкой полосы в области $0,75$ – $1,05$ эВ (рис. 7), которая является суперпозицией по крайней мере трех полос с максимумами при $0,78$ эВ, $0,875$ эВ и $0,93$ эВ. Ширина запрещенной зоны GaSb составляет $0,754$ эВ. Полосу с максимумом при $0,78$ эВ можно приписать вкладу преципитатов GaSb в эмиссию обсуждаемых образцов. Пик люминесценции при $0,775$ эВ наблюдался в низкотемпературном спектре ФЛ объемных образцов GaSb [9]. Максимумы при $0,875$ эВ и $0,93$ эВ близки к положению линий D2 и D3, связанных с дислокациями. Повышение температуры и длительности отжига

вызывает перестройку спектра с исчезновением полосы при 0,75–1,05 эВ и появлением пика при 1,03 эВ (кривые 3 и 4 на рис. 7).

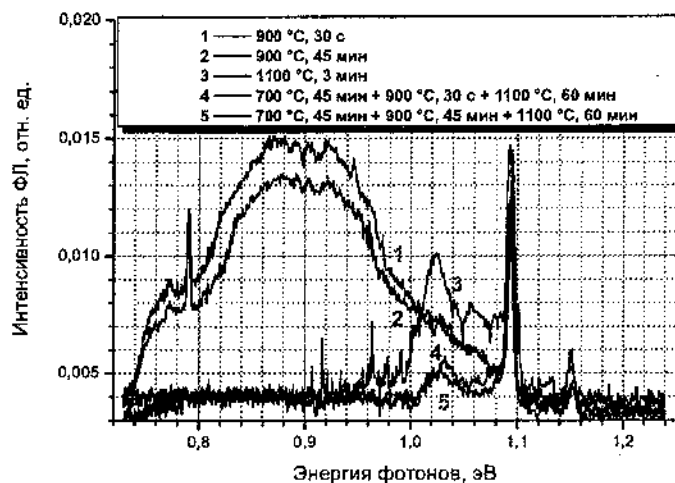


Рис. 7. Снятые при 4,2 К спектры ФЛ образцов Si, имплантированных ионами Sb и Ga при 500 °С и отожженных в различных режимах

Таким образом, оказывается, что в формирование спектра ФЛ образцов кремния с кластерами InAs и GaSb значительный вклад вносят энергетические уровни в запрещенной зоне кремния, связанные с дислокациями. Дислокации различных типов формируются в кремниевой матрице в результате трансформации радиационных дефектов и релаксации механических напряжений, возникающих при внедрении высоких концентраций тяжелых примесей. На этом фоне вклад в эмиссию в данной области спектра, связанный с самими нанокристаллами InAs и GaSb, сложно выделить, и, возможно, он не является основным.

В заключение следует отметить следующее. Изучено влияние температуры имплантации, доз имплантируемых примесей (As + In) и (Ga + Sb), а также длительности постимплантационного отжига на процессы ионно-лучевого синтеза нанокристаллитов InAs и GaSb в кремнии.

Показано, что высокодозная ионная имплантация с последующим отжигом позволяет формировать в матрице кристаллического кремния наноразмерные кристаллиты, идентифицированные методами ПЭМ и КР как преципитаты InAs (в случае имплантации As + In) и GaSb (в случае имплантации Sb + Ga).

Установлено, что уменьшение дозы ионов и увеличение длительности термообработки в случае «горячей» имплантации позволяют уменьшить уровень дефектности имплантированного слоя. Но увеличение времени отжига приводит и к увеличению размеров формируемых нанокристаллитов (до 90 нм).

Для всех образцов в спектрах ФЛ регистрируется широкая полоса в спектральной области 0,75–1,1 эВ. Использование дополнительной имплантации ионов водорода для формирования в процессе постимплантационного отжига геттерирующего слоя позволило существенно увеличить интенсивность этой полосы.

Показано, что наряду с преципитатами InAs и GaSb существенный вклад в эмиссию в области спектра 0,75–1,1 эВ вносят энергетические уровни в запрещенной зоне кремния, связанные с дислокациями. Дефекты дислокационного типа образуются в кремниевой матрице, имплантированной примесями (As + In) и (Sb + Ga), при трансформации радиационных дефектов и релаксации механических напряжений в кремниевой матрице.

Литература

1. Komarov, F. Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation / F. Komarov [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. – 2008. – Vol. B.266. – P. 3557–3564.
2. Комаров, Ф.Ф. Ионно-лучевой синтез нанокристаллов InAs в кристаллическом кремнии / Ф.Ф. Комаров [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физическая. – 2010. – Т. 74. – С. 323–326.
3. Ziegler, J.F. The Stopping and Range of Ions in Solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, C.U. Littmark. – New York: Pergamon Press, 1985.
4. Landölt, M. Numerical data and functional relationships in science and technology / M. Landölt, J. Börnstein. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1982.
5. Properties of crystalline silicon / ed. by Robert Hull:INSPEC; The Institution of Electric Engineers. – London, 1999. – 1016 p.
6. Tchegotareva, A. [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. – 2001. – Vol. B.175 – 177. – P. 187.
7. Heitz, R. Optical properties of InAs quantum dots in a Si matrix / R. Heitz [et al.] // Physica E. – 2000. – Vol. 7. – P. 317–321.
8. Trupke, T. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 2996.
9. Shields, P.A. Mid-infrared luminescence from coupled quantum dots and wells / P.A. Shields, L.J. Li, R.J. Nicholas // Physica. – 2004. – Vol. E 21. – P. 341–344.

**ЭЛЕМЕНТЫ СЕНСОРНЫХ МИКРОСИСТЕМ НА
ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Ю.М. Плескачевский¹, В.В. Хатько¹, Г.Г. Горох²,
И.А. Таратын^{1,3}**

¹Белорусский национальный технический университет, Минск,
Республика Беларусь, viacheslav.khatko@gmail.com

²Белорусский государственный университет радиоэлектроники
и информатики, Минск, Республика Беларусь, gorokh@bsuir.by

³Минский научно-исследовательский институт
радиоматериалов, Минск, Республика Беларусь

Потребность во всевозможных сенсорах и системах мониторинга различных газовых сред постоянно возрастает. Это связано с безопасностью условий труда на предприятиях, необходимостью строгого контроля технологических процессов, загрязнением окружающей среды, обнаружением и предотвращением потенциальных террористических актов. Все более возрастают требования к характеристикам датчиков, к их чувствительности и селективности при анализе состава газовых сред. Особое внимание уделяется разработке газовых сенсоров, способных регистрировать очень низкие концентрации различных загрязнений в окружающей среде. Наиболее распространенным сенсором является адсорбционный датчик резистивного типа, активные слои в котором выполнены на основе тонких и толстых слоев металлооксидов, таких как SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃ и других. Одним из путей повышения чувствительности и селективности химических (газовых) сенсоров является увеличение эффективной поверхности активного слоя, для чего применяют нанопорошки, специальные методы структурирования поверхности активного слоя, в том числе используя пористые материалы в качестве основы для нанесения активных слоев. Применение нанопористых структур

позволяет получить сенсоры с развитой поверхностью, имеющие большую эффективную площадь, занимаемую активными чувствительными материалами, и, следовательно, повышенную чувствительность сенсоров.

Наиболее перспективным для структурирования газо-чувствительных пленок является анодный оксид алюминия (АОА), представляющий собой упорядоченное скопление гексагональных ячеек с цилиндрическими порами в центре их, геометрические параметры которых можно управляемо варьировать путем подбора условий их формирования. Структура оксида имеет в своей основе «скелет» (рис. 1), который улучшает целый ряд механических свойств: упругость, микротвердость, износостойкость и др. Это делает возможным применять нанопористый АОА в двух вариантах: в виде тонких низкопрофильных пленок и толстых пористых подложек. В виде тонких пленок он используется как диэлектрическая маска на кремниевой пластине для последующего нанесения на нее тонкопленочных газо-чувствительных материалов [1, 2]. Другой вариант – применение АОА в виде пористых мембран или подложек толщиной от 50 до 100 мкм, на поверхности которых формируют активные слои методом распыления, пропитки или газозафазного осаждения [3].

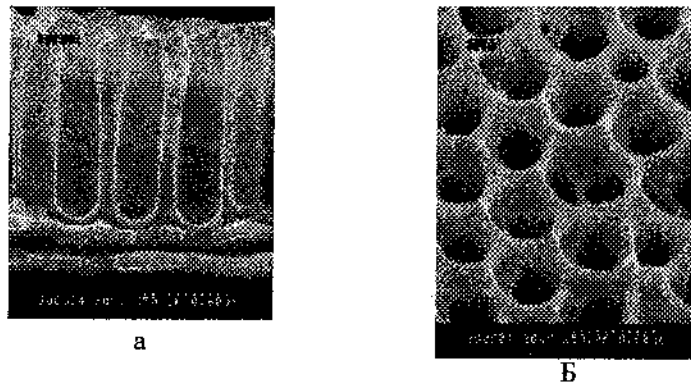
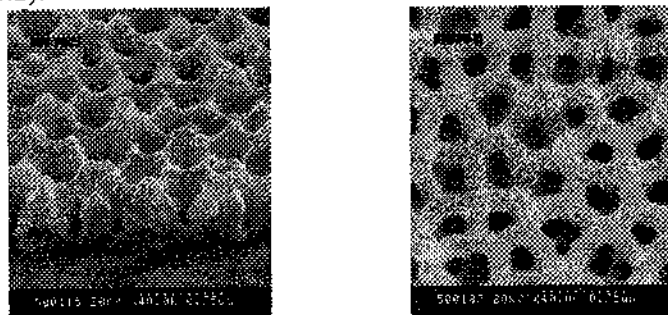


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поперечного сечения (а) и поверхности (б) слоя нанопористого АОА

Чтобы эффективно развивать такой подход, необходимо совместить технологию электрохимического анодирования алюминия и методы нанесения металлооксидных полупроводниковых пленок как активного материала в высокочувствительных газовых сенсорах на поверхность АОА (рис.2).



а

б

Рис. 2.Электронно-микроскопические снимки поперечного сечения (а) и поверхности (б) слоя нанопористого АОА с осажденными газочувствительными пленками WO_3

При совмещении методов анодирования двухслойных композиций Al и Ta, Nb, Zr, St, Ti, W и других и нанесения тонкопленочных полупроводников открываются возможности формирования сложных наноконпозиционных газочувствительных пленок, а вариации этих методов весьма перспективны для повышения селективности и чувствительности химических сенсоров. В процессе анодирования таких тонкопленочных композиций при достижении фронта анодирования нижележащего слоя тугоплавкого металла под порами АОА начинается окисление этого слоя. В результате чего формируются локальные области оксида вентильного металла субмикронных и нанометровых размеров, разделенные промежутками неокисленного металла[4], и в зависимости от толщины этого слоя и от величины напряжения под матрицей АОА образуется два типа

Это общие подходы и способы реализации наноструктурированных металлооксидных полупроводниковых пленок с использованием модифицированных матриц АОА, на основе которых разными физико-химическими методами с помощью специальных приемов их обработки могут быть созданы уже конкретные тонкопленочные низкоразмерные системы для микромощных химических сенсоров и микросистем. Некоторые из них в качестве примеров представлены на рис. 4. Нами разработаны и изготовлены тестовые тонкопленочные сенсоры с активными наноструктурированными металлооксидными слоями на низкопрофильных матрицах АОА (рис. 4,а) и слоями на основе массивов вертикальных столбиков (рис. 4,б).

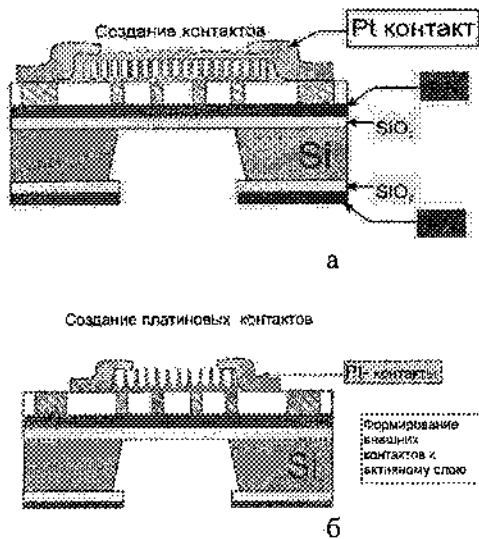


Рис. 4. Тестовые конструкции микросенсоров с активными наноструктурированными металлооксидными слоями на низкопрофильных матрицах АОА (а) и из столбиковых слоев (б)

Исследование отклика тонкопленочных химических сенсоров, изготовленных с применением двух вышеназванных

технологических подходов формирования газочувствительных слоев на основе WO_3 [1 – 5], показало существенный рост чувствительности по сравнению с прототипами сенсоров, изготовленных стандартным способом с неструктурированными активными пленками.

Химический отклик от каждого типа наноструктурированных металлооксидных пленок значительно выше, чем от аналогичных неструктурированных пленок. Например, химические отклики наноструктурированных пленок WO_3 на низкопрофильных матрицах АОА при различных температурах, несмотря на более высокие абсолютные величины сопротивлений, показывают значительно большую чувствительность на разные концентрации двуокиси азота (на несколько порядков) по сравнению с неструктурированными пленками (рис.5), при этом максимальная чувствительность была зарегистрирована при температуре $300^\circ C$.

Наиболее технологичны и совместимы с микроэлектронной технологией столбиковые металлооксидные

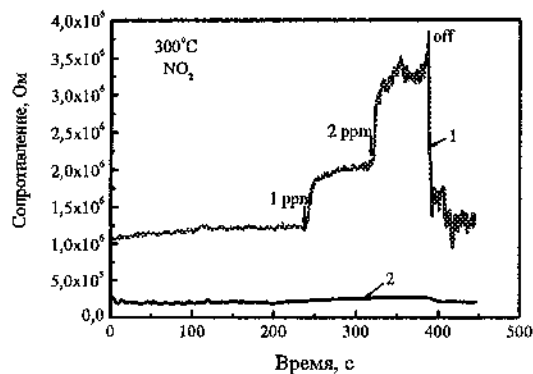


Рис. 5. - Сенсорный отклик к NO_2 наноструктурированных пленок WO_3 , осажденных на матрицу пористого АОА (1), и неструктурированных пленок WO_3 , осажденных на гладкую кремниевую подложку (2)

пленки WO_3 и пленки WO_3 на низкопрофильных матрицах АОА, формируемые на двухслойных диэлектрических мембранах на кремниевых пластинах, изготовленных по МЭМС технологии.

С использованием техники микроэлектроники и электрохимической обработки металлических пленок предполагается разработка и изготовление быстродействующих химических сенсоров с низким потреблением и низкой перекрестной чувствительностью к ряду газов. Разработанные структуры могут найти применение во всевозможных сенсорах и системах мониторинга различных газовых сред, обеспечивающих безопасность условий труда на предприятиях, строгий контроль технологических процессов и загрязнений окружающей среды, обнаружение и предотвращение потенциальных террористических актов и т. д.

Литература

1. Khatko, V. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template / V. Khatko [et al.] // *Sensor & Actuators; B. Chemical.* – 2006 – Vol. 118. – P.255 – 262.
2. Khatko, V. Evolution of surface morphology, crystallite size, ad texture of WO_3 layers sputtered onto Si-supported nanoporous alumina templates / V. Khatko [et al.] // *J. of the Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155, N 7. – K 116 – K 123.
3. Blackman, C.S. Templated growth of tungsten oxide micro/nanostructures using aerosol assisted chemical vapour deposition / C.S. Blackman [et al.] // *Materials Letters.* – 2008. – Vol. 62, N 30. – P. 4582 – 4584.
4. Mozalev, A. Nanostructured columnlike tungsten oxide film by anodizing Al/W/Ti layers on Si / A. Mozalev [et al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. – 20. – P. 6482 – 6493.
5. Mozalev, A. The Growth and Electrical Transport Properties of Self-Organized Metal/Oxide Nanostructures Formed by Anodizing Ta-Al Thin-Film Bilayers / A. Mozalev [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2005. – N 40. – P. 6399 – 6407.

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВС-ПЛЕНОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

**В.Е. Агабеков¹, И.В. Вошула², О.А. Дайнеко¹,
В.А. Длугунович², Н.А. Иванова¹, О.В. Царюк²**

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь nadezh_iva@mail.ru

²Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь v.dlugunovich@dragon.bas-net.by

В последние годы сохраняется интерес к разработкам полимерных композитов с углеродными нанотрубками (УНТ), специфическая геометрия молекул которых проявляется в анизотропии их электрических, тепловых, механических и оптических свойств [1, 2], а также в анизотропии свойств модифицированных ими полимерных материалов. Например, известно [3, 4], что поливинилспиртовая (ПВС) пленка, содержащая изолированные, выровненные и укороченные до 200 нм УНТ, является неплохим оптическим поляризатором, который имеет поляризующую способность до 90 – 95 % в спектральной области от 350 до 800 нм.

Обычно оптические свойства материала выявляются по изменению характеристик рассеянного им тестированного излучения. В данной работе исследовано изменение поляризационных характеристик излучения, рассеянного пленками ПВС, модифицированными УНТ и поверхностно-активным веществом – четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС), при освещении образцов линейно поляризованным излучением He-Ne лазера ($\lambda = 0,63$ мкм).

Были использованы УНТ, полученные в ИТМО НАН Беларуси. Их макромолекулы, состоящие из цилиндрических

трубок листового графита, имели диаметр 30-50 нм и длину до нескольких микрон (рис. 1).



Рис. 1. Просвечивающая электронная микрофотография УНТ

Формовочную композицию из ПВС для отлива пленок изготавливали следующим образом. В водный раствор ПАВ (четвертичные аммониевые соединения – ЧАС) вводили навеску нанотрубок и диспергировали в УЗ ванне в течение 1 часа при температуре 60 °С. Затем полученную суспензию смешивали с 20 мас. % раствором ПВС в соотношении 1:1 и перемешивали в течение 1 часа при 90 °С. Жидкие пленки отливали на зеркальные стекла с помощью фильеры мажущего типа, высушивали в термошкафу при температуре (35±5) °С до остаточной влажности 7 – 10 мас. %, а затем ориентировали четырехкратным растяжением в растворе борной кислоты. Массовая доля УНТ в ориентированных пленках варьировалась от 0,2 мас. % до 2,0 мас. %, а ЧАС от 1,0 мас. % до 10,0 мас. %.

Вид поверхности пленок, полученный с помощью атомно-силового микроскопа, свидетельствует о дроблении УНТ под действием ультразвука и разделении их в водном растворе ПАВ (рис. 2).

Поляризационные характеристики излучения, рассеянного пленками при пропускании и отражении, а также двунаправленные коэффициенты отражения, пропускания и поляризующую способность пленок измеряли с помощью гониофотометрического стокс-поляриметра [5]. Зондирующее излучение He-Ne лазера, линейно поляризованное в плоскости

падения либо в ортогональной ей плоскости, направляли на пленку по нормали к ее поверхности или под углом -5° . Отраженное и прошедшее через пленку излучение регистрировали в диапазоне углов наблюдения (β) от 5° до 80° и от 100° до 175° соответственно. Плоскость наблюдения располагалась горизонтально и совпадала с плоскостью падения. Исследуемые образцы устанавливались так, что направление их растяжения было ортогонально плоскости падения.

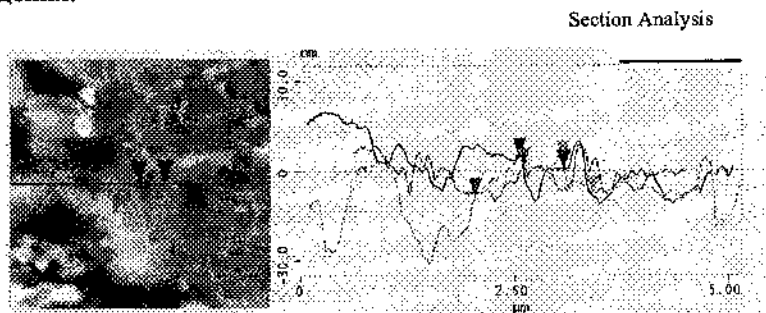


Рис. 2. Вид и профиль поверхности ПВХ-пленки, модифицированной УНТ и ЧАС

На основании измерения интенсивности отраженного (I_r), прошедшего (I_t) и падающего (I_0) излучения определяли двунаправленные коэффициенты отражения ($R = I_r/I_0$) и пропускания ($T = I_t/I_0$) исследуемых образцов. Поляризующая способность пленок при отражении (q_r) и пропускании (q_t) определялась из выражений $q_r = (R_{\parallel} - R_{\perp})/(R_{\parallel} + R_{\perp})$ и $q_t = (T_{\parallel} - T_{\perp})/(T_{\parallel} + T_{\perp})$, где R_{\parallel} , T_{\parallel} и R_{\perp} , T_{\perp} — значения двунаправленных коэффициентов отражения и пропускания пленки при освещении ее излучением, поляризованным в плоскости падения или в ортогональной ей плоскости. Измерения нормированных параметров Стокса (I , p_1 , p_2 , p_3) рассеянного излучения позволили определить его эллиптичность (e), степень (P) и азимут (φ) поляризации [6]:

$$e = \frac{\sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2} - \sqrt{p_1^2 + p_2^2}}{p_3}; \quad P = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2};$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{p_2}{p_1}. \quad (1)$$

Установлено, что при освещении ПВС-пленки, модифицированной 1,0 мас. % УНТ и 5,0 мас. % ЧАС, линейно поляризованным излучением, интенсивность отраженного и прошедшего излучения меньше, если вектор напряженности электрического поля зондирующего излучения совпадает с направлением растяжения пленки (рис. 3, а). Это свидетельствует о наличии в пленке амплитудной анизотропии. В то же время излучение, поляризованное в плоскости, ортогональной направлению растяжения пленки, слабо деполаризуется при отражении и практически не деполаризуется при прохождении образца (рис. 3, б).

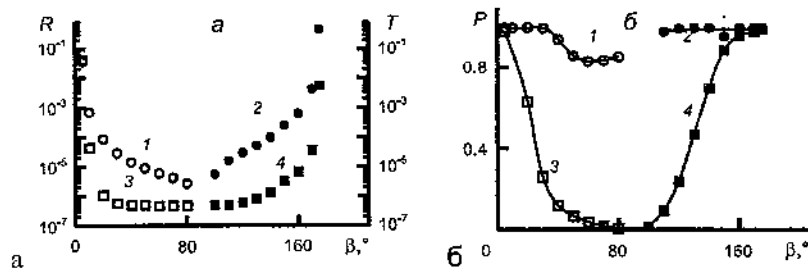


Рис. 3. Зависимость от угла наблюдения двунаправленных коэффициентов отражения (1, 3) и пропускания (2, 4) пленки ПВС, модифицированной 1,0 мас. % УНТ и 5,0 мас. % ЧАС, при освещении ее излучением, поляризованным в плоскости падения (1, 2) или в ортогональной ей плоскости (3, 4)

С увеличением угла наблюдения от 20° до 80° поляризующая способность пленки при отражении уменьшается

от 0,96 – 0,98 до 0,7, оставаясь неизменной на уровне 0,96 – 0,98 при пропускании от 100° до 180° (рис. 4).

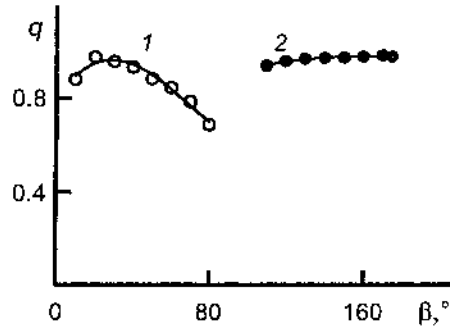


Рис. 4. Зависимость от угла наблюдения поляризующей способности ПВХ пленки, модифицированной 1,0 мас. % УНТ и 5,0 мас. % ЧАС, в отраженном (1) и проходящем (2) излучении

Изменение содержания компонентов, модифицирующих ПВХ (2,0 мас. % УНТ и 2,5 мас. % ЧАС), приводит к тому, что пленка становится амплитудно изотропной (рис. 5, а). При этом как отраженное, так и прошедшее излучения деполаризуются незначительно (рис. 5, б).

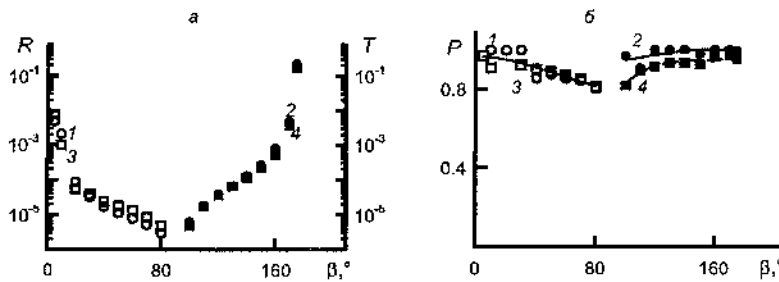


Рис. 5. Зависимость от угла наблюдения двунаправленных коэффициентов отражения (1, 3) и пропускания (2, 4) пленки ПВХ, модифицированной 2,0 мас. % УНТ и 2,5 мас. % ЧАС, при освещении ее излучением, поляризованным в плоскости падения (1, 2) или в ортогональной ей плоскости (3, 4)

Выявленные закономерности изменения рассеивающих и поляризующих свойств пленок из поливинилового спирта, модифицированных углеродными нанотрубками и ПАВ, могут быть использованы при разработке оптических поляризаторов или антибликовых покрытий с расширенным углом обзора для жидкокристаллических устройств отображения информации.

Литература

1. Ivanov, I. Fast and highly anisotropic thermal transport through vertically aligned carbon nanotube arrays / I. Ivanov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 223110.
2. Fanchini, G. Optical anisotropy in single-walled carbon nanotube thin films: implications for transparent and conducting electrodes in organic photovoltaics / G. Fanchini [et al.] // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8, № 8. – P. 2176 – 2179.
3. Shoji, S. Optical polarizer made of mechanically aligned carbon nanotubes / S. Shoji [et al.] // *Proc. SPIE.* – 2007. – Vol. 6645. – P. 664516.
4. Shoji, S. Optical polarizer made of uniaxially aligned short single-wall carbon nanotubes embeded in a polymer film / S. Shoji [et al.] // *Phys. Rev.* – 2008. – Vol. B 77. – P. 153407.
5. Длугунович, В. А. Лазерный гониофотометрический стоке-поляриметр / В. А. Длугунович, В. Н. Снопко, О. В. Царюк // *ЖПС.* – 1999. – Т. 66, № 6. – С. 869 – 874.
6. Снопко, В. Н. Поляризационные характеристики оптического излучения и методы их измерения / В. Н. Снопко. – Минск: Наука и техника, 1992.

**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ
ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУР**

Б.П. Тарасов¹, С.Д. Куш¹, Н.С. Куюнко¹, Л.М. Кустов²

¹Институт проблем химической физики РАН,

г. Черноголовка, Московская обл., РФ,

e-mail tarasov@icp.ac.ru

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

г. Москва, РФ

Разработка материалов для компактного и безопасного хранения водорода приобретает в последнее время особое значение. Одним из перспективных способов является аккумулярование водорода в химически связанном состоянии в виде обратимо гидрирующихся интерметаллических и органических соединений или в адсорбированном состоянии с использованием высокопористых сорбентов (табл. 1).

В ИПХФ РАН разработаны новые составы обратимо гидрирующихся интерметаллических соединений и на их основе созданы аккумуляторы водорода многократного действия [1–3]. Несмотря на существенные преимущества металлгидридных аккумуляторов водорода – высокое объемное содержание, приемлемый интервал рабочих давлений и температур, стабильность давления гидрирования и дегидрирования, регулируемость давления и скорости выделения водорода, компактность и безопасность в работе, – имеются и существенные недостатки: высокая чувствительность к примесям, продолжительность «зарядки» и «разрядки» аккумуляторов, проблемы тепло- и массообмена, высокая теплота образования, необходимость быстрого нагрева и охлаждения.

Методы хранения водорода

ФИЗИЧЕСКИЕ	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ	ХИМИЧЕСКИЕ
Молекулярный H_2 : отсутствие взаимодействия с материалом хранения	Связанная молекула H_2 : слабое взаимодействие с материалом хранения	Атомарный H: сильное взаимодействие с материалом хранения
Сжатие: – газовые баллоны; – подземные системы хранения; – микросферы и микропоры. Сжижение: – криогенные танки	Адсорбция: – цеолиты; – металл-органические каркасные структуры; – активированный уголь; – углеродные нанотрубки и нановолокна	Химическая реакция: – гидриды металлов; – гидриды интерметаллических соединений и сплавов; – гидрофуллерены; – углеводороды; – аммиак и метанол; – $H_2O + Al, Mg, NaSi$; – $H_2O + MgH_2, NaBH_4$

Исследования водородсорбционных свойств углеродных нановолокон и нанотрубок показали, что они являются перспективными сорбентами водорода только при температуре жидкого азота (около 3,5 мас. %), поскольку при комнатной температуре их адсорбционная емкость составляет менее 1 мас. % [4, 5]. Теоретически обратимое гидрирование фуллеренов и полиароматических соединений позволяет хранить до 7,7 мас. % водорода, однако процессы гидрирования и дегидрирования протекают при повышенных температурах и могут сопровождаться побочными реакциями, реальное содержание водорода обычно не достигает максимальных значений [6, 7].

Можно ожидать, что «гибридные» системы, основанные на обратимых процессах гидрирования металлов и сплавов, органических полиароматических субстратов, «полиеновых» углеродных наноструктур (фуллеренов, фуллереновой черни,

графена) с использованием металл-наоуглеродных катализаторов, будут перспективными материалами для хранения связанного водорода. Исследуемые в ИПХФ и ИОХ РАН компоненты «гибридных» систем представлены в табл. 2.

Таблица 2

Компоненты «гибридных» систем хранения водорода

Металлы, интерметаллические соединения и сплавы	Полиароматические органические субстраты	«Полиеновые» углеродные наноструктуры
<ul style="list-style-type: none"> - Mg, Pd, Ti; - $\text{LaNi}_5, \text{YNi}_{3-x}\text{Co}_x,$ $\text{Mg}_2\text{Ni};$ - Mg-Ni, Mg-Mm-N 	<ul style="list-style-type: none"> - бифенил; - терфенил; - нафталин; - карбазол; - хинолин; 	<ul style="list-style-type: none"> - фуллерен; - фуллереновая чернь; - графеновая структура; - нанотрубки и нановолокна.

В ходе проведенных исследований нами предложены методики приготовления новых металл-углеродных катализаторов гидрирования, разработаны методики формирования композитов «металлогидрид – углеродный наноматериал» и «металлогидрид – катализатор гидрирования – полиароматическое соединение», изучены водород-аккумулирующие и водород-генерирующие характеристики полученных композитов [8-10]. Наиболее эффективными катализаторами процессов с участием водорода оказались кластеры Pt или Pd на углеродных нановолокнах, фуллереновой черни, графеновых структурах. Композиты из гидридообразующих металлических фаз и фуллерита обратимо поглощают значительные количества водорода. На основе гидридов магния и небольших добавок углеродных наноматериалов можно создать рабочие композиции для аккумуляции или генерирования водорода. Механохимическая активация и добавки углеродных наноструктур позволяет уменьшать

температуру разложения гидридов алюминия и магния, используемых для термолизного получения водорода.

Оказалось, что гидридообразующие интерметаллические соединения и сплавы и нанесенные на углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна, фуллереновая чернь) металлические кластеры являются активными катализаторами гидрирования жидких и твердых ароматических соединений. Композиты из интерметаллических и «полиеновых» органических и углеродных субстратов обратимо поглощают значительные количества водорода в приемлемом интервале давлений и температур с регулируемыми скоростями гидрирования и дегидрирования.

При оптимизации конструкционных решений системы хранения водорода на основе «гибридных» композитных материалов могут обладать относительно малыми габаритами и массой по сравнению с металлогидридными аккумуляторами водорода.

Работа выполнена по Программе Президиума РАН № 7 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

Литература

1. Тарасов, Б.П. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий // Росс. хим. журн. – 2006. – Т. L, № 6. – С. 5–18.
2. Тарасов, Б.П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // Росс. хим. журн. – 2006. – Т. L, № 6. – С. 34–48.
3. Tarasov, B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for a feed of fuel cells / B.P. Tarasov // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, no. 1. – P. 1196–1199.
4. Тарасов, Б.П. Водородсодержащие соединения углеродных

- наноструктур: синтез и свойства / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 149–166.
5. Tarasov, B.P. Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes / B.P. Tarasov [et al.] // J. Alloys Compounds. – 2003. – Vol. 356–357, no. 4. – P. 510–514.
6. Schur, D.V. Hydrogen in fullerenes / D.V. Schur [et al.] // Carbon. – 2003. – Vol. 41, no. 7. – P. 1331–1342.
7. Shul'ga, Yu.M. Deuterofullerenes / Yu.M. Shul'ga [et al.] // Carbon. – 2003. – V. 41, no. 7. – P. 1365–1368.
8. Лукашев, Р.В. Получение и свойства водород-аккумулирующих композитов в системе MgH_2-C / Р.В. Лукашев, С.Н. Клямкин, Б.П. Тарасов // Неорг. материалы. – 2006. – Т. 42, № 7. – С. 803–810.
9. Тарасов, А.Л. Влияние дисперсности металлов на активность Pt/C- и Pd/C-катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила / А.Л. Тарасов [и др.] // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1244–1248.
10. Куц, С.Д. Приготовление катализаторов гидрирования на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродные наноматериалы / С.Д. Куц, Н.С. Куюнко, Б.П. Тарасов // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 895–898.

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК НИТРИДА
УГЛЕРОДА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ НА
ВОЗДУХЕ**

А.И. Линник, А.М. Прудников, В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН
Украины, г. Донецк, Украина, e-mail: linnikal@mail.ru

Введение

Алмазоподобный нитрид углерода, новый перспективный материал, в последние годы активно исследуется в нескольких направлениях, в частности как материал с колоннарной нанотрубчатой структурой, инкапсулированной магнитными нанопроводами, обладающий уникальными свойствами и областями применения – в качестве магнитной среды с перпендикулярной записью, зондов для магнитной силовой микроскопии, поглотителей СВЧ или переносчиков препаратов в биомедицине [1, 2]. При анализе возможности практического использования этих материалов необходимо в первую очередь изучить их термическую устойчивость и те структурные изменения, которые они испытывают при воздействии высоких температур.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование методами термогравиметрического анализа (TGA), оптической спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV) изменений структуры пленок нитрида углерода CN_x под влиянием тепловой обработки на воздухе.

Эксперимент

Пленки нитрида углерода CN_x выращивали бескаталитическим методом магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере чистого азота и смеси азота с

кислородом (до 5 at.%) (в некоторых случаях в состав ростовой атмосферы входил аммиак) на подложках из покровного стекла, кварцевого стекла и монокристаллического гадолиний-галлиевого граната (GGG). Для исследований выбирали пленки толщиной $\approx 1 \mu\text{m}$. В зависимости от условий роста (температура подложки, состав газовой атмосферы, интенсивность травящих процессов и др.) в работе получали два принципиально различных типа пленок: алмазоподобные (D) и наноструктурные (N). Наноструктурные пленки с ярко выраженной колононарной структурой, состоящей из пучков плотноупакованных нановолокон со средним диаметром $\sim 70 - 100 \text{ nm}$ [3], растущих перпендикулярно подложке, образуются при высокой концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере ($\sim 3 - 5 \text{ at.}\% \text{ O}_2$ для пленок типа N1, либо $\sim 5 - 7 \text{ at.}\% \text{ NH}_3$ для пленок типа N2) и умеренных температурах осаждения ($\sim 470 \text{ K}$).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые $m = f(T)$ для трех характерных типов пленок CN_x : алмазоподобной D и наноструктурных типа N1 и N2. Как показали измерения, в наноструктурных пленках типа N1 (кривая 2) потеря массы часто начинается сразу же от комнатной температуры либо от температуры $\sim 350 \text{ K}$ (температура T_1 на рис. 1, b). Затем в некотором диапазоне температур масса образца изменяется слабо, а при более высоких температурах начинается интенсивная потеря массы (температура T_2 на рис. 1, b) вплоть до полного «испарения» пленки. У наноструктурных пленок типа N2 начальный участок кривой $m = f(T)$ отсутствует (кривая 3). Для алмазоподобной пленки (кривая 1) также характерна только температура T_2 . Наличие точки T_1 объясняется сильно развитой поверхностью наноструктурного материала пленки N1 [4], которая может легко адсорбировать газ, и эта температура характеризует

процесс десорбции газа, накопленного в межволоконном пространстве. Точка T_2 характеризует начало интенсивного процесса окисления исследованных пленок, что при дальнейшем нагреве должно заканчиваться полным «испарением» материала пленки.

В данной работе эксперимент выполняли следующим образом. Вначале записывали спектр поглощения исходной пленки. Затем в условиях непрерывного контроля изменений массы образца на установке TGA образец нагревали со скоростью ~ 10 K/min до температуры, при которой TGA начинает фиксировать изменение массы. После этого образец быстро охлаждали и вновь записывали спектр поглощения. Такую процедуру повторяли несколько раз, вплоть до момента, когда пленка полностью деградировала под воздействием высокой температуры, что также легко фиксировалось с помощью TGA.

Как и следовало ожидать, спектры поглощения, записанные последовательно после того, как по данным TGA произошла частичная потеря массы, подтвердили постепенное уменьшение оптической плотности по мере уменьшения массы пленки. Но главным является то, что после кратковременного нагрева до последней в данном эксперименте температуры 610 K и быстрого охлаждения спектр поглощения алмазоподобной пленки (рис.2, а, кривая 2) трансформировался

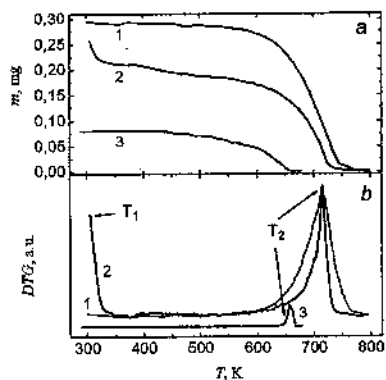


Рис. 1. Термогравиметрические кривые (а) и их производные (б) пленок нитрида углерода CN_x : 1 – алмазоподобная; 2, 3 – наноструктурные типа N1 и N2.

в характерный для наноструктурного материала (рис. 2, а, кривая 3) [3]. Исходный спектр поглощения алмазоподобной пленки имеет две полосы поглощения в районе $\lambda = 440$ и 320 nm (энергия фотонов 2.7 и 3.8 eV соответственно) (рис. 2, а, кривая 2). Мы считаем, что данным двум пикам поглощения соответствуют две фазы, из которых состоит материал алмазоподобной пленки. Одна из фаз характеризуется более сильными межатомными

связями (отвечает пику в районе 3.8 eV), а другая – более слабыми (соответствует пику вблизи 2.7 eV). В первой фазе, очевидно, уже началось формирование упорядоченной структуры с sp^2 - и sp^3 -координацией атомов углерода и азота, в то время как вторая фаза является аморфной. Наша термообработка приводит к потере массы образца в основном за счет исчезновения аморфной фазы (из рис. 2, а видно, что в спектре поглощения наноструктурной пленки (кривая 3) практически отсутствует пик в области 2.8 eV). Факт перехода алмазоподобной пленки в наноструктурное состояние подтверждается сканирующей микроскопией (SEM). На рис. 3 для сравнения показана структура поверхности исходной алмазоподобной пленки (фото 1) и ее же, но после последней термообработки (фото 2). Как видим, нарушена сплошность, а также явно видна разрыхленная колоннарная структура (особенно хорошо видна при большом увеличении – фото 2, а), на которую

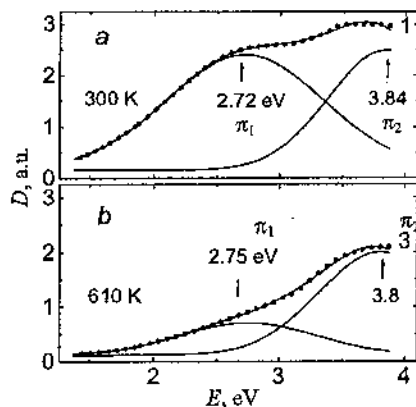


Рис. 2. Спектры поглощения алмазоподобной пленки D и их разложение на «гауссианы» а): 1 – исходная; б): 3 – повторное нагревание до 610 K

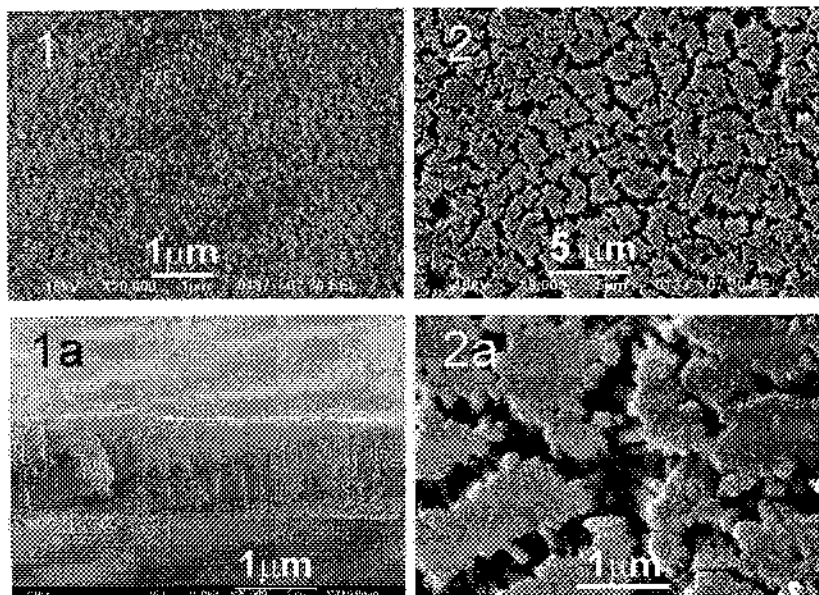


Рис. 3. HR-SEM изображение поверхности алмазоподобной пленки D до (фото 1) и после (фото 2) термообработки на воздухе.

разбивается исходная пленка. Сканирующая электронная микроскопия скола исходной пленки (рис. 3, фото 1 а) показывает, что на самом деле алмазоподобная пленка состоит из расположенных вплотную друг к другу колонн, проросших на всю толщину. Тогда, очевидно, фазе с более сильными связями соответствует колоннарная структура, фазе со слабыми связями – аморфный углерод. При термообработке первой исчезает оболочка, а оставшаяся сердцевина формирует наноструктуру с отдельными волокнами. По своим свойствам эта структура также полностью повторяет свойства наноструктурных пленок – невысокая твердость, низкая электропроводность, развитая поверхность. Литературные данные [4, 5] также подтверждают роль кислорода как травящего компонента, препятствующего образованию аморфного углерода. Так, в работе [5] показано: если в ростовой атмосфере присутствует кислород, диаметр

углеродных нановолокон становится меньше, а сами волокна разделяются.

Выводы

Как показала сканирующая электронная микроскопия и термогравиметрия, алмазоподобные пленки нитрида углерода CN_x состоят из двух фаз: наноструктурной и аморфной. Кратковременная термообработка алмазоподобной пленки на воздухе при 610 К приводит к травлению аморфной фазы и формированию разделенной колоннарной наноструктуры.

Литература

1. Kang, Y. J. Electronic and magnetic properties of single-wall carbon nanotubes filled with iron atoms / Y. J. Kang [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 71. – P. 115441–115447.
2. Müller, C. Iron filled carbon nanotubes grown on substrates with thin metal layers and their magnetic properties / C. Müller, S. Hampel, D. Elefant // *Carbon.* – 2006. – Vol. 44. – P. 1746–1753.
3. Shalaev, R. Noncatalytic synthesis of carbon-nitride nanocolumns by dc magnetron sputtering / R. Shalaev [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* – 2010. – Vol. 207. – no. 10. – P. 2300–2302.
4. Shalaev, R.V. Influence of intensive etching processes on structure and properties of carbon nitride films / R.V. Shalaev [et al.] // *Functional Materials.* – 2008. – Vol. 15. – P. 580–584.
5. Shinsuke, Mori. Effect of oxygen and hydrogen addition on the low-temperature synthesis of carbon nanofibers using a low-temperature CO/Ar DC plasma / Mori Shinsuke, Suzuki Masaaki // *Diamond and Related Materials.* – 2008. – Vol. 17. – P. 999–1002.

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

Л.Ф. Шаранда, В.М. Огенко, С.В. Волков

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев, Украина, e-mail: lyusharanda@yahoo.com

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания многофункциональных композиционных наноструктур, что связано с их уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Инкорпорирование углеродных нанотрубок (УНТ) в различные матрицы (металлические, керамические, полимерные) позволяет создавать высокоэффективные сенсорные системы [1], мембраны [2], топливные элементы [3], защитные покрытия [4], катализаторы [5].

При создании композиционных материалов крайне важно достичь высокой степени диспергирования углеродных нанотрубок в матрице, что достаточно проблематично из-за высокой степени агрегации нанотрубок. [6]. Использование золь-гель технологии для синтеза наноструктурных материалов может обеспечить стабилизацию и уменьшить агрегирование углеродных наноструктур в органо-неорганических матрицах. Целью данной работы является разработка методики синтеза кремнеземуглеродных наноструктур на основе углеродных нанотрубок с использованием золь-гель технологии.

Экспериментальная часть

Синтез кремнеземуглеродных нанокомпозитов проводили путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) или смеси ТЭОС и метилтриэтоксисилана (МТЭС) в присутствии УНТ и цетилтриметиламмоний бромида (СТАБ) как

супрамолекулярного темплата. Конечное мольное соотношение реагентов было следующим: ТЕОС (или ТЭОС+МТЭС) : :0.1СТАВ : 1C₂H₅ОН : 94Н₂О. Приготовлены ряд кремнеземных зелей, в которых соотношение ТЕОС/УНТ и ТЕОС-МТЭС/УНТ в пересчете на SiO₂ составляло 60, 30, 15, 7, 3. После превращения в гели образцы были прогреты при температуре 400 °С в течение 2 часов. Полученные образцы обозначены как SiO₂/УНТ(60), SiO₂/УНТ(30), SiO₂/УНТ(15), SiO₂/УНТ(7), SiO₂/УНТ(3), SiO₂-CH₃/УНТ(60), SiO₂-CH₃/УНТ(30), SiO₂-CH₃/УНТ(15), SiO₂-CH₃/УНТ(7), SiO₂-CH₃/УНТ(3).

Синтезированные кремнеземуглеродные материалы исследованы методом ИК спектроскопии с использованием спектрофотометра Nicolet NEXUS с преобразованием Фурье.

Результаты и обсуждение

ИК спектр исходных углеродных трубок (рис. 1 (1)) характеризуется наличием слабоинтенсивных полос поглощения при 1008 и 880 см⁻¹, которые могут быть связаны с колебаниями С-О и С-Н связей соответственно [7]. В ИК спектрах синтезированных образцов SiO₂/УНТ(30) и SiO₂/УНТ(7) наблюдаются полосы поглощения при 1198, 1099, 825 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям Si-O связей и свидетельствуют о формировании кремнеземного каркаса (рис. 1 (2),(3)). В спектре SiO₂/УНТ(30) образца наблюдается полоса поглощения при 972 см⁻¹, которая связана с образованием Si-OH связей. С уменьшением соотношения SiO₂/УНТ эта полоса поглощения сдвигается в низкочастотную область (968 см⁻¹). Следует отметить, что ИК спектры в высокочастотной области для образцов SiO₂/УНТ(30) и SiO₂/УНТ(7) значительно отличаются. Можно видеть, что в спектре SiO₂/УНТ(30) образца наблюдается полоса поглощения при 3745 см⁻¹, относящаяся к колебаниям изолированных Si-OH групп, и широкая полоса поглощения с максимумом при 3320 см⁻¹, что свидетельствует о

наличии гидроксильных групп, связанных водородными связями, и воды в образце.

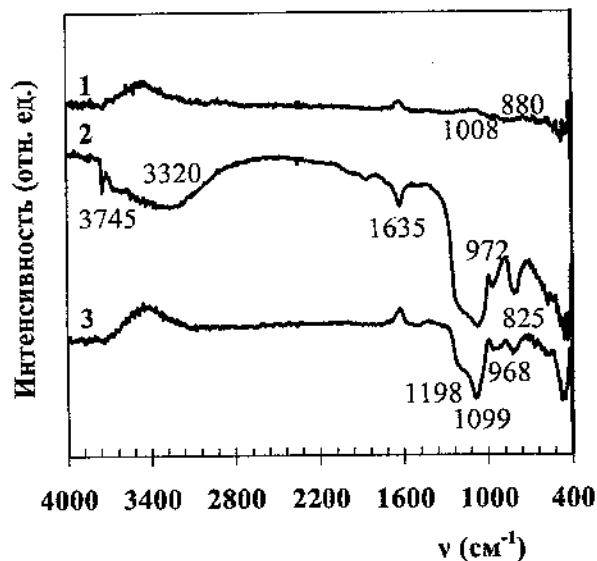


Рис. 1. ИК спектры исходных углеродных трубок (1) и образцов $\text{SiO}_2/\text{УНТ}(30)$ (2), $\text{SiO}_2/\text{УНТ}(7)$ (3)

В противоположность сказанному выше, в ИК спектре $\text{SiO}_2/\text{УНТ}(7)$ образца такие полосы поглощения не проявляются, и более того, спектр подобен спектру исходных углеродных трубок, что может быть связано с формированием более однородной кремнеуглеродной структуры. Можно предположить также, что в образце $\text{SiO}_2/\text{УНТ}(30)$ часть кремнезема не связана с углеродными трубками и находится в виде отдельной фазы.

На рис. 2 представлены спектры $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}$ кремнеуглеродных образцов, синтезированных с использованием метилтриэтоксисилана. В спектре $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(30)$ образца наблюдаются полосы поглощения при 1277 и 780 см^{-1} , относящиеся к колебаниям Si-CH_3 связи, и при

2978 cm^{-1} , которая ассоциируется с валентными колебаниями C-H связи метильной группы [8] (рис. 2 (1)).

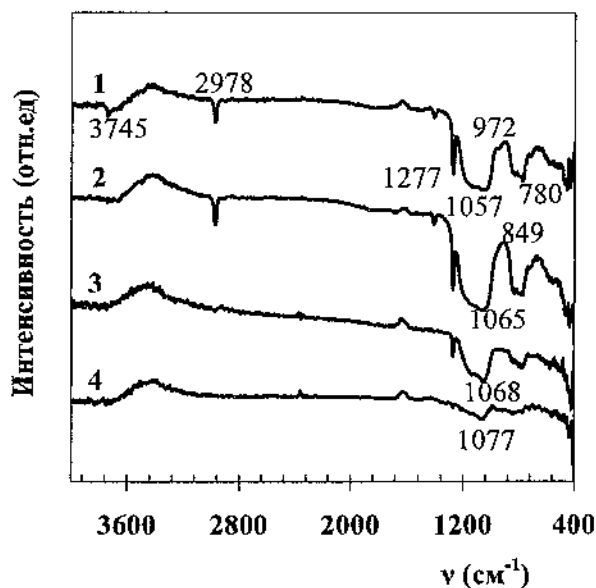


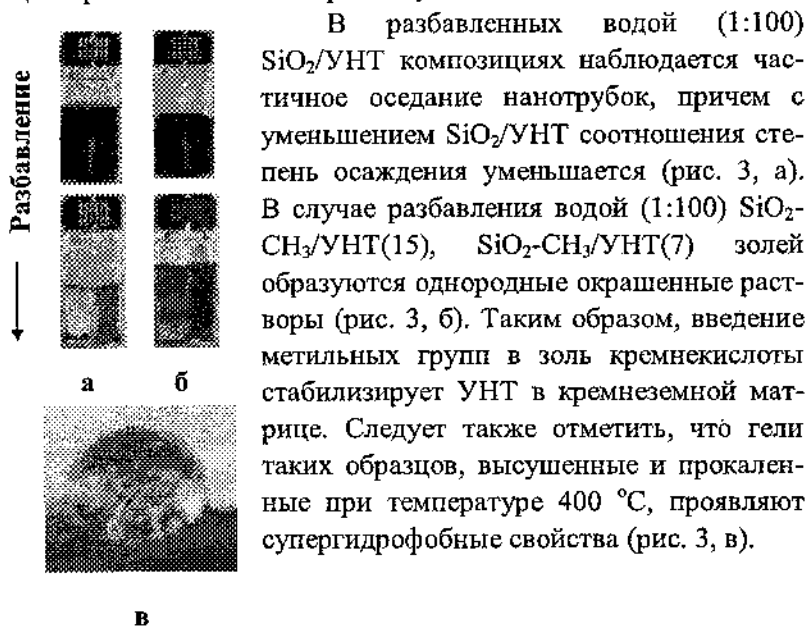
Рис. 2. ИК спектры $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(30)$ (1), $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(15)$ (2), $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(7)$ (3), $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(3)$ (4) образцов

В спектре также регистрируется слабая полоса поглощения при 3745 cm^{-1} , характерная для изолированных Si-OH групп, а также слабое плечо при 972 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии несконденсированных Si-OH групп. Полос поглощения, относящихся к гидроксильным группам, связанных водородными связями или обусловленных наличием воды, в образце не обнаружено.

При уменьшении $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}$ соотношения полос поглощения, связанных с наличием Si-OH групп, не выявлено (рис. 2 (2), (3), (4)). Кроме того, полосы поглощения в области 1057 cm^{-1} , связанные с образованием полисилоксановой Si-O-Si пространственной сетки, сдвигаются в высокочастотную

область (1077 см^{-1} для $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(3)$ образца). Это может означать, что с изменением $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}$ соотношения происходит формирование кремнеуглеродных материалов с разной структурой.

Следует отметить также, что золи всех синтезированных образцов стабильны во времени, однако при разбавлении композиции проявляют себя по-разному.



В разбавленных водой (1:100) $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ композициях наблюдается частичное оседание нанотрубок, причем с уменьшением $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ соотношения степень осаждения уменьшается (рис. 3, а). В случае разбавления водой (1:100) $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(15)$, $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(7)$ золь образуются однородные окрашенные растворы (рис. 3, б). Таким образом, введение метильных групп в золь кремнекислоты стабилизирует УНТ в кремнеземной матрице. Следует также отметить, что гели таких образцов, высушенные и прокаленные при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$, проявляют супергидрофобные свойства (рис. 3, в).

Рис. 3. Фотографии кремнеуглеродных золь $\text{SiO}_2/\text{УНТ}(7)$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(7)$ (б) образцов, хранившихся на протяжении 1 месяца, и капля воды на поверхности $\text{SiO}_2\text{-CH}_3/\text{УНТ}(7)$ (в) образца, прокаленного при $400 \text{ }^\circ\text{C}$

Выводы

Синтезированы стабильные кремнеуглеродные наноструктуры на основе углеродных нанотрубок и алкоксисиланов с использованием золь-гель технологии. Показано, что введение метильной группы увеличивает

стабилизацию УНТ в кремнеземной матрице и позволяет получить кремнеземуглеродный материал с такой геометрией и структурой, который обладает супергидрофобными свойствами.

Литература

1. Capek, I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes / I. Capek // *Adv. Coll. Inter. Sci.* – 2009. – Vol. 150. – P. 63–89.
2. Li, Nanwen. Dispersion of carbon nanotubes in sulfonated poly(benzimidazobenzisoquinolinones) and their proton-conducting composite membranes / Nanwen Li [et al.] // *Polymer.* – 2009. – Vol. 50. – P. 3600–3608.
3. Qiao, Yan. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells / Yan Qiao [et al.] // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 170. – P. 79–84.
4. Lee, Yang-Bok. The electrical and corrosion properties of carbon nanotube coated 304 stainless steel/polymer composite as PEM fuel cell bipolar plates / Yang-Bok Lee, Choong-Hyun Lee, Dal-Soon Lim // *Inter. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – Vol. 34. – P. 9781–9787.
5. Kang, Zhenhui. Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature / Zhenhui Kang [et al.] // *Appl. Catal. A: General.* – 2006. – Vol. 299. – P. 212–217.
6. Harris, P.J.F. Carbon nanotube composites / P.J.F Harris // *Inter. Mater. Rev.* – 2004. – Vol. 329. – P. 247–252.
7. Lei, Zhang Sidewall functionalization of single walled carbon nanotubes with hydroxyl group-terminated moieties / Zhang Lei [et al.] // *Chem. Mater.* - 2004. - Vol. 16. - P. 2055–2061.
8. Al-Oweini, Rami. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors / R. Al-Oweini, H. El-Rassy // *J. Molec. Str.* – 2009. – Vol. 919. – P. 140–145.

**ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Fe₃O₄: ЗНАЧЕНИЕ
РАЗМЕРА И КОНЦЕНТРАЦИИ**

**В.В. Киروشка¹, Н.В. Репин¹, В.М. Надутов², А.Е. Перекос²,
В.З. Войнаш², И.И. Самченко¹**

¹Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН
Украины 61015, г. Харьков, ул. Переяславская, 23
e-mail: vvkiroshka@mail.ru

²Институт металлофизики им. Курдюмова НАН Украины,
03680, г. Киев-142, б-р Акад. Вернадского, 36
e-mail: nadvl@imp.kiev.ua

В настоящее время показана принципиальная возможность применения наночастиц, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, для биологического и медицинского использования. Однако с развитием нанотехнологии стали возникать вопросы о безопасности применения наноматериалов, о их цитотоксических свойствах при взаимодействии с биологическими объектами [1]. Основным инструментом минимизации токсического воздействия наночастиц для их использования в медико-биологической области является оптимизация параметров, таких как структура, размер и концентрация [2].

Целью данной работы было исследование магнитных свойств, состава, структуры, агрегационного состояния, размеров и концентрации наночастиц в проявлении цитотоксических свойств.

Нанопорошки получали термическим восстановлением оксалата железа FeC₂O₄ · 2H₂O [3,4] и полиол-синтезом [5]. Фазовый состав продуктов восстановления определяли при помощи рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ДРОН – 3.0 с кобальтовым анодом. Размеры областей когерентного рассеяния определяли по уширению

наиболее интенсивных линий на дифрактограмме методом аппроксимаций в приближении Вильямсона – Холла [6]. Магнитные характеристики синтезированного порошка были измерены с использованием баллистического магнитометра. Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) была изучена микроструктура нанопорошков. Объектом для биологических исследований являлась клеточная культура альвеолярного макрофага (АМ) [7]. Цитотоксичность наноматериала определялась с помощью МТТ-теста [8], основанного на способности митохондриальных дегидрогеназ живых клеток конвертировать водорастворимый 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум бромид (МТТ) в формазан и кристаллизовать внутри жизнеспособной клетки.

Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированный порошок имеет структуру шпинели с параметром решетки 0,8393 нм, что согласуется с табличным значением для магнетита. Средний размер частиц порошка, полученного полиол-синтезом, определили по уширению дифракционных линий (рис. 1) по методике Селякова – Шерера [6], и он составил около 6 нм.

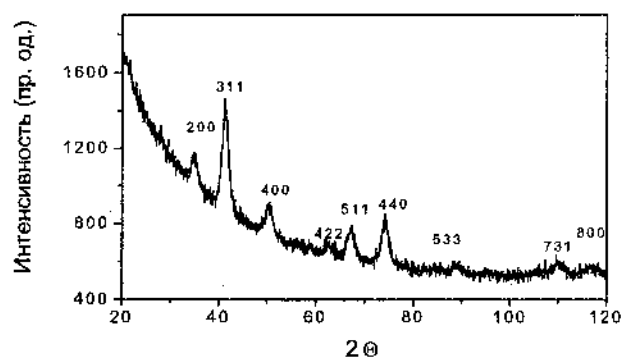


Рис. 1. Дифрактограмма нанопорошка магнетита, полученного полиол-синтезом

Так как эти частицы покрыты органической оболочкой, то их гидродинамический размер оказался несколько больше и составил по результатам ТЭМ (рис. 2, б) приблизительно 10 нм.

Методом ТЭМ установлено, что нанопорошок, полученный термическим восстановлением $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в жидкой фазе после ультразвукового диспергирования, представлен неоднородными агрегатами размером от 250 до 1000 нм, состоящими из отдельных частиц размером от 30 до 100 нм (рис. 2, а), тогда как нанопорошок, полученный полиол-синтезом, показал достаточно низкую агрегационную способность и высокую степень дисперсности (рис. 2, б), что может быть обусловлено наличием органической оболочки.

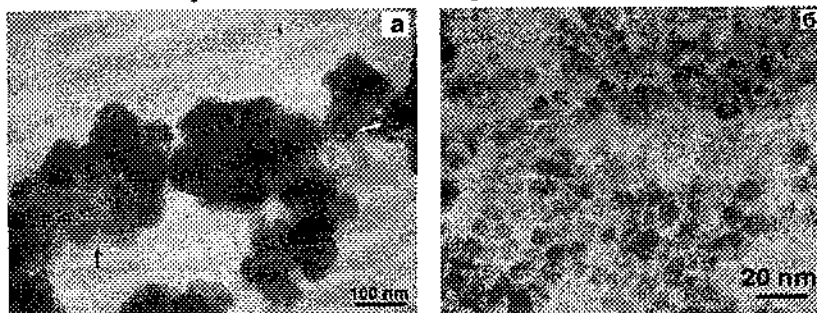


Рис. 2. Микроструктура наночастиц Fe_3O_4 , полученных:
а – термическим восстановлением $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
б – полиол-синтезом

Для порошков, синтезированных термическим восстановлением оксалата железа и полиол-синтезом, получены следующие магнитные характеристики: коэрцитивная сила $H_c = 1,6$ кА/м и $0,560$ кА/м, остаточная намагниченность $B_r = 0,125$ и $0,046$ Тл и намагниченность насыщения $\sigma_s = 77$ и 43 А·м²/кг соответственно. Видно, что при уменьшении размеров нанопорошка происходит снижение его магнитных свойств.

Для определения токсических свойств изучаемых наноматериалов была исследована жизнеспособность клеточной

культуры АМ в зависимости от размера (100 нм и 10 нм) и концентрации (от 0,06 до 1,8 мг/мл) используемых наночастиц.

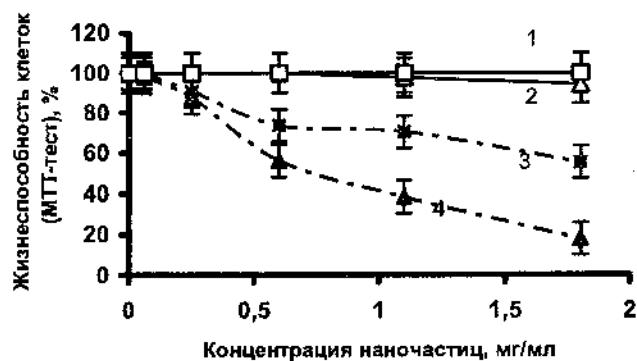


Рис. 3. Жизнеспособность клеток культуры АМ в зависимости от времени экспозиции (2 часа (кривые 1, 2) и 24 часа (кривые 3, 4) и концентрации Fe_3O_4 (0,06 – 1,8 мг/мл) и размера (кривые 1, 3 – 100 нм Fe_3O_4 ; кривые 2, 4 – 10 нм Fe_3O_4)

Полученные зависимости (рис. 3) свидетельствуют о том, что цитотоксическое действие исследуемых нанопорошков зависит от размеров, концентрации и времени экспозиции. Так, при двухчасовой экспозиции наблюдается практически 100 % жизнеспособность клеток независимо от размера и концентрации наноматериала. При увеличении времени инкубации до 24 ч отмечается разница в ответе клеток в зависимости от концентрации и размеров наночастиц. В пределах концентраций до 0,25 мг/мл наночастиц магнетита выявлена высокая жизнеспособность клеток как для частиц размером 100 нм, так и 10 нм. При увеличении концентрации наноматериала наблюдается отличия в его цитотоксичности в зависимости от размера. Наночастицы 10 нм проявляют большую токсичность при взаимодействии с культурой клеток по сравнению со 100 нм.

Однако согласно данным электронной микроскопии при взаимодействии с клетками наночастиц со средним размером 100 нм и дисперсностью от 20 до 200 нм вовнутрь клетки проникают фракции размером от 20 до 50 нм.

Следовательно, факт низкой цитотоксичности наноматериала размером 100 нм, по всей видимости, связан не с низкой собственной токсичностью частиц, а с низкой степенью их дисперсности, способностью образовывать крупные агрегаты (рис. 3, а), что, очевидно, затрудняет пропиткование наночастиц в клетки, а также контроль их истинной концентрации в биологических системах.

Таким образом, из представленных выше экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Нанопорошки, полученные полиол-синтезом, обладают более высокой степенью дисперсности и низким уровнем магнитных характеристик по сравнению с магнетитом, полученным термическим восстановлением оксалата железа.

2. Токсические свойства нанопорошков Fe_3O_4 определяются их размерами, концентрацией, дисперсностью и временем экспозиции с культурой клеток. Оптимальной концентрацией при взаимодействии клеток с наночастицами магнетита является интервал концентраций от 0,1 до 0,3 мг/мл Fe_3O_4 при времени экспозиции 24 ч.

3. Наночастицы размером до 10 нм при концентрациях от 0,6 до 1,8 мг/мл проявляют более высокую степень токсичности при времени экспозиции 24 ч по сравнению с наночастицами 100 нм.

4. Высокая степень дисперсности, достаточно малые размеры наночастиц Fe_3O_4 , полученных полиол-синтезом, а также их биоактивность при взаимодействии с клетками дают право рассматривать полученные нанопорошки с точки зрения применения для направленного транспорта лекарственных препаратов при подборе оптимальных параметров (концентрация, состав среды, время экспозиции).

Литература

1. Kabanov, A. V. Polymer Genomics: An Insight into Pharmacology and Toxicology of Nanomedicines / A. V. Kabanov // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2006. – Vol. 30, no 15. – P.1597–1621.
2. Clift, M. The impact of different nanoparticle surface chemistry and size on uptake and toxicity in a murine macrophage cell line / M. Clift [et al.] // *Toxicology and Applied Pharmacology.* – 2008. – N 232. – P. 418–427.
3. Шпак, А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. – Киев: Издат. дом «Академперіодика», 2001. – Т.1. – 88 с.
4. Кушевская, Н.Ф. Моделирование структуры и свойств нанокomпозиционных порошков ферромагнетиков биомедицинского назначения термохимическим способом / Н.Ф. Кушевская // *Наносистемы, наноматериалы та нанотехнології.* – 2005. – Т. 3. – С. 811 – 816.
5. Caruntu, D. Synthesis of variable-sized nanocrystals of Fe_3O_4 with high surface reactivity / D. Caruntu [et al.] // *Chemistry of materials.* – 2004. – Vol. 16, no. 25. – P. 5527 – 5534
6. Иверонова, И. В. Теория рассеяния рентгеновских лучей / И.В. Иверонова, Ревкевич Т. П. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 262 с.
7. Guo, B. Synergistic effect of co-exposure to carbon black and Fe_2O_3 nanoparticles on oxidative stress in cultured lung epithelial cells / B. Guo [et al.] // *Particle and Fibre Toxicology.* – 2009. – Vol. 6, № 4. – P. 1–13.
8. Lanone, S. Comparative toxicity of 24 manufactured nanoparticles in human alveolar epithelial and macrophage cell lines / S. Lanone, F. Rogerіcux, J. Geys // *Particle and Fibre Toxicology.* – 2009. – Vol. 3. – P. 6–14.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, СОДЕРЖАЩИХ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

А.М. Сафонова, Л.Е. Шпилевская
Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси,
220072, Минск, ул. Сурганова 9/1,
e-mail: safonova@igic.bas-net.by

Как было установлено ранее [1], наличие в структуре металлоуглеродных волокон (Me-УВ) микронного размера (диаметр волокна составляет порядка 6 – 8 мкм) наноразмерных фаз металлов, а в случае металлов подгруппы железа и структурно-упорядоченного углерода придает им комплекс новых свойств, присущий наноразмерным объектам.

Была показана высокая эффективность использования Me-УВ в качестве противоизносных модификаторов смазочных материалов и полимеров [2], а также активных наполнителей полимерных матриц для придания им электропроводящих свойств [3]. В последнее время с развитием радиоэлектроники, электро- и радиотехники, авиационной и автомобильной промышленности токопроводящие полимерные композиты вызывают особый интерес [4].

Известные токопроводящие наполнители имеют ряд недостатков, например, металлические – быструю седиментацию из-за высокой удельной плотности и нестабильность электропроводящих свойств из-за окисления в процессе эксплуатации. На основе порошкообразных углеродных наполнителей (сажа, технический углерод, графит) невозможно получить высокопроводящие композиты, так как для этого необходимо обеспечить высокую степень их наполнения, что влечет за собой резкое падение прочностных свойств композита. Указанные выше недостатки отсутствуют у металлоуглеродных волокнистых наполнителей, разработанных в ИОНХ НАН Беларуси [5].

Цель данной работы – исследование электропроводности ряда полимерных композиционных материалов, наполненных

Me-УВ, и определение возможных областей их применения.

В качестве токопроводящих наполнителей использовали Me-УВ, содержащие металлы подгруппы железа. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки исследуемых Me-УВ, полученных при различной температуре термической обработки (ТТО), а в табл. 1 – их физико-химические свойства.

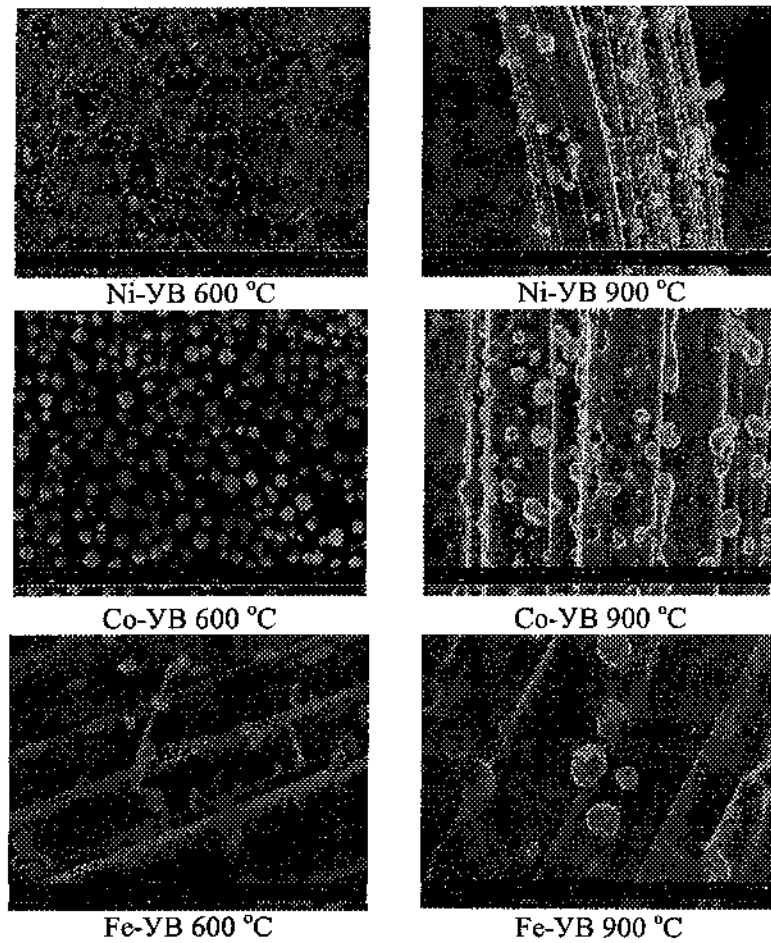


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки Me-УВ, полученных при различной ТТО

Таблица 1. Физико-химические свойства Ме-УВ

Ме-УВ	ТГО, °С	ρ_v , Ом·м	σ , Гс·см ³ /Г	d, см ³ /г
Ni-УВ	900	$1,3 \cdot 10^{-4}$	11,7	2,20
Co-УВ	900	$1,6 \cdot 10^{-4}$	56,5	2,24
Fe-УВ	900	$1,9 \cdot 10^{-4}$	52,3	2,16

В качестве полимерных связующих для получения композиций использовали полиакриловый лак марки АС 528 и полистирол (ПС) марки ПС-С.

Методики размола, фракционирования, получения композиций и нанесения их на различные подложки приведены в работе [3, 5]. Измерение электросопротивления композиционных полимерных пленок и лакокрасочных покрытий (ЛКП) проводили согласно ГОСТ 20214-74, расчет удельного объемного сопротивления (ρ_v) осуществляли по формуле: $\rho_v = (R \cdot S)/L$, [Ом·м], где R – измеряемое на приборе сопротивление, S и L – площадь сечения и длина исследуемого образца соответственно.

В табл. 2 приведены значения ρ_v пленок полистирола, наполненных различными углеродными материалами, в зависимости от их содержания, а в случае волокон и от длины.

Таблица 2. Значения ρ_v (Ом·м) пленок ПС, наполненных техническим углеродом (ТУ), УВ, и Ni-УВ разной длины

Степень наполнения, мас. %	ТУ	УВ (0.5 мм)	Ni-УВ	
			0.5 мм	3 мм
0.5	10^8	10^8	10^8	10^8
1	10^8	10^8	10^8	10^4
2	10^8	10^8	10^8	$1,0 \cdot 10^0$
3	10^8	10^8	10^2	$6,0 \cdot 10^{-1}$
5	10^8	$1,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
10	10^8	$1,0 \cdot 10^0$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
15	10^6	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
20	$2,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
25	*	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

* – растрескивание пленок.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что на основе порошкообразного ТУ невозможно получить хорошо проводящие материалы, так как увеличение содержания наполнителя выше 20 мас. % приводит к резкому падению прочности и растрескиванию пленок. Использование волокнистых наполнителей (УВ без металла и Ni-УВ) позволяет существенно (в разы) снизить порог проводимости и повысить на несколько порядков величину проводимости композита по сравнению с использованием порошковых углеродных наполнителей. При необходимости, благодаря хорошей адгезии и смачиваемости Me-УВ полимерными связующими, можно получать более высоконаполненные композиционные материалы. Кроме того, использование волокнистых наполнителей позволяет регулировать проводимость композитов не только за счет изменения концентрации волокон, но и их длины. Так, при 2 % - ом наполнении пленок ПС никельсодержащими УВ с длиной отрезков волокон равной, 0,5 и 3 мм, ρ_v композитов отличается на 8 порядков (табл. 2).

Следует отметить, что Me-УВ, содержащие высокодисперсные металлы подгруппы железа, характеризуются наличием наноразмерных фаз углерода с d_{002} , равным 0,344 и 0,356 нм, образующихся благодаря каталитическому воздействию данных металлов на процессы структурирования углерода. Такие Me-УВ имеют более высокую проводимость по сравнению с УВ без металла. Это позволяет снижать содержание наполнителя при получении композитов с заданной величиной ρ_v и/или получать высокопроводящие композиты без снижения прочностных свойств.

Измерение электросопротивления пленок ПС, наполненных Co-УВ и Fe-УВ, показало, что данные наполнители оказывают аналогичное Ni-УВ влияние на величину проводимости полимера. Однако, в отличие от Ni-УВ, они имеют более высокие значения удельной намагниченности (σ) и могут быть успешно использованы для получения материалов с заданной величиной анизотропии электропроводящих свойств путем ориентирования наполнителя в магнитном поле.

Особый интерес вызывает разработка лакокрасочных материалов для нанесения на различные поверхности токопроводящих покрытий. В зависимости от назначения – снятие стати-

ческого электричества, обеспечение тепловыделения, экранирование электромагнитного излучения (ЭМИ) – требуемая величина ρ , токопроводящих покрытий может иметь значение от 10^6 до 10^{-4} Ом·м.

На основе лака АС 528 и Со-УВ была приготовлена лакокрасочная композиция и проведены исследования физико-механических свойств как жидкой композиции, так и полученных ЛКП. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства лакокрасочной композиции и ЛКП на ее основе

№ п/п	Наименование показателей	ГОСТ методик измерений	Результаты измерений
1	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при температуре (20±2) °С, с	8420-74	80
2	Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С, ч	19007-73	0,3
3	Совместимость с окрашиваемой поверхностью: металла пластмассы дерева бетона	29318-92	Совместима Совместима Совместима Совместима
4	Твердость покрытия по маятниковому прибору М-3, усл. ед.	5233-89	0,1
5	Удельное объемное сопротивление покрытия, Ом·м	20214-86	$1,4 \cdot 10^{-4}$
6	Эффективность ослабления ЭМИ в диапазоне 0.15-1000 МГц, дБ	16842-82	20 – 45

Исследуемая композиция может быть нанесена на различные поверхности (металл, пластмассу, дерево, картон, бетон) и имеет хорошую адгезию к ним. Благодаря высокой эффективности ослабления ЭМИ в диапазоне частот 0,15 – 1000 МГц разработанная лакокрасочная композиция может быть успешно использована для защиты людей и техники от воздействия ЭМИ.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что Ме-УВ, содержащие металлы подгруппы железа, благодаря наличию в их структуре высокодисперсных металлов и структурно упорядоченного углерода обладают целым комплексом полезных макросвойств: высокой электропроводностью, хорошей адгезией и смачиваемостью полимерными связующими, что позволяет рассматривать их как перспективные наполнители полимеров для получения токопроводящих композитов с ρ_v от 10^6 до 10^{-4} Ом·м.

Литература

1. Сафонова, А.М. Формирование высокодисперсных металлов и структурно упорядоченного углерода в составе металлоуглеродных волокон / А.М. Сафонова [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 342 – 348.
2. Полимерная композиция: пат. на полезную модель № 49975 Украина, МПК⁷, C08L 77/00; заявл. 10.08.09; опубл. 12.01.10.
3. Сафонова, А.М. Металлоуглеродные волокнистые наполнители и полимерные композиции на их основе / А.М. Сафонова, Л.Е. Шпилевская // Перспективные материалы. – 2003. – №3. – С. 16 – 20.
4. Миронов, В.С. Электропроводящие полимерные композиты: обз. инф. БелНИИНТИ / В.С. Миронов. – Минск: БелНИИНТИ, 1991. – 64 с.
5. Сафонова, А.М. Металлоуглеродные волокна и композиции на их основе / А.М. Сафонова, Л.Е. Шпилевская, О.В. Сметанина // Вопр. материаловедения. – 2009. – № 1 (57). – С. 170 – 181.

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА,
ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА,
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И
ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА**

**В. И. Дубкова¹, Л. В. Овсенко¹, В. Г. Комаревич¹,
Л. В. Кульбицкая¹, Ю. В. Медведев²**

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь, e-mail: dubkova@igic.bas-net.by

²ОАО «Томскгазпром», г. Томск, Россия

В последние годы все большее применение в качестве модификаторов полимерных материалов получают углеродные наноматериалы. Разработана достаточно широкая номенклатура наноразмерных частиц углерода, которые находят практическое применение при создании нанофазных или нанокомпозиционных материалов. Из них большой практический интерес представляют высокодисперсные углеродные материалы, получаемые из доступного и дешевого сырья – природного и попутных газов. Перспективным объектом модификации являются крупнотоннажные полимеры, поскольку введением небольшого количества наночастиц можно существенно расширить области их применения.

Целью настоящей работы было исследование влияния ультрадисперсного углерода (УДУ), полученного из природного газа, на кристаллическую структуру и деформационные свойства полиэтиленовых композиций.

В работе использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) производства АК «СИБУР-Томскнефтехим» и УДУ производства ОАО «Томскгазпром», состоящий из аморфного углерода, углеродных нанотрубок и небольшого количества графита. Содержание наполнителя варьировали в пределах 0,5 – 2,5 мас. %. Образцы композитов получали по порошковой технологии:

предварительно готовили сухие смеси УДУ с полиэтиленом в агатовой ступке путем тщательного перемешивания, затем проводили монолитизацию по методу термокомпрессионного пресования. Рентгеновские дифракционные кривые снимали на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_α излучении. Анализ фазового состава, размера областей когерентного рассеяния (ОКР), степени кристалличности исходных полимеров, смесевых порошковых композиций с УДУ и таблетированных осуществляли с использованием программных пакетов «Powder X» и «WinXpow» (Version 1.04, Yan.-1999) и базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2» (Version 1.21, may-1999). Деформируемость, являющаяся важнейшей инженерной характеристикой полимерных конструкционных материалов среди механических свойств, определяли термомеханическим методом [1].

Результаты исследований показали следующее. Основной кристаллической фазой упорядоченной области полимера во всех образцах является β -полиэтилен, кристаллизующийся в орторомбической сингонии. Даже слабые механические воздействия на исходные (ненаполненные) полимеры нарушают их кристаллическую структуру: при незначительном изменении рентгеновской степени кристалличности имеет место изменение соотношений кристаллографических модификаций кристаллической фазы в сторону уменьшения моноклинной сингонии, вплоть до полного ее исчезновения в монолитизированном СВМПЭ. Для ПЭВД наблюдается уменьшение размеров ОКР орторомбической и моноклинной модификаций и увеличение микронапряжений в элементарной ячейке.

Введение в полимеры УДУ приводит к монотонному изменению рентгеновской степени кристалличности уже в смесевых порошковых составах, в наибольшей степени наблюдающееся в композициях с СВМПЭ. Тенденция к увеличению степени кристалличности полимеров сохраняется и при переработке смесевых составов в блочные композиты. Причем в наиболее

выраженной форме это наблюдается для композитов на основе ПЭВД (рис. 1, а, кривая 1). Для СВМПЭ композитов с увеличением содержания УДУ наблюдается экстремальное изменение степени кристалличности (при наполнении 1, 5 мас. %). Дальнейшее увеличение концентрации тормозит процесс кристаллизации вследствие увеличения вязкости системы. Введение УДУ в СВМПЭ уже в количестве 0,5 мас. % приводит к резкому уменьшению содержания орторомбической модификации кристаллической фазы полимера, при концентрации УДУ 1,5 мас. % наблюдается всплеск в сторону увеличения, при дальнейшем повышении содержания УДУ в композите соотношение кристаллографических сингоний изменяется снова в сторону уменьшения орторомбической (рис. 1, б, кривая 2).

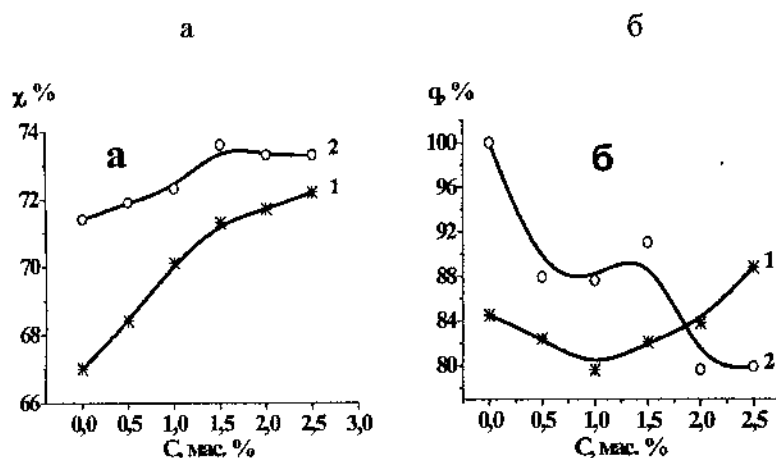


Рис. 1. — Степень кристалличности (а) и содержание орторомбической сингонии (б) при различных содержаниях УДУ в композитах на основе ПЭВД (1) и СВМПЭ (2)

В ПЭВД композитах ход кривой содержания орторомбической сингонии при последовательном увеличении УДУ иной.

Вначале (в интервале введения УДУ 0,5 -1,0 мас. %) наблюдается небольшое её уменьшение (рис. 1, б, кривая 1). В дальнейшем кривая идёт вверх и при введении УДУ в ПЭВД в количестве 2,5 мас. % содержание орторомбических кристаллических структур превышает таковое для ненаполненного полимера. Данные рентгенофазового анализа также показывают, что введение УДУ в полимеры приводит к неоднозначному изменению размеров орторомбических кристаллитов. При содержании в СВМПЭ УДУ до 1 мас. % имеет место уменьшение размеров ОКР, при концентрации 1,5 мас. % наблюдается значительное увеличение (рис. 2, а, кривая 2). При концентрации УДУ в полимере 2 – 2,5 мас % наблюдается резкое уменьшение размеров образующихся кристаллитов. Ход кривой микронапряжений в элементарной ячейке аналогичен (рис. 2, б, кривая 2), но носит обратный характер: с уменьшением размеров ОКР микронапряжения увеличиваются и наоборот.

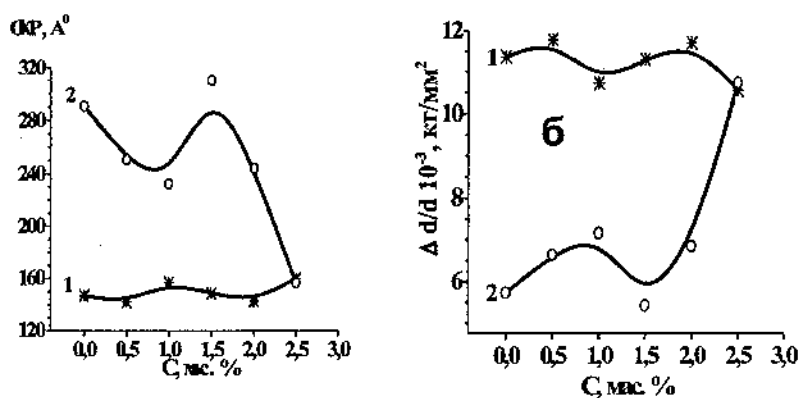


Рис. 2. Размеры ОКР (а) орторомбической сингонии и микронапряжения в кристаллической ячейке (б) при различных содержаниях УДУ в композитах на основе ПЭВД (1) и СВМПЭ (2)

В ПЭВД композитах изменения размеров ОКР при возрастающем содержании УДУ хотя и носят экстремальный характер (всплеск в сторону увеличения при содержании УДУ 1.0 мас. %), однако отклонения в размерах, также как и в величинах микронапряжений в элементарной ячейке, в сравнении с исходным полимером и с СВМПЭ композитами выражены в меньшей степени (рис. 2, а, кр. 1). В отличие от СВМПЭ композитов при введении УДУ в ПЭВД в количестве 2.5 мас. % наблюдается увеличение размеров ОКР, превышающее для ПЭВД ненаполненного. В той же последовательности, только в обратную сторону, изменяются и микронапряжения в кристаллической ячейке (рис. 2, б, кривая 1).

Введение УДУ в СВМПЭ и ПЭВД отражается также на параметрах аморфной фазы полимеров. Степень упорядоченности данной компоненты полимерных систем уменьшается: на дифрактограммах наблюдается последовательное увеличение полуширины диффузионных максимумов, что говорит о возрастании неоднородности и дефектности аморфной составляющей.

Изменение структурных характеристик СВМПЭ и ПЭВД под влиянием УДУ при кристаллизации из расплавов находит свое отражение в деформационных свойствах получаемых композитов. При этом имеются существенные различия в температурной зависимости деформируемости композитов на основе СВМПЭ матрицы и ПЭВД. На термомеханических кривых композитов СВМПЭ с УДУ фиксируется значительное понижение температур фазовых переходов и увеличение деформации во всех составах (рис. 3, кривые 1—3). Отчетливо обнаруживаются две области α -релаксации, обусловленные сегментальной подвижностью цепей в неупорядоченной (аморфной) области полимера. Первая из них связана с проявлением сегментальной подвижности в адсорбционном (граничном) слое полимера и свидетельствует об активном влиянии поверхности нанокремнезёмной добавки на процесс кристаллизации СВМПЭ из расплава.

Для композитов на основе ПЭВД понижение температуры стеклования (T_g) наблюдается только при введении 0,5 мас. % УДУ (рис. 3, кривая 6). При увеличении концентрации УДУ наблюдается смещение T_g в сторону увеличения вплоть до температуры 105 °С. Если рассматривать взаимосвязь температуры стеклования со степенью кристалличности, то следует отметить, что обычно с ростом степени кристалличности величина T_g аморфных областей смещается в сторону более высоких температур. В конкретном случае проявляются нормальная и «аномальная» зависимости T_g от степени кристалличности полиэтилена. Принимая во внимание полученные данные рентгеноструктурного анализа, наблюдаемое можно объяснить следующим.

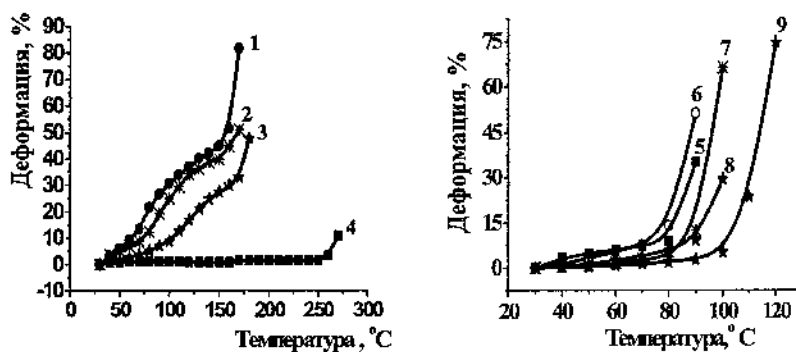


Рис. 3. Термомеханические кривые СВМПЭ (4), ПЭВД (5) ненаполненных и содержащих 0,5 % мас. % (1, 6); 1,0 (8); 1,5 (2, 7) и 2,5 мас. % УДУ

В высококристаллических полимерах роль аморфной фазы играют дефекты кристаллической решетки, и релаксационные процессы в полимере в сильной степени связаны с движением специфических поворотных изомеров, представляющих собой дефекты в почти параллельной укладке цепей [2]. При кристаллизации СВМПЭ в присутствии УДУ наблюдается увеличение

содержания моноклинной кристаллографической сингонии, а именно она наименее устойчива и имеет дефектные и рыхлые слои. Для ПЭВД композитов, как показано на рис. 1, при наполнении УДУ выше 1,0 мас. % доля орторомбической модификации, являющейся наиболее устойчивой, увеличивается. Наблюдаемая при этом всё увеличивающаяся степень кристалличности ПЭВД при повышении концентрации УДУ приводит к адекватному возрастанию ориентации цепей в аморфных областях, что ведет к ограничению их подвижности и повышению T_g композитов. Выявлено также повышение теплостойкости по Вика до 110 °С при содержании 2,0 мас. % УДУ в ПЭВД. Этот положительный фактор представляет большой практический интерес с точки зрения расширения температурного диапазона использования ПЭВД композитов и эксплуатации.

Литература

1. Бартенев, Г. М. Курс физики полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленеv. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
2. Перепечко, И. И. Акустические методы исследования полимеров / И. И. Перепечко. – М.: Химия, 1973. – 296 с.

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ТВЕРДОФАЗНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ В НАНОСТРУКТУРНЫХ
ВОЛОКНАХ И ПОРОШКАХ**

Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Л.В. Титова
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: ulya@igic.bas-net.by

За последнее десятилетие в области структурных исследований материалов сформировалось новое направление – изучение самоорганизации, особенностей структуры и свойств наноразмерных и наноструктурных веществ.

Следует отметить, что нанокристаллические порошки легко агломерируют, поскольку обладают высокой нескомпенсированной поверхностной энергией, и требуют специальных приемов при изготовлении из них изделий. В связи с чем представляется перспективным получать порошковые и волокнистые материалы, которые обладают контролируемыми микронными размерами и нанокристаллической структурой. Такие материалы могут храниться в обычных условиях без потери свойств, они технологичны в керамическом производстве, их можно использовать как исходные порошки при получении керамических изделий и в качестве активных наполнителей в композитах с различными матрицами.

Целью настоящей работы было исследовать процессы формирования нанозерен тугоплавких оксидов в волокнистых и порошковых материалах, а также протекающие твердофазные реакции при их термообработке. Для синтеза волокнистых оксидных материалов был применен метод шаблонов (биомиметик), который позволяет получать неорганические изделия сложной формы, имитирующие объекты биологического происхождения. В качестве исходного шаблона использовали

гидратцеллюлозные нити, имеющие сложную архитектуру: каждое моноволокно целлюлозы состоит из микрофибрилл, которые включают кристаллические и аморфные области. Макромолекулы полимера имеют боковые ОН- и СОН-группы, способные образовывать комплексы. С целью получения индивидуальных наноструктурных оксидов гидратцеллюлозные нити пропитывались растворами солей различных металлов: циркония, алюминия, иттрия, магния, титана, хрома, редкоземельных металлов и других. Если необходимо было получить би- или поликомпонентные наноструктурные оксидные материалы, то приготавливали смеси растворов солей в соответствующих пропорциях. В процессе пропитки ионы металлов вместе с растворителем проникали в объем целлюлозного полимера и образовывали аквакомплексы с его боковыми группами. Солеосодержащие волокна после сушки термообработывали по специальному режиму. В процессе нагревания полимерная матрица удалялась, неорганические соли подвергались гидролизу с образованием гидроксидов металлов, которые при повышении температуры диссоциировали, и формировались нанозерна оксидов, зафиксированные в определенных позициях исходного шаблона. Полученные оксидные волокна полностью повторяли макроструктуру исходных нитей в уменьшенном масштабе и состояли из нанозерен оксидов металлов. Они обладали высокой реакционной активностью, пористостью 85 – 90 %, удельной поверхностью 120 – 220 м²/г в зависимости от состава и температуры термообработки (рис. 1). Высокодисперсные порошки получали размалыванием наноструктурных оксидных волокон в шаровой или планетарной мельнице с последующим просеиванием на калиброванных ситах.

Кристаллическую структуру волокнистых порошков исследовали с помощью рентгенофазового анализа, который выполнялся на установках ДРОН-2 и ДРОН-3, запись дифрактограмм проводилась в интервале углов 2θ от 5 до 110°

со скоростью 0,5°/ мин, использовалось монохроматизированное излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Идентификация кристаллических фаз проводилась по картотеке JCPDS. Количественный фазовый анализ выполняли, используя метод сравнения интегральных интенсивностей рефлексов фаз оксида определяемого элемента и внутреннего стандарта – оксида магния или алюминия, отожженных при 1600 °С.

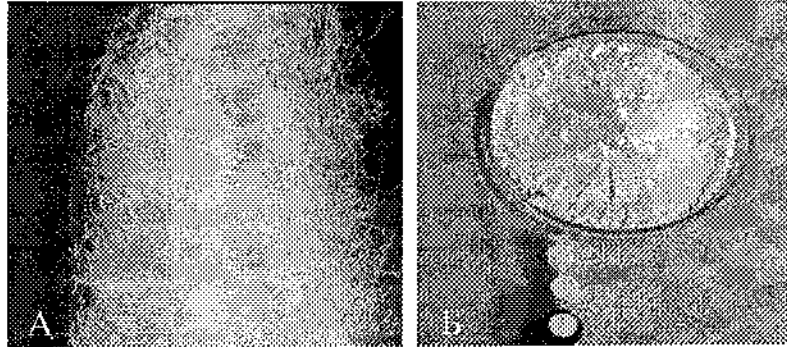


Рис. 1. Наноструктурные волокна (А) и порошки (Б) частично стабилизированного ZrO_2

Размер кристаллитов оксидов определяли по методу ОКР (область когерентного рассеяния). Уширение рефлексов, обусловленное размерным фактором, связано со средним размером кристаллита формулой Шеррера:

$$L_{hkl} = R \cdot (0,94 \lambda / \beta \cdot \cos \theta), \quad (1)$$

где L_{hkl} – размер кристаллита, λ – длина волны излучения, β – физическое уширение рефлекса, θ – половина угла, отраженного от плоскости кристалла луча, R – расстояние от образца до приемника отраженного луча. Учитывая, что пористость наноструктурных порошков составляла около 90 %, и они спекались в свободно насыпанном состоянии без приложения давления, можно считать, что дисклинации в кристаллитах оксидов, которые могли бы исказить результаты, практически

отсутствовали. Вышеуказанным методом были получены наноструктурные порошки оксидов металлов, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Составы наноструктурных оксидных порошков

Одно-	Бикомпонентные		Поликомпонентные
Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	$\text{CaO} + \text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{TiO}_2$
MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$	$\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$	$\text{ZrO}_2 + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$
TiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 + \text{MgO} + \text{Y}_2\text{O}_3$
Y_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	$\text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
La_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$	$\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$	$\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
ZrO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
HfO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2 - \text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{PbO}$
SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	$\text{HfO}_2 - \text{CeO}_2$	

Микроструктуру поверхности порошков и волокон изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO Zeiss 1420 с увеличением 2000 – 30 000 крат, а размер наночастиц порошков определяли с помощью просвечивающего микроскопа JSM – 200А при ускоряющем напряжении 20 kV с увеличением 100 000 – 120 000 крат (рис. 2). Физико-химические свойства порошков – насыпную и пикнометрическую плотность определяли стандартными методами. Удельную поверхность и адсорбционную способность порошков оксидов оценивали по поглощению азота, используя метод БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера) с использованием анализатора поверхности и пористости ASAP 2020, фирмы «Micromeritics» (USA).

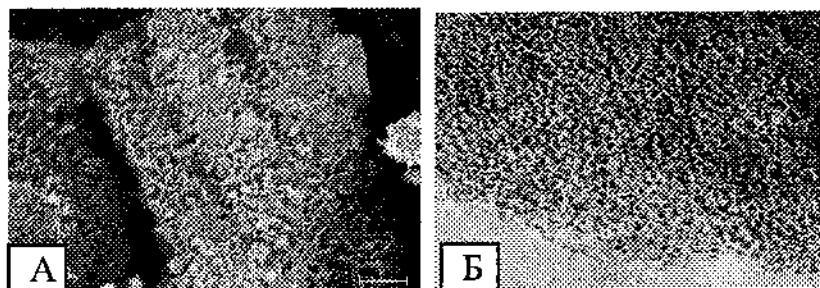


Рис. 2. Микроструктура (А) и наноструктура (Б) волокна Al_2O_3 , отожженного при $750\text{ }^\circ\text{C}$

Исследование термохимических процессов разложения и окисления соледержащих целлюлозных волокон показало, что реакции термолитического разложения полимера сопровождаются дегидратацией адсорбированных солей, их частичным гидролизом с образованием промежуточных продуктов – гидроксидов металлов, у которых в области температур $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ отщепляется вода, и образуются наноразмерные зерна оксидов. Благодаря малым размерам, высокой нескомпенсированной поверхностной энергии кристаллиты в момент их формирования могут реагировать друг с другом, образуя твердые растворы или соединения, которые в обычных условиях реализуются при более высоких температурах. Результаты исследования кристаллической структуры оксида алюминия подтвердили, что до $700\text{ }^\circ\text{C}$ он находился в рентгеноаморфном состоянии, выше $750\text{ }^\circ\text{C}$ он кристаллизовался в кубической сингонии (γ -фаза), при $900\text{ }^\circ\text{C}$ происходила его трансформация в θ - или σ -фазу, а при $1100 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ – в α -корунд. Дальнейшее повышение температуры отжига до $1400 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$ не вызывало его структурных изменений, но сопровождалось ростом кристаллитов.

Диоксид циркония кристаллизовался при $400 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ в тетрагональной структуре и в трехкомпонентной смеси с оксидами иттрия и алюминия образовывал тройной твердый раствор, который существовал в области температур $600 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$. При нагревании бикомпонентных смесей – нанокри-

сталлических оксидов магния и алюминия до 600 -700 °С образовывалась шпинель, а у оксидов иттрия и алюминия – гранат. Обычно эти соединения формируются выше 1200 °С. При взаимодействии оксидов алюминия и хрома формировались твердые растворы со структурой перовскита, а при взаимодействии оксида алюминия и титана образовывалось соединение – титанат алюминия, температура образования которого лежит выше 1500 °С.

Структурные трансформации тугоплавких оксидов сопровождалась изменением величины кристаллитов. Их начальные размеры в момент кристаллизации Al_2O_3 и ZrO_2 тетрагональной фазы были равны 2 – 7 нм, а моноклинная фаза ZrO_2 имела размер частиц 19 – 21 нм. С повышением температуры размер кристаллитов увеличивался, но в системе $Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2$ образовавшиеся наночастицы Al_2O_3 в области температур 1200 – 1500 °С тормозили рост наночастиц диоксида циркония, и их размер не превышал 50 – 60 нм.

Из синтезированных наноструктурных оксидов металлов были получены термостойкие композиционные материалы с керамической и полимерной матрицей с повышенными техническими характеристиками (рис. 3).

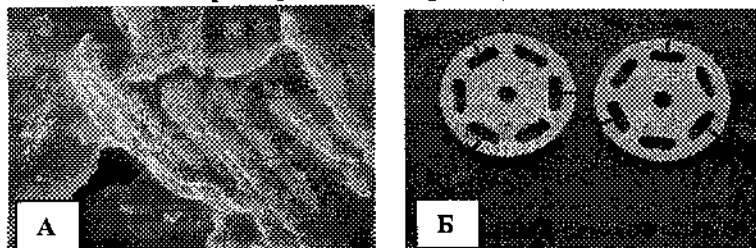


Рис. 3. Микроструктура керамического композита (А) и детали индуктора из него (Б)

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Л.Баярчимэг¹, Э.М.Шпилевский², Ф.Ф. Комаров³,
В.Ф.Стельмах³, С.В. Адашкевич³, Г.Шилагарди¹,
Ц. Хандмаа¹

¹Монгольский государственный университет, г. Улан-Батор,
chimgee_l61@yahoo.com

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, shpilevsky@itmo.by

³Белорусский государственный университет, г. Минск

Введение

Углеродные нанотрубки представляют собой графеновые сетки, свернутые в трубки, и могут быть открытыми и закрытыми, одностенными и многостенными с расстоянием между стенками около 0,35 нм. На концах закрытых нанотрубок помимо шестиугольных ячеек, характерных для структуры графита, присутствуют пятиугольные ячейки.

Зонная структура одностенных нанотрубок определяется их диаметром и углом между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Углеродные нанотрубки проявляют проводниковые или полупроводниковые свойства. Внешнее магнитное поле способно изменять ширину запрещенной зоны полупроводниковой трубки и даже переводить ее в проводящее состояние. Проводимость углеродных нанотрубок, легированных калием или бромом, при 300 К превышает проводимость чистых нанотрубок более чем в 30 раз [1].

В настоящей работе обобщены результаты исследований магниторезонансных свойств многостенных углеродных нанотрубок.

Методика эксперимента

Исследовались два типа очищенных одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных декомпозицией СО и Fe(CO)₅ (I), лазерным распылением графита (II) [2] (рис. 1) и

многостенных углеродных нанотрубок, полученных из метана при высоковольтном разряде (рис. 2).

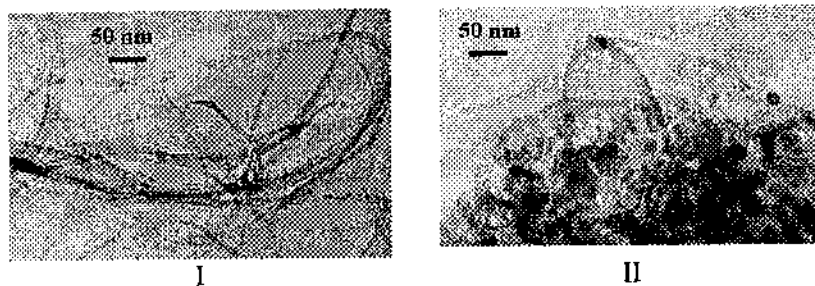


Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение очищенных одностенных УНТ, сформированных декомпозицией CO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (I) и лазерным распылением (II)

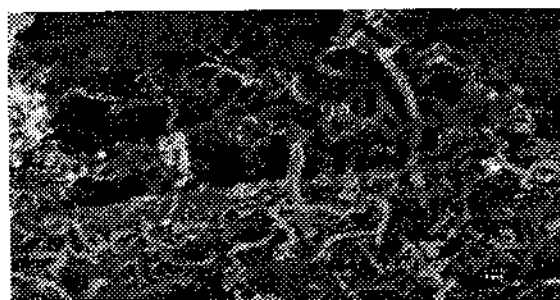


Рис. 2. Изображение многостенных углеродных нанотрубок в растровом электронном микроскопе

Магниторезонансные свойства нанотрубок рассматриваются нами на основе модели, учитывающей наличие в реальных образцах нанотрубок совокупности магниторезонансных центров нескольких типов с различными степенями взаимодействия между собой. При этом мы полагаем, в соответствии с известными литературными данными и данными, полученными нами, что:

– в идеальной бездефектной углеродной структуре вследствие слабого спин-орбитального взаимодействия диссипация спиновой энергии (спин-решеточная релаксация) существенно меньше,

нежели для других атомных структур с большими значениями Z . Это является предпосылкой формирования в таких углеродных системах сравнительно узких линий магнитного резонанса (МР) [3];

– существенным фактором усиления диссипации энергии из системы углеродных спинов является спин-спиновое взаимодействие их с парамагнитными центрами соседних атомов (молекул) с повышенной спин-решеточной релаксацией энергии (молекулярный кислород, магнитные атомы металлов);

– характер структурной организации углеродных атомов (размерность элементов 0-, 1-, 2-М) может влиять на особенности спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в связи с особенностями низкоразмерной делокализации в них электронов [4 – 6];

– в системе реальных углеродных нанотрубок содержатся нанотрубки с различной степенью структурной дефектности: идеальные одномерные (1-М); сложные связки трубок с различной хиральностью; трубки с наружными и внутренними кластерами магнитных металлов-катализаторов (Fe, Ni и др.) с различным атомным составом и с различным характером связи с углеродными структурами, с 0-мерными магнитными кластерами из углеродных атомов, с различной степенью упорядочения и разными размерами, с различным характером взаимодействия с 1-мерными углеродными структурами;

– парамагнитные молекулы атмосферного кислорода эффективно взаимодействуют с парамагнитными центрами углеродной системы (кислородный эффект) [4 – 6].

Образцы нанотрубок исследованы при помощи спектрометра ЭПР RadioPAN SE/X-2543 в 3-см диапазоне. В идентичных условиях измерялись спектры магнитного резонанса углеродных нанотрубок на воздухе и в вакууме при синфазном и квадратурном детектировании при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц.

Измерения выполнены при максимальной мощности СВЧ в вакууме и на воздухе для синфазной и квадратурной регистрации атмосферного кислорода.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Анализ спектров МР (рис. 3, 4) показывает, что для обеих технологий получения образцов действительно характерно

формирование весьма интенсивных сигналов МР с широкими спектральными линиями сложной формы, типичных для неоднородно уширенных спектров от разнотипных центров. Вместе с тем для образцов обоих типов существенно проявление «кислородного эффекта» в широком интервале магнитных полей, т.е., обратимое увеличение сигнала МР, измеряемого после удаления

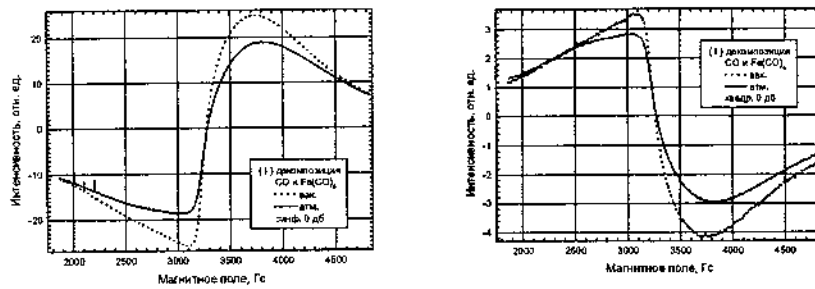


Рис. 3. Спектры магнитного резонанса нанотрубок, полученных декомпозицией CO и Fe(CO)₅. Измерения выполнены при максимальной мощности СВЧ в вакууме и на воздухе для синфазной и квадратурной регистрации

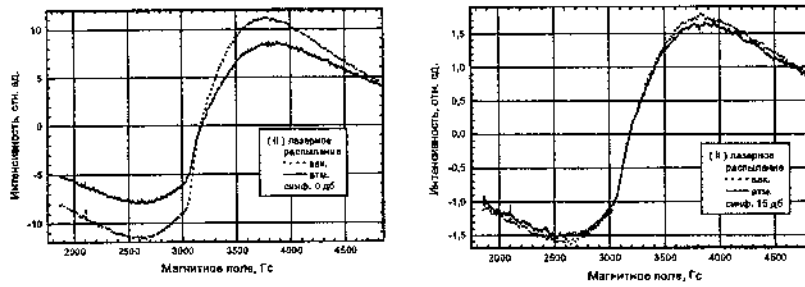


Рис. 4. Спектры магнитного резонанса нанотрубок, полученных лазерным распылением. Измерения выполнены в вакууме и на воздухе при синфазной регистрации при максимальной мощности СВЧ и ослаблении 15 дБ

Существенно, что в широком интервале магнитных полей образцы проявляют эффект парамагнитного насыщения; сигналы МР содержат также квадратурную составляющую.

Указанный характер спектров магнитного резонанса систем реальных нанотрубок подтверждает общие закономерности спинового взаимодействия в неоднородных системах, но позволяет также выявить и некоторые важные особенности, характерные только для данных углеродных систем. Известно, что явление обратимого подавления сигнала парамагнитного резонанса молекулярным кислородом обычно проявляется для углеродных парамагнитных центров со значениями g -фактора $g=2,0027\pm 0,0003$ и ΔH в пределах $0,3 \dots 5$ Гс [2 – 6].

Парамагнитные центры систем с широкими линиями ЭПР, как правило, характеризуются короткими временами парамагнитной релаксации, не проявляют явления заметного магнитного насыщения и обычно не имеют квадратурных сигналов при измерениях на частотах модуляции магнитного поля 100 кГц.

Регистрация сигналов магнитного резонанса с указанными особенностями может свидетельствовать о том, что в 1-мерной спиновой системе углеродных нанотрубок проявляются особые механизмы неоднородного уширения, связанные с особенностями реальной структуры этой магнитной системы. Возможным механизмом такого специфического «кислородного эффекта» может быть (кроме проявления эстафетного механизма диссипации спиновой энергии при наличии разнотипных взаимодействующих магнитных комплексов C_7-O_2) проявление дополнительных локальных дальнедействующих магнитных полей от кластеров металлов-катализаторов с ферро- или антиферромагнитным типом упорядочения или проявление эффекта спиновой диффузии вдоль одномерной системы УНТ. Такие воздействия могут обеспечивать существенные флуктуации эффективных магнитных полей у углеродных парамагнитных центров, не приводящие к усилению диссипации их спиновой энергии, т. е. линии МР уширяются неоднородно, но отдельные спиновые пакеты могут иметь большие времена релаксации.

Как видно из рис. 3 – 5 для исследуемых образцов характерны сигналы магнитного резонанса с суперлоренцевой формой

спектральной линии (пологие крылья при сравнительно крутом спаде при $g \sim 2$) [4 – 6].

Эффективность очистки исходного сырья многостенных нанотрубок от металлов-катализаторов после травления в кислоте показана на рис. 5. Видно, что с учетом сигнала калибровочного образца рубина интенсивность сигнала ЭПР после травления в азотной кислоте уменьшилась приблизительно в 30 раз.

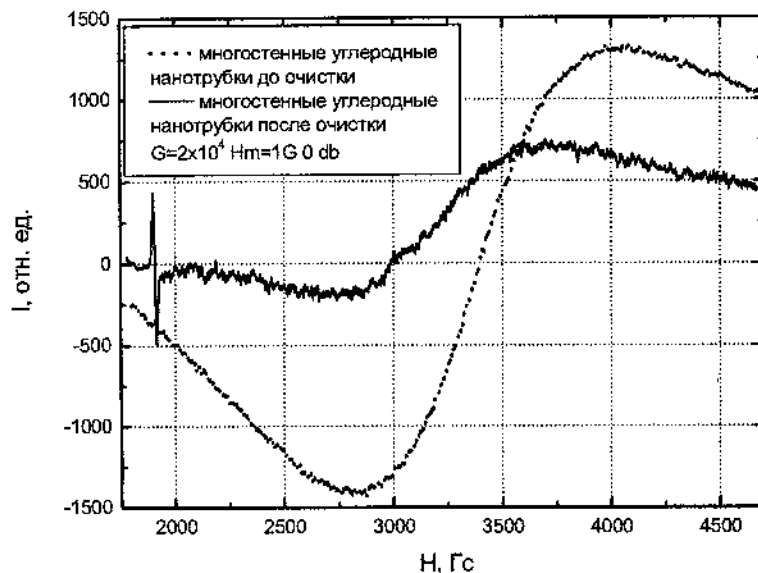


Рис. 5. Спектры магнитного резонанса многостенных углеродных нанотрубок до и после очистки. Измерения выполнены на воздухе при синфазной регистрации и максимальной мощности СВЧ

В пользу наличия вариантов магнитного упорядочения в исследуемых системах, формирующихся на основе частиц металлов-катализаторов, свидетельствуют электронно-микроскопические исследования. Однако следует подчеркнуть, что вклад в общий широкий сигнал магнитного резонанса вносят как магнитно-резонансное поглощение указанными кластерами металлов-катализаторов, так и специфические неоднородно уширенные

резонансные линии парамагнитных центров упорядоченных углеродных структур, неупорядоченных углеродных кластеров, а также их ассоциатов с кластерами металлов-катализаторов.

Выводы

1. Интенсивные и широкие сигналы магнитного резонанса для исследуемых образцов свидетельствуют о высокой удельной концентрации разнотипных магнитных центров.

2. Высокая интенсивность магнитного резонанса свидетельствует о влиянии локальных магнитных полей металлов-катализаторов на находящиеся в их окрестности магнитные моменты углеродных структур.

Литература

1. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения: учеб. пособие / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
2. Адашкевич, С.В. Особенности радиоспектроскопии одномерных углеродных структур / С.В. Адашкевич [и др.] // IV International Conference «New electrical and electronic technologies and their industrial implementation». – Zakopane, 2005. – P. 326 – 329.
3. Адашкевич, С.В. Сорбционно-активные фуллереноподобные углеродные материалы / С.В. Адашкевич [и др.] // Материалы, Технологии, Инструменты. Спец. выпуск: материалы Респ. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии «НОМАТЕХ-98». Тез. докл. – 1998. – Т. 3, № 2. – С. 134 – 135.
4. Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сб. науч. тр. / Минск: Изд-во БГУ, 2000. – 209 с.
5. Stelmakh, V. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials / V. Stelmakh [et al.] // Polish Journal of applied chemistry, 2000. – XLIV, №. 4. P 227 – 234.
6. Стельмах, В.Ф. Особенности ЭПР-спектроскопии системы центров с различными временами релаксации / В.Ф. Стельмах, Л.В. Стригуцкий // Журн. приклад. спектроскопии. – 1998. – Т. 65, № 2. – С. 224 – 229.

**ПЕРЕХОД ПАЙЕРЛСА ПРИ АКСИАЛЬНОМ
РАСТЯЖЕНИИ ОДНОСЛОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ
НАНОТРУБКИ ТИПА ZIG-ZAG (6, 0)**

Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, О.Н. Бубель, С.А. Вырко
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, e-mail: poklonski@bsu.by

В работе [1] нами было показано, что в однослойной углеродной нанотрубке (УНТ) типа *armchair* (5, 5) при ее аксиальном растяжении происходит деформационный фазовый переход узкозонный полупроводник – металл. Недеформированная УНТ в своем основном состоянии (низкие температуры) в результате пайерлсовских дисторсий [2] имеет кекулевскую структуру [3] химических С–С-связей и, как следствие, энергетическую щель порядка 0,1 эВ в электронном зонном спектре. При растяжении УНТ (5, 5) на 5 % характер димеризации С–С-связей меняется, и щель в электронном энергетическом спектре исчезает.

В [4] мы показали, что УНТ типа *zig-zag* ($n, 0$) в случае n , кратных 3, также имеют кекулевское основное состояние. В данной работе с помощью квантово-химических методов проведен расчет изменения структуры и электронного энергетического спектра УНТ типа (6, 0) при ее аксиальном растяжении.

Полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей с параметризацией гамильтониана PM3 [5] были проведены расчеты геометрической структуры однослойной углеродной нанотрубки типа *zig-zag* (6, 0). Расчеты проводились для бесконечной одномерной периодической структуры с использованием граничных условий Борна – фон Кармана. Использовалась расчетная ячейка длиной в три периода вдоль оси нанотрубки, состоящая из 72 атомов углерода. Результаты расчетов основного состояния нанотрубки при отсутствии внешних сил приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что в основном состоянии УНТ

(6, 0) имеет кекулевскую структуру с разностью длин химических связей приблизительно 0,005 нм. При этом связи одного типа (длинные или короткие), направленные вдоль и поперек оси нанотрубки, слегка различаются. Кекулевская структура приводит к появлению в электронном энергетическом спектре нанотрубки между зоной проводимости и валентной зоной энергетической щели [3]

$$E_g = 2(t_s - t_l), \quad (1)$$

где t_s и t_l — интегралы перескока электрона для короткой и длинной связей соответственно.

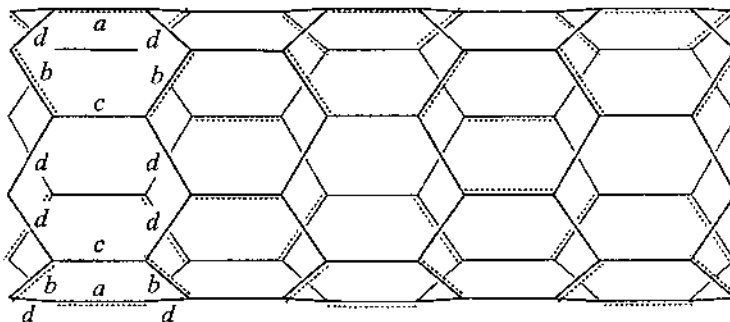


Рис. 1. Геометрия углеродной нанотрубки (6, 0) в основном (недеформированном) состоянии. Длина фрагмента (три периода трансляции) $l_0 = 1,2776$ нм. Длины химических связей в ангстремах: $a = 1,392$, $b = 1,404$, $c = 1,437$, $d = 1,449$

Результаты расчетов изменения длин химических связей УНТ (6, 0) при ее адиабатическом растяжении вдоль оси нанотрубки приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что при удлинении нанотрубки $(l - l_0)/l_0$ на 8% происходит структурный фазовый переход, в результате которого УНТ (6, 0) приобретает структуру, изображенную на рис. 3, с двумя типами химических связей: длинными — направленными вдоль оси нанотрубки, и короткими — направленными поперек оси нанотрубки. Результаты расчетов в приближении сильной связи электронной энергетической зонной структуры УНТ (6, 0) с изображенной на

рис. 3 структурой химических связей показывают, что для такой структуры связей, в отличие от кекулевской (которая изображена на рис. 1), энергетическая щель в электронной зонной структуре отсутствует, т. е. она имеет металлический характер электрической проводимости.

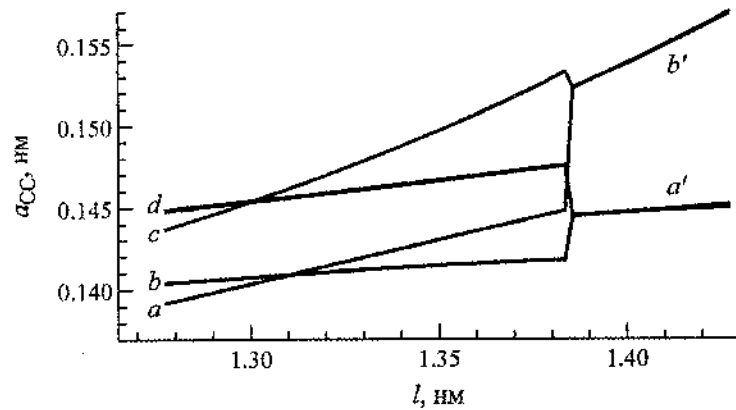


Рис. 2. Зависимость длин C–C-связей в нанотрубке (6, 0) при аксиальном растяжении от длины фрагмента l

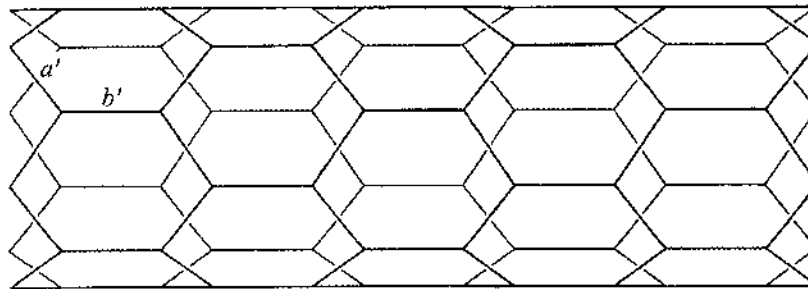


Рис. 3. Геометрия углеродной нанотрубки (6, 0) в растянутом на $\approx 11\%$ состоянии (после перехода Пайерлса при 8%-м растяжении). Длина фрагмента (три периода трансляции) $l = 1,4136$ нм. Длины связей в ангстремах: $a' = 1,449$, $b' = 1,553$

Таким образом, наши расчеты предсказывают деформационный фазовый переход узкозонный полупроводник–металл при растяжении УНТ (6, 0) на 8 %.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция» Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф10Р-062).

Литература

1. Poklonski, N.A. Uniaxially deformed (5,5) carbon nanotube: Structural transitions / N.A. Poklonski [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 464, no. 4 – 6. – P. 187 – 191.
2. Пайерлс, Р. Квантовая теория твердых тел / Р. Пайерлс. – М.: Иностран. Лит., 1956. – 260 с.
3. Okahara, K. Band structures of carbon nanotubes with bond-alternation patterns / K. Okahara [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 219, no. 5 – 6. – P. 462 – 468.
4. Поклонский, Н.А. Характер чередования химических связей в углеродных нанотрубках / Н.А. Поклонский [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. – Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2006. – С. 265 – 269.
5. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods / J.J.P. Stewart // J. Comp. Chem. – 1989. – Vol. 10, no. 2. – P. 209–264.

**ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА
НАНОПОЛОСОК ГРАФЕНА ТИПА ZIG - ZAG**

Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, О.Н. Бубель, С.А. Вырко
Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь, e-mail: poklonski@bsu.by

Большое внимание, уделяемое в последние годы графену, гексагональному монослою атомов углерода, во многом объясняется перспективой его использования в нанoeлектромеханике, фотонике и спинтронике [1–3]. Разработаны [4] методы получения полосок графена нанометровой ширины. Их электронные свойства сильно зависят от структуры их границ. Возможны два типа однородных границ у монослоя графена [2]: *armchair* и *zig-zag*. В данной работе квантовохимическим полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 [5] мы исследуем электронную структуру нанополосок типа *zig - zag*.

Нанополоской графена типа *zig - zag* называется структура, состоящая из n , соединенных друг с другом углерод-углеродными (C–C) связями зигзагообразных цепей углерода (n zGNR). Она изображена на рис. 1. Чтобы обеспечить ее химическую стабильность, при расчетах свободные углеродные связи на ее границах обычно компенсируются атомами водорода.

При достаточно большом n в приближении сильной связи, учитывающем взаимодействие только ближайших соседей и пренебрегающем возможной димеризацией C–C-связей, ее электронная зонная структура (зависимость энергии π -электрона от (квази)волнового вектора) согласно [3] имеет вид, показанный на рис. 2.

Из-за структурных несовершенств реальных n zGNR точного слияния валентной зоны и зоны проводимости на границе зоны Бриллюэна не происходит, и эксперимент показывает, что n zGNR являются узкощелевыми полупроводниками [1–3].

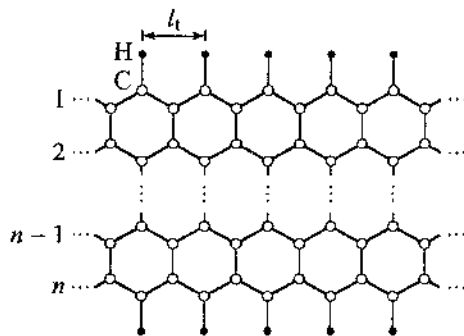


Рис. 1. Схема построения нанополоски графена типа *zig-zag*, состоящей из n зигзагообразных цепей углерода, соединенных друг с другом С-С-связями. Большими светлыми кружками обозначены атомы углерода (С), маленькими темными кружками обозначены атомы водорода (Н), l_1 — период трансляции вдоль зигзагообразной цепи углерода

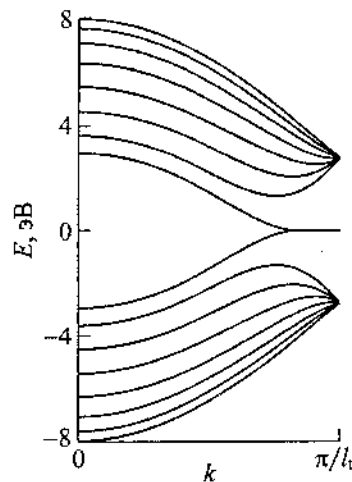


Рис. 2. Зонная структура нанополоски графена $8zGNR$, рассчитанная в приближении сильной связи [3]. E — энергия электрона, k — волновой вектор

Кроме того, $nzGNR$ обладают магнитной активностью: электронные спины на зигзагообразной границе оказываются ферромагнитно упорядоченными. В основном состоянии $nzGNR$ электронные спины на двух упорядоченных границах противоположно направлены, и полный магнитный момент структуры равен нулю. В этом случае $nzGNR$ с малыми n имеют большую щель в электронном зонном спектре и являются изоляторами. Однако при помещении структуры в магнитное поле она становится ферромагнитной и электропроводящей (щель в электронном спектре исчезает).

Для количественной характеристики этих свойств $nzGNR$ мы провели их расчеты полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей РМЗ [5] для различных значений n . Расчеты показывают, что при $n > 6$ щель в электронном энергетическом спектре $nzGNR$ отсутствует.

На рис. 3 приведены электронные зонные структуры для 4zGNR в основных антиферромагнитном (а) и ферромагнитном (б) состояниях. Энергия ферромагнитного состояния больше энергии основного антиферромагнитного состояния на 0,3 эВ на атом углерода. Из рисунка видно, что в антиферромагнитном состоянии в электронном спектре энергий имеется щель, тогда как в ферромагнитном состоянии в щели появляется дополнительная зона (соответствующая электронным состояниям на границе), которая сливается с валентной зоной на границе зоны Бриллюэна. В ферромагнитном состоянии эта зона заполнена наполовину и обуславливает электрическую проводимость n -типа, тогда как в ближайшей валентной зоне появляются дырки

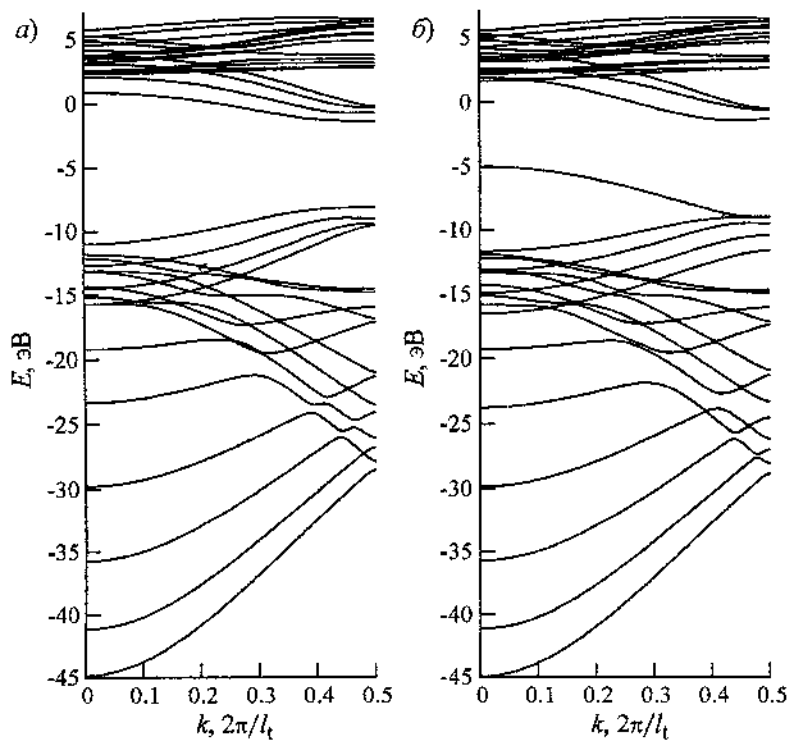


Рис. 3. Расчетная зонная структура нанополоски графена 4zGNR: а) антиферромагнитное состояние, б) ферромагнитное состояние

и она имеет проводимость p -типа. В целом по нашим расчетам углеродная структура 4zGNR в ферромагнитном состоянии является полуметаллом. Изменение характера проводимости n zGNR при включении магнитного поля может быть использовано в нанoeлектронике, например, при конструировании переключающих устройств.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция» Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф10Р-062).

Литература

1. Geim, A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6, no. 3. – P. 183–191.
2. Castro Neto, A.H. The electronic properties of graphene / A.H. Castro Neto [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – Vol. 81, no. 1. – P. 109–162.
3. Dubois, S.M.-M. Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures / S.M.-M. Dubois [et al.] // *Eur. Phys. J. B*. – 2009. – Vol. 72, no. 1. – P. 1–24.
4. Li, X. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors / X. Li [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 319, no. 5867. – Pp. 1229–1232.
5. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods / J.J.P. Stewart // *J. Comp. Chem.* – 1989. – Vol. 10, no. 2. – P. 209–264.

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ**

**В.А. Лиопо, Е.И. Эйсымонт, Л.В. Михайлова, В.А. Струк,
А.В. Никитин**

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
г. Гродно, Беларусь, e-mail: gffh@mail.ru

Введение

В работе [1] показано, что при перемешивании смеси частиц наномодификатора с веществом основы композита (связующее) образуются дивергентные потоки наночастиц j . Это означает, что даже при отсутствии взаимодействия между частицами их концентрация на локальном уровне изменяется в широких пределах. Причем эти изменения носят динамический характер, т. е. в отдельной области композита дивергенция потока частиц принимает как положительные, так и отрицательные значения. При прекращении перемешивания конечное состояние этого динамического процесса оказывается зафиксированным. Это приводит к образованию областей, в которых концентрация частиц наполнителя будет существенно больше, чем средняя концентрация частиц по объему композита [2]. Если учесть взаимодействие между частицами, то вероятность образования указанных кластеров существенно возрастает.

Среднее расстояние между частицами наномодификатора.

Рассмотрим композит, частицы модификатора которого являются сферическими и имеют следующие характеристики:

- r – радиус частицы;
- ρ – плотность вещества частицы;
- C_v – объемная концентрация вещества модификатора композита.

Объем одной частицы равен

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (1)$$

Следовательно, число частиц в единице объема композита равно:

$$\frac{C_v}{V_p} = \frac{3C_v}{4\pi r^3}. \quad (2)$$

Тогда, на одну частицу в среднем приходится объем композита

$$V_1 = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r^3}{3C_v}. \quad (3)$$

Среднее расстояние между соседними частицами наполнителя определяется условием

$$L = (V_1)^{1/3} = \left(\frac{4\pi}{3C_v}\right)^{1/3} \cdot r = Cr. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует, что основным параметром, влияющим на среднее расстояние между соседними частицами модификатора при их статистическом распределении по объему, является размер этих частиц, т. к. объемная концентрация (C_v) имеет степень 1/3.

Для примера рассмотрим систему наноразмерных частиц в матрице композиционного материала. Пусть радиус наночастицы равен 10 нм, а объемная концентрация наполнителя равна 0.5%. В этом случае $L = 90$ нм.

При описании композитов наряду с объемной может быть использована и массовая концентрация наполнителя (C_m). Связь между C_v и C_m достаточно проста и для двухкомпонентного композита определяется следующими условиями.

Пусть масса, объем, плотность наполнителя $j = 1$ и связующего $j = 2$. Тогда

$$C_v = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1}{1 + \frac{V_2}{V_1}} = \frac{1}{1 + \frac{m_2 \cdot \rho_1}{m_1 \cdot \rho_2}}, \quad (5)$$

$$C_m = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{1}{1 + \frac{m_2}{m_1}}. \quad (6)$$

Из формул (5, 6) следует

$$C_v = \frac{1}{1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{1}{C_m} - 1 \right)}, \quad (7)$$

$$C_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{C_v} - 1 \right) \frac{\rho_2}{\rho_1}}. \quad (8)$$

Если композит включает больше двух компонент, но V_j , m_j , ρ_j известны, то связи между $(C_v)_j$ и $(C_m)_j$ примут более сложный вид, но они легко могут быть установлены.

Электростатическое взаимодействие частиц наномодификатора

Частица с размером $r = 10$ нм включает в себя 10^7-10^8 атомов, т. е. для наночастиц большинства веществ можно, взяв $r = 10^{-8}$ м. Для рассматриваемого случая $l = 10^{-6}$ м. При диспергировании крупных объектов для получения наноразмерных частиц невозможно добиться условия их электронейтральности. В следствие статистических распределений атомов по ювенильным поверхностям распределение зарядов в большинстве случаев не будет носить сбалансированный характер. Наночастицы будут нести заряд $+q$ или $-q$. Следовательно, (см. (4)) сила электростатического взаимодействия между заряженными наночастицами будет равна

$$F_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{R_{ij}^2} = 9 \cdot 10^9 \frac{q_i q_j}{R_{ij}^2}, \quad (9)$$

где R_{ij} – расстояние между соседними частицами; q_i , q_j – их электрические заряды; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Среднее значение силы электростатического взаимодействия $\langle F \rangle$ двух ближайших частиц определяется по формуле (9) при $R_{ij} = l$ (см. (4)).

Если не учитывается вязкость среды, то относительное ускорение, получаемое наночастицей в результате электростатического взаимодействия двух соседних частиц, находящихся на расстоянии R_{ij} , определяется условием:

$$a = \frac{F_{ij}}{m} = 9 \cdot 10^9 \frac{q_i q_j}{R_{ij}^2} \cdot \frac{3}{4\pi r^3 \rho}. \quad (10)$$

Полагается, что $m_i = m_j = m$. Приведенную модель, в которой $r = 10^{-8}$ м, $L = 10^{-7}$ м, $C_v = 0.05$ дополним условиями $\rho = 10^4$ кг/м³, $q = e$, где e – это элементарный электрический заряд. Относительную диэлектрическую проницаемость среды примем равной 10. В этом случае относительное ускорение частиц наполнителя, обусловленное их электростатическим взаимодействием, на несколько порядков превышает ускорение свободно падающего тела. Препятствующим фактором движения частиц является вязкость среды.

При создании композиционного материала необходимо добиваться равномерного распределения частиц наполнителя в матрице основы. Это достигается перемешиванием всей композиционной смеси. В процессе этого перемешивания частицы наполнителя вследствие стохастического характера их движения могут приближаться друг к другу, что увеличит силу их взаимодействия и создаст условия для образования кластера. Это проявляется в случае, когда взаимодействуют частицы с разными по знаку зарядами. При этом величины зарядов по модулю не обязательно будут одинаковыми, как это рассмотрено в модели. В этом случае пара частиц с разными по знаку и величине электрическими зарядами образуют двухчастичный кластер с ненулевым электрическим зарядом. Создается условие для захвата еще одной заряженной частицы и т. д. Следовательно, кластеры из наночастиц модификатора

могут по размеру существенно превышать размер отдельной частицы. А главное, после образования таких кластеров технологические свойства композита могут резко измениться по сравнению с теми, которые могли бы характеризовать материал при отсутствии этих образований.

Заключение

Достаточно простая модель электростатического взаимодействия частиц наполнителя показывает, что два основных фактора, а именно: электрический заряд частицы и вязкость вещества основы композита влияют на процесс кластерообразования. На агрегацию частиц наполнителя влияют следующие факторы:

- 1) наличие электростатических зарядов на наночастицах;
- 2) геометрические размеры наночастиц наполнителя;
- 3) вязкость среды;
- 4) технологические характеристики создания композиционного материала.

Так как частицы имеют различные по величине заряды, то пара объединенных частиц не обязательно является электронейтральной, т. е. процесс кластерообразования может продолжаться. Поэтому изменения времени перемешивания, температуры полимерного вещества, электрических зарядов, определяющих модифицирующую активность наполнителя, могут существенно повлиять на процесс образования кластеров из частиц наполнителя и ухудшить технологические качества полимерного композиционного материала.

Литература

1. Лиопо, В.А. Модель образования кластерных систем в композитах. / В.А. Лиопо // Низкоразмерные системы – Ч. 2. – Гродно: Изд.-во ГрГУ. – 2002. – С. 105 – 108.
2. Материаловедение и конструкционные материалы / отв. ред. В.А. Струк. Гродно: Изд.-во ГрГУ. – 2007. – Ч. 3. – 246 с.

**НАНОСТРУКТУРНАЯ КИНЕТИКА
ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ В РАМКАХ МОДЕЛИ
РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА**

Г.С. Бокун, В.С. Вихренко, Р.Н. Ласовский
Белорусский государственный технологический
университет, г. Минск, Беларусь

Описание неоднородных неравновесных состояний систем многих частиц и сопутствующих им процессов является одной из наиболее сложных проблем статистической механики. Процесс зарождения новой фазы, структурные превращения в системе относятся к числу вышеотмеченных проблем, и их рассмотрению посвящено много работ [1], использующих, как правило, классическую теорию нуклеации, полевые методы или прямое компьютерное моделирование.

Разработка кинетических методов, позволяющих в равной мере рассматривать как области, включающие большие градиенты концентрации, так и диффузионные зоны, в которых могут использоваться уравнения диффузионного типа, является важной задачей исследований. Даже при исследовании равновесных свойств и диффузионных процессов при малых градиентах концентрации следует иметь в виду наличие нескольких сильно различающихся масштабов времени, что приводит к необходимости рассмотрения упрощенных моделей, одной из которых является модель решеточного флюида.

В качестве модели решеточного флюида рассматривается система n взаимодействующих частиц на N -узловой регулярной решетке. При учете парных взаимодействий энергия системы определяется соотношением

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} n_i n_j, \quad (1)$$

где J_{ij} – энергия взаимодействия частиц, расположенных в узлах i и j ; n_i – числа заполнения ($n_i=1$, если узел i занят частицей, и $n_i = 0$, если он вакантен; заполнение узла более чем одной частицей запрещено). В силу симметрии решетки число независимых констант, определяющих взаимодействие, можно существенно сократить, если ввести обозначение $J_k = J_{ij}$ для энергии взаимодействия частиц на узлах i и j , являющихся соседями k -го.

Средний поток числа частиц через границу ячеек i и j [2]

$$I_{ij} = w_0 (e^{\beta\mu_i} - e^{\beta\mu_j}) F(0_i, 0_j), \quad (2)$$

где $F(0_i, 0_j)$ – неравновесная бинарная функция распределения вакансий, равная вероятности узлам i и j быть не занятыми частицами; μ_i – локальное значение химического потенциала, отнесенное к узлу i . Следует отметить, что как неравновесная функция распределения вакансий, так и локальное значение химического потенциала являются функциями положения узлов и времени.

Уравнение баланса числа частиц имеет вид

$$\frac{d\rho_i}{dt} = - \sum_{j=1}^z I_{ij}, \quad (3)$$

где суммирование выполняется по z узлам, являющимся ближайшими соседями узла i . Предполагается, что частицы могут перемещаться лишь в ближайшие к исходному узлы. Уравнение (3) является дифференциально-разностным ввиду соотношения (2), определяющего потоки частиц между ячейками. Оно не является замкнутым и должно быть дополнено выражением, связывающим неравновесный химический потенциал с распределением концентраций.

Квазихимическое приближение широко используется при исследовании свойств систем многих частиц как находящихся в однородных термодинамических состояниях, так и в неодно-

родных и неравновесных системах.

В методе условных распределений [4] разработана процедура, позволяющая сравнительно просто генерировать уравнения для потенциалов средних сил равновесных однородных и неоднородных систем в духе квазихимического приближения, легко адаптирующаяся применительно к решеточным флюидам.

Унарную ρ_{n_i} и бинарную $F(n_i, n_j)$ функции распределения представим в форме:

$$F(n_i, n_j) = (Q_i Q_j)^{-1} M_{n_i} M_{n_j} \exp(-\beta J n_i n_j) \prod_{k \neq i, j} \chi_k(n_i) \prod_{k \neq j, i} \chi_k(n_j) \quad (4)$$

$$\rho_{n_i} = (Q_i)^{-1} M_{n_i} \prod_{j \neq i} \chi_j(n_i), \quad (5)$$

где

$$Q_{n_i} = \sum_{n_i=0}^1 M_{n_i} \prod_{j \neq i} \chi_j(n_i), \quad M_{n_i} = e^{\beta \mu_i n_i}, \quad \chi_j(n_i) = e^{-\beta \varphi_j(n_i)}. \quad (6)$$

Унарная функция распределения (5) определяет концентрацию частиц при $n_i=1$ или вакансий при $n_i=0$. Она выражается через средние потенциалы $\varphi_j(n_i)$ частицы ($n_i=1$) или вакансии ($n_i=0$) в узле i в поле узла j . Сомножитель M учитывает влияние химического потенциала, а множитель Q определяется условием нормировки функции на единицу. Бинарная функция строится в рамках квазихимического приближения, когда предполагается, что средние потенциалы частиц и вакансий в узлах i и j в поле узла k не зависят друг от друга.

Условия нормировки бинарных функции распределения записывается в виде

$$\rho_{n_i} = \sum_{n_j=0}^1 F(n_i, n_j). \quad (7)$$

Используя в выражении (7) определения (4) и (6), запишем систему уравнений для вычисления функций $\chi_j(n_i)$:

$$\begin{aligned}\chi_j(n_i) &= \sum_{n_j} \frac{\rho_{n_j}}{\chi_j(n_j)} \exp(-\beta J n_i n_j) \\ \chi_i(n_j) &= \sum_{n_i} \frac{\rho_{n_i}}{\chi_i(n_i)} \exp(-\beta J n_i n_j).\end{aligned}\quad (8)$$

При подстановке этих соотношений в выражение (4) функция распределения $F(0_i, 0_j)$, необходимая для вычисления потока в уравнении (2), приобретает вид:

$$F(0_i, 0_j) = \frac{\rho_{0i} \rho_{0j}}{\chi_i(0_j) \chi_j(0_i)}.\quad (9)$$

Введя обозначения

$$K = \chi_j(0_i) \chi_i(0_j), \quad \eta_y = \chi_i(1_j) / \chi_i(0_j), \quad \eta_{ji} = \chi_j(1_i) / \chi_j(0_i), \quad (10)$$

систему уравнений (8) перепишем в виде:

$$K = \rho_{0j} + \rho_{1j} / \eta_y; \quad K = \rho_{0i} + \rho_{1i} / \eta_{ji}, \quad (11)$$

$$K \eta_{ji} = \rho_{0j} + W \rho_{1j} / \eta_y; \quad K \eta_y = \rho_{0i} + W \rho_{1i} / \eta_{ji}, \quad (12)$$

где $W = \exp(-\beta J)$.

Решая совместно уравнения (11) и (12), приходим к квадратному уравнению, определяющему η_y :

$$\eta_y^2 + \eta_y \frac{\rho_{1j} - \rho_{0i} - W(\rho_{1i} - \rho_{1j})}{\rho_{0j}} - \frac{W \rho_{1j}}{\rho_{0j}} = 0.\quad (13)$$

Соотношения (4)–(13) позволяют применить простой алгоритм для расчета эволюции поля концентрации в различных случаях. А именно, при заданном распределении плотности частиц

ρ_i , по уравнениям (13), (11) и (9) определяется неравновесная бинарная функция распределения, а затем с помощью выражения (5) вычисляется химический потенциал в произвольном узле i :

$$e^{\beta\mu_i} = \frac{\rho_{1i}}{\rho_{0i}} / \prod_{j \neq i}^z \eta_{ji}. \quad (14)$$

Далее рассчитывается поток (2) между узлами и с помощью уравнения баланса числа частиц (3) определяется производная плотности числа частиц по времени, что позволяет проинтегрировать дифференциальное уравнение (3) и численно исследовать эволюцию распределения плотности в системе, в том числе и при наличии фазовых переходов первого рода.

На рис. 1 показана кинетика распределения концентрационного поля в трехмерной системе, в которой начальное распределение также имеет ступенчатую «затравку» в центре. Неоднородность концентрации задавалась в двух измерениях и в вертикальном направлении удерживалась постоянной. В горизонтальной плоскости использовались периодические граничные условия.

Через $\approx 6 \cdot 10^4$ шагов в системе начинают появляться восемь конденсированных областей на гранях системы и одна диагональная. Концентрация в этих областях растет до $\approx 9 \cdot 10^4$ шагов, потом к $\approx 2 \cdot 10^5$ шагам области на гранях, притягиваясь попарно друг к другу, сливаются и образуют четыре пика, которые исчезают к $\approx 2,5 \cdot 10^5$ шагам. Механизм этого процесса схож с вышеописанным механизмом, действующим в двумерной системе. Таким образом, в системе остаются две конденсированные фазы: центральная и диагональная.

Отметим, что появление диагональной конденсированной области и областей на гранях, равно как и их количество, также как и в двумерной системе, зависит от начальных условий (размера и величины «затравки», температуры). Однако в отличие от двумерной системы фазовое расслоение происходит при лю-

бом размере «затравочной» области.

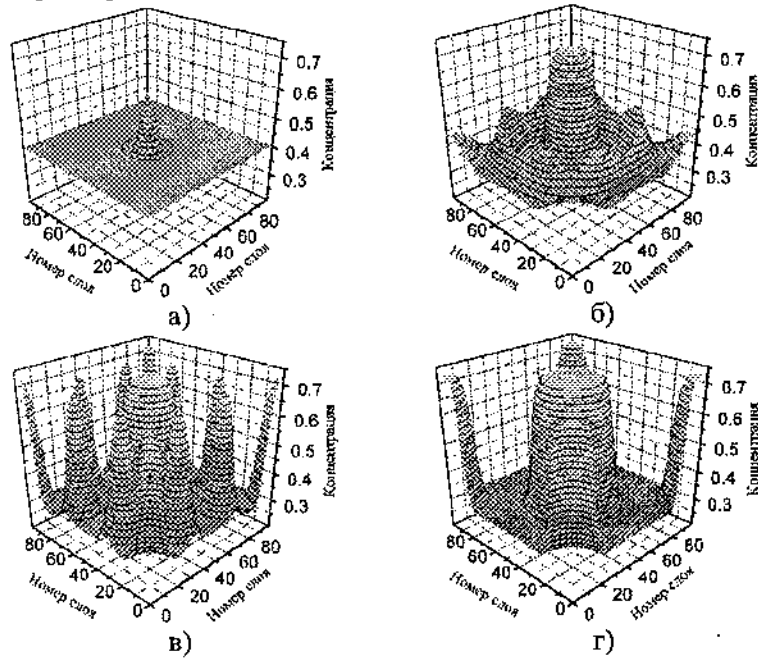


Рисунок 1 – Зарождение конденсированной фазы в трехмерной системе. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: 10^3 (а); $6 \cdot 10^4$ (б); $9 \cdot 10^4$ (в); $2.5 \cdot 10^5$ (г)

Литература

1. Gunton, J.D. Homogeneous Nucleation / J.D. Gunton // J. Stat. Phys. – 1999. – Vol. 95. – P. 903–923.
2. Ласовский, Р.Н. Концентрационная кинетика интеркаляционных систем / Р.Н. Ласовский, Г.С. Бокун, В.С. Вихренко // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 411–422.
3. Смирнова, Н. А. Применение решеточной модели для исследования концентрационной и ориентационной неоднородности раствора вблизи плоской границы раздела фаз / Н. А. Смирнова // Коллоид. журн. – 1979. – Т. 41. – С. 1152–1157.
4. Ротт, Л.А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ
И АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ
ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА**

**В.Т. Сениуть¹, Л.В. Маркова², Т.В. Гамзелева²,
С.А. Ковалева¹, И.В. Валькович¹**

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: vsenyut@tut.by

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: iscentr@tut.by

Введение

Исследование структурно-фазовых превращений, происходящих в наноалмазах при высокотемпературном отжиге, позволили установить последовательность структурных трансформаций: наноалмаз – наноалмаз с графитизированной поверхностью – луковичная форма углерода – нанографит [1]. Также отмечается, что если при отжиге в инертной атмосфере растет отношение sp^2/sp^3 связанного углерода, т.е. увеличивается доля графитовой фазы, то при отжиге в атмосфере водорода существует интервал температур, в котором растет доля sp^3 гибридного углерода [2]. В атмосфере водорода в некотором интервале температур может также происходить переход луковичной формы углерода в наноалмаз. Следовательно, предварительное модифицирование наноалмазов путем их отжига в различных условиях существенно влияет на фазовый состав и структуру композитов на их основе. Поэтому для формирования углеродных нанокомпозитов с определенным соотношением алмазной и неалмазной фаз перед компактированием целесообразно осуществлять термообработку наноалмазов в различных средах. Целью работы являлось изучение влияния условий спекания

(среда, температура, давление, время) на структуру, морфологию и фазовый состав композитов на основе наноалмазов и алмазосодержащей шихты детонационного синтеза с размером частиц алмазной фазы 4–10 нм [3], прошедших предварительную термическую обработку в различных средах.

Исходные материалы и методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались порошки алмазосодержащей шихты детонационного синтеза с содержанием неалмазных форм углерода 50 мас. % и порошки наноалмазов, очищенных от неалмазных форм углерода производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Перед спеканием в условиях высоких статических давлений осуществляли предварительный отжиг алмазосодержащей шихты и порошков наноалмазов при нормальном давлении в восстановительной и/или углеводородной атмосферах в диапазоне температур 500–900 °С в течение 1–3 часов, а также в вакууме при температуре до 1100 °С в течение 1 ч. Последующее спекание порошков проводили в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой» при давлениях 1,5–4,0 ГПа в диапазоне температур 1200–2000 °С в течение 30–60 с. Структурные исследования исходных порошков и продуктов спекания осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия), а также на атомно-силовом микроскопе NT-206 ОДО «МикроТестМашины», (Беларусь) в контактном режиме. Изучение фазового состава образцов выполнялось на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 в CuK_α – монохроматизированном излучении. Морфология поверхности образцов исследовалась при ускоряющем напряжении 20 кВ при увеличении: $\times 40000$, $\times 50000$, $\times 100000$, $\times 150000$, $\times 200000$, $\times 300000$, $\times 400000$. Разрешающая способность данного СЭМ составляет 1,7 нм (при 30 кВ) и 2,0 нм (при 20 кВ).

Экспериментальные результаты

Проведенное исследование морфологии поверхности нанопорошков в исходном состоянии показало, что наноалмазы и алмазосодержащая шихта представляют собой конгломераты размером 1–5 мкм, которые, в свою очередь, состоят из наноразмерных частиц до 10 нм.

Алмазосодержащую шихту после отжига в восстановительной атмосфере на основе эндогаза спекали в АД. После спекания в течение 15 с были получены компакты, состоящие из конгломератов размерами до 10 мкм и отдельных частиц пластинчатой формы размерами до 3 мкм. Увеличение времени спекания при тех же p , T условиях до 30 с существенно не повлияло на размеры и форму образовавшихся частиц. В данном случае выявлено два вида структурных составляющих – крупные частицы без огранки с размерами до 2 мкм и мелкие ограненные частицы с размерами до 200 нм. С увеличением времени спекания до 60 с наблюдается образование плотноупакованных пластинок, имеющих форму шестигранников. Проведение двойного предварительного отжига позволило увеличить прочность компактов, полученных при аналогичных p , T условиях, что подтверждается результатами их диспергирования. Продукты спекания алмазосодержащей шихты, прошедшей двойной отжиг в углеводородной (метан) и восстановительной (эндогаз) атмосферах существенно отличались от предшествующих. Для их размолла в шаровой мельнице понадобилось в два раза больше времени, чем для размолла компактов после однократного отжига шихты в восстановительной атмосфере. При этом в продуктах размолла компактов присутствуют крупные частицы, состоящие из пластинчатых чешуек размером до 5 мкм. При данных режимах отжига и термобарической обработки наблюдается структурирование материала с образованием алмазоподобных частиц в диапазоне размеров 100–300 нм. Количество таких частиц достаточно большое (более 10 %), как правило, они обладают

четкой огранкой. На рис. 1 представлена морфология образца на основе алмазосодержащей шихты после ее отжига и термобарической обработки. На поверхности наблюдается большое количество алмазоподобных частиц с размерами от 0,3 до 1 мкм с четкой огранкой.

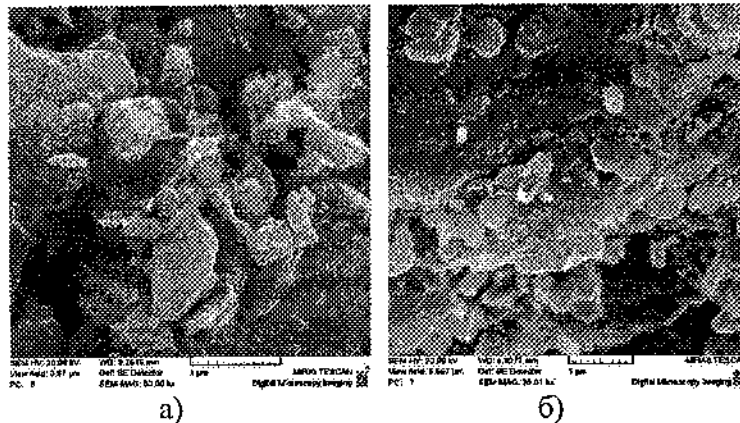


Рис.1. Морфология поверхности композита на основе спеченной под давлением алмазосодержащей шихты; а) – после однократного отжига в восстановительной атмосфере, б) – после двойного отжига в восстановительной и углеводородной атмосферах

Изучение фазового состава компактов, полученных из алмазосодержащей детонационной шихты, показало присутствие в них значительного количества графита, степень кристалличности которого увеличивается с ростом температуры и времени спекания под давлением.

Далее осуществляли отжиг и спекание под давлением наноалмазов, очищенных от неалмазных форм углерода. Рентгеноструктурные исследования показали, что после отжига наноалмазов в восстановительной атмосфере при температуре 500 °С в течение 3 ч. и спекания при давлениях до 2,5 ГПа в течение 15–30 с образуется графит с различной степенью

кристалличности. Увеличение температуры отжига до 900 °С и времени спекания под давлением от 30 до 60 с незначительно повышает степень кристалличности графита с 24 до 32 %. Содержание алмазной фазы в образцах находится на уровне 10–12 %.

Одной из причин графитизации наноалмазов при их спекании является кислород. Ранее было показано [4], что вакуумная термообработка наноалмазов позволяет удалить поверхностные кислородсодержащие соединения. Перед термобарической обработкой порошок наноалмазов предварительно подвергался вакуумному отжигу при температуре 1100 °С с целью удаления адсорбированных поверхностных соединений и модифицирования поверхности наноалмазов тонким (порядка 1 нм) слоем графита [4]. После этого осуществляли дополнительный отжиг порошка в атмосфере метана и термобарическую обработку при давлении 2,0 ГПа и температуре 1500 °С при изотермической выдержке в течение 15–30 с. В результате был получен материал, состоящий из поликристаллических ограниченных частиц с размерами 0,3–0,5 мкм, (рис. 2).

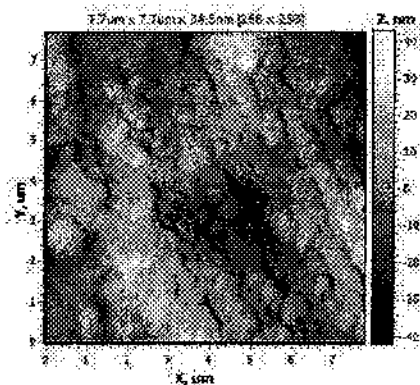


Рис.2. АСМ-изображение структуры излома композита на основе наноалмазов после вакуумной термообработки, отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением

Исследование фазового состава композитов на основе наноалмазов, подвергнутых предварительному отжигу в вакууме и углеводородной атмосфере показало, что основной кристаллической фазой в полученных образцах является алмаз, а не графит, как в указанных выше случаях. Содержание алмазной фазы составило порядка 40 %. При этом было установлено, что увеличение давления спекания с 2,0 до 4,0 ГПа способствует сохранению свыше 50 % алмазной фазы с размерами кристаллитов алмаза в пределах 4–10 нм.

Заключение

Комплексное модифицирование алмазосодержащей шихты путем ее термообработки в восстановительной и углеводородной атмосферах позволяет увеличить прочность спеченных углеродных композитов по сравнению с материалом на основе немодифицированной шихты. При этом длительная выдержка (свыше 30 с) под давлением до 4 ГПа и при температуре до 2000 °С алмазосодержащей шихты и наноалмазов приводит к графитизации материала. Вакуумная термообработка наноалмазов в сочетании с отжигом в углеводородной атмосфере позволяет получить углеродный материал, содержащий свыше 50 % алмазной фазы с размерами кристаллитов алмаза в пределах 4–10 нм.

Литература

1. Okotrub, A.V. Field emission from products of nanodiamond annealing / A. V. Okotrub [et al.] // Carbon.– 2004.– Vol. 42, №. 5–6.– P. 1099–1102.
2. Vul, A.Ya. Detonation nanodiamonds. Structure, phase transition and applications / A.Ya. Vul // VIII Int. Conf. "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials".– Sudak; Kiev, 2003.– P. 506.

3. Долматов, В.Ю. Ультадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства применение / В.Ю. Долматов: СПб.: СПбГПУ.— 2003.—344 с.

4. Сенють, В.Т. Получение алмазных частиц микронных размеров путем консолидации наноалмазов детонационного синтеза в условиях высоких давлений и температур / В.Т. Сенють [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия: Материалы докл. 7-й МНТК.— Минск, 2006.— С 128–129.

**МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ИЗ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
СОСНОВЫХ ОПИЛОК**

Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков
Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: Dima-strij@tut.by

В настоящее время одной из наиболее перспективных областей нанотехнологии является синтез углеродных нанотрубок (УНТ), которые представляют собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем [1].

На сегодняшний день существует три основные группы методов получения УНТ – электродуговой разряд, лазерная абляция и газофазное химическое осаждение (CVD-метод) [2]. Метод газофазного химического осаждения является наиболее распространенным способом получения углеродных наноматериалов (УНМ). Исходными веществами для синтеза УНМ зачастую являются углеводороды (метан, пропан, пропилен, бензол). В данном сообщении показана возможность применения в качестве источника углеродсодержащих газов синтез-газа, полученного высокотемпературным окислением твердых продуктов пиролиза сосновых опилок (угля) кислородом воздуха.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали предварительно высушенные до постоянной массы (влажность не более 5 %) сосновые опилки, пиролиз которых проводили в герметичном кварцевом горизонтальном реакторе при атмосферном давлении и температуре 700 °С.

Синтез-газ, необходимый для выращивания УНТ на катализаторе, получали при непрерывном пропускании воздуха

в количестве 0,2 л/мин через полученный в процессе пиролиза сосновых опилок уголь.

Газохроматографический анализ синтез-газа проводили методом капиллярной газовой хроматографии на приборе ХРОМОС ГХ-1000, снабженном плазменно-ионизационным детектором. Детектирование окиси и двуокиси углерода осуществляли после их конверсии до метана в метанаторе в токе водорода. Условия газохроматографического анализа: температура термостата колонки 50 °С, испарителя – 60 °С, детектора – 80 °С, газ-носитель – гелий. В работе использовали стальную насадочную колонку длиной 3 м с неподвижной жидкой фазой Рогорас-Q. Объем газовых проб был постоянным и составлял 10 мкл.

Компоненты синтез-газа идентифицировали по времени удерживания для индивидуальных газов и методом их добавок в исследуемую газовую смесь. Количественные расчеты проводили с помощью метода абсолютной градуировки с использованием стандартных газовых смесей.

Синтез УНТ проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В фарфоровые лодочки помещали навеску катализатора 0,05 г и равномерно распределяли ее по дну лодочки.

УНТ выращивали при непрерывном пропускании синтез-газа через наноразмерный никелевый катализатор на носителе ($\text{NiO/MgO/Y}_2\text{O}_3$), для получения которого использовали нитрат никеля (7,297 г), нитрат магния (0,795 г), оксид иттрия (0,5 г) и глицин (6 г), навески которых растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Затем емкость с реактивами нагревали при перемешивании до полного растворения компонентов. Полученный раствор помещали в предварительно разогретую до 650 °С муфельную печь, выдерживали в течение 5 мин, затем охлаждали на воздухе. Полученный продукт измельчали и помещали в герметичную емкость. В результате получили 2,5 г $\text{NiO/MgO/Y}_2\text{O}_3$ катализатора следующего состава: NiO –

75 % мас., Y_2O_3 – 20 % мас., MgO – 5 % мас. Состав катализатора исследовался на рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания).

Очистка УНТ от катализатора (Ni) производилась с помощью 30 % раствора HCl в течение 90 мин в ультразвуковой бане с последующей отмывкой дистиллированной водой до pH = 7.

Структуру и морфологию образцов УНТ исследовали при помощи просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JEM-100 CX, Япония). Предварительно образцы подвергали ультразвуковому диспергированию и наносили на медные сеточки, покрытые поливинилформалем.

Результаты и их обсуждение

УНТ с наибольшим выходом 0,7 г на 1 г NiO/MgO/ Y_2O_3 катализатора образовывались при использовании синтез-газа, полученного окислением твердого продукта пиролиза сосновых опилок при температуре 800 °С и расходе воздуха 0,2 л/мин.

При этом, методом газовой хроматографии показано, что основным углеродсодержащим компонентом синтез-газа является монооксид углерода (31 % мас.). В небольшом количестве содержится также метан (3,5 % мас.) и диоксид углерода (1,2 % мас.). Показано, что присутствие в газовой смеси диоксида углерода отрицательно влияет на скорость роста и выход УНТ. Так, например, при получении УНТ из синтез-газа, полученного при температуре 730 °С, их выход составил только 0,3 г УНТ на 1 г катализатора (рис. 1).

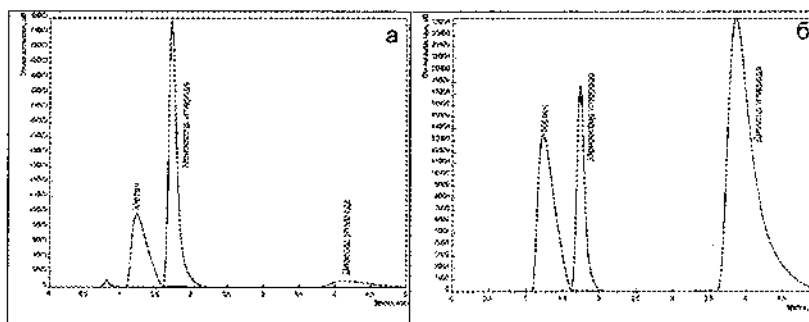


Рис. 1. Хроматограмма газообразных продуктов окисления древесного угля кислородом воздуха (а) при температуре 800 °С и (б) при температуре 730 °С. Расход воздуха 0,2 л/мин

Диспропорционирование синтез-газа на синтезированном $\text{NiO/MgO/Y}_2\text{O}_3$ катализаторе проводили при температурах от 500 до 800 °С. УНТ образовывались при температурах 560–700 °С, с наибольшим выходом 0,7 г на 1 г катализатора при температуре 640 °С.

Для уменьшения содержания аморфного углерода и увеличения выхода УНТ полученный синтез-газ разбавляли водородом в количестве 0,1 л/мин.

Предложенный метод позволяет получать многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с наружными диаметрами от 18 до 55 нм. Длина отдельных трубок достигает 2 мкм (рис. 2, 3).

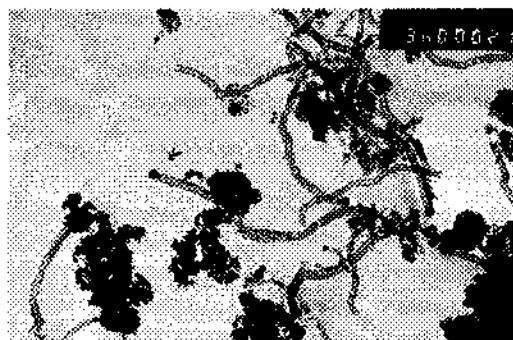


Рис. 2. ПЭМ фотография МУНТ

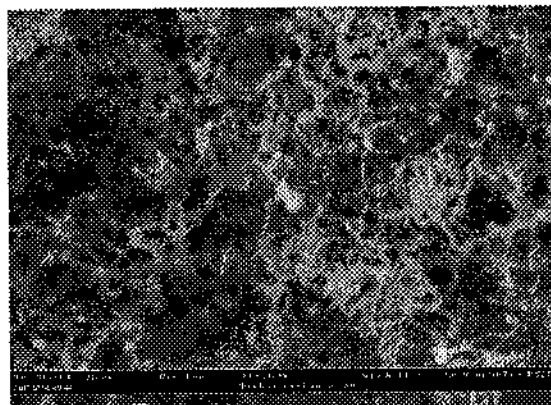


Рис. 3. СЭМ фотография МУНТ

Для полученных МУНТ характерно постоянство диаметра трубки по всей ее длине, что предполагает стабильность условий ее роста. Очевидно, что диаметр трубок определяется характерными размерами активных центров кристаллизации катализатора ($\text{NiO/MgO/Y}_2\text{O}_3$), о чем свидетельствуют располагающиеся на концах трубок на рис. 2 темные, а на рис. 3 светлые округлые образования (частицы никеля).

Наряду с присутствием металла катализатора в материале также наблюдается аморфный углерод в виде сажи, графитизированные включения в форме различных по размеру углеродных кластеров нетубулированной структуры. Некоторое количество аморфного углерода располагается на поверхности самих трубок.

Литература

1. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320с.
2. Guldi, D.M. Carbon nanotubes and related structures. Synthesis, characterization, functionalization and applications / Dirk. M. Guldi, N. Martin. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 539 p.

**БИСТАБИЛЬНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА
КАК ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРЕКЛЮЧАЮЩИХ
НАНОУСТРОЙСТВ**

М.А. Брич¹, К.В. Доброго¹, Л.И. Красовская²

¹ Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова,
г. Минск, Беларусь, e-mail: mabritch@hmti.ac.by

² Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

Перспективным и принципиально новым направлением нанотехнологий является разработка и создание различных наноустройств. В данной работе показано, что лист графена с дополнительным атомом углерода в центре обладает двумя метастабильными состояниями, между которыми возможны переходы. Эта особенность может быть использована для создания элементов переключающих наноустройств.

Ранее методом моделирования молекулярной динамики нами было показано, что при взаимодействии углеродной нанотрубки с атомами углерода возможно образование дефектов типа междоузлия, являющихся результатом встраивания дополнительного атома углерода в регулярную структуру стенки нанотрубки [1], а также исследована динамика дефектов такого типа [2]. «Лишний» атом углерода либо выступает за пределы контура нанотрубки, либо находится внутри нанотрубки (рис. 1). Переход между этими двумя состояниями требует преодоления потенциального барьера, связанного с «продавливанием» атома сквозь стенку.

Результаты выполненного в данной работе расчета зависимости высоты потенциального барьера от радиуса нанотрубки приведены на рис. 2. Состояния, соответствующие конфигурациям I и II, характеризуются разными значениями

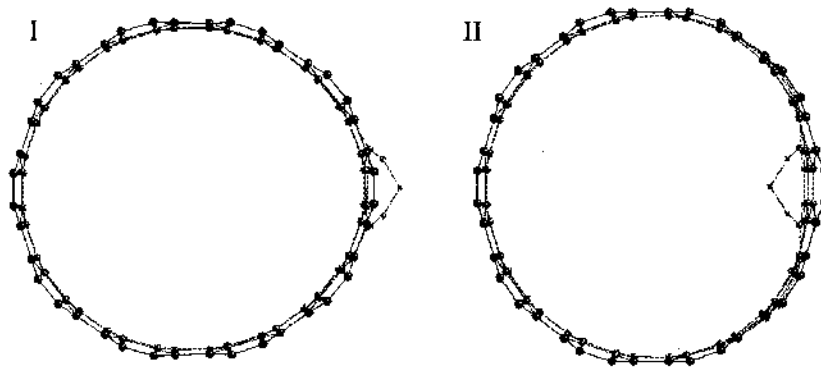


Рис. 1. Устойчивые конфигурации углеродной нанотрубки (10, 10) с положением дополнительного атома углерода: I – снаружи нанотрубки; II – внутри нанотрубки (вид с торца)

энергии, поэтому высота потенциальных барьеров зависит от направления перехода (рис. 2, кривые *a*, *б*). При радиусах нанотрубки r менее $\sim 0,43$ нм ($1/r = 2,3$ нм $^{-1}$) энергетический барьер для перехода из конфигурации II в I исчезает, $E_a \rightarrow 0$, т. е. состояние II становится неустойчивым. Если радиус нанотрубки стремится к бесконечности, то практически мы имеем переход к графену (нулевая кривизна). При этом высоты потенциальных барьеров переходов I \rightarrow II и II \rightarrow I стремятся к одному общему значению E_a , равному $\sim 1,65$ эВ.

Положением «лишнего» атома углерода относительно листа графена можно управлять, если на лист графена, помещенный во внешнее электрическое поле, подавать напряжение того или другого знака. Моделирование такого воздействия проведено нами для листа графена (рис. 3) с закрепленными краями, расположенного посередине между двумя плоскими неподвижными электродами, имеющими такую

же площадь, как и лист графена, и расположенными параллельно ему. Дополнительный атом углерода в начальной

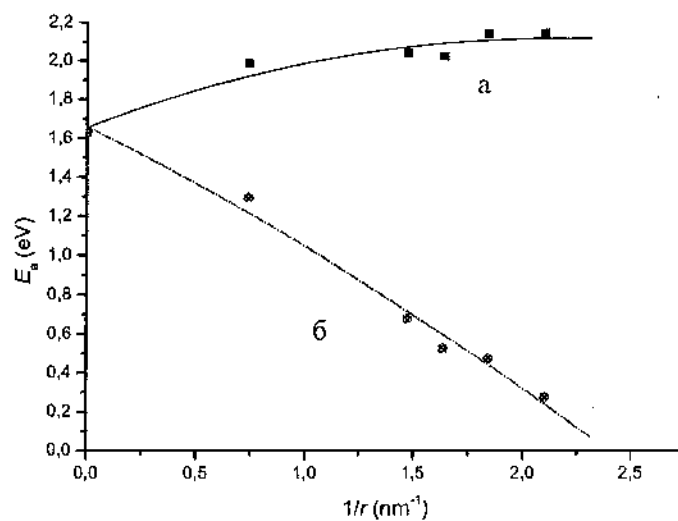


Рис. 2. Высота потенциальных барьеров, соответствующих переходам конфигурации I в II (а) и конфигурации II в I (б) в зависимости от кривизны нанотрубки

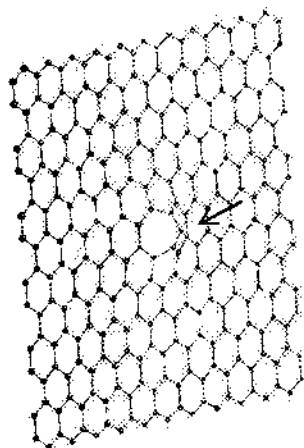


Рис. 3. Начальная конфигурация листа графена с дополнительным атомом углерода (указан стрелкой)

конфигурации находится справа от плоскости графена. Размер листа графена $2,4 \times 2,7$ нм². Расстояние между электродами равно 4 нм.

Динамика атомов системы рассчитывалась при условии, что в начальный момент времени на левый электрод подается напряжение $-U$, а на правый электрод и графен — $+U$. Разработанная нами ранее методика моделирования молекулярной динамики [1,2] была дополнена блоком учета согласованного перемещения зарядов и создаваемого ими электрического поля.

Расчеты показали, что взаимодействие заряда, распределенного по поверхности графена, с зарядами, находящимися на электродах, приводит к возникновению дополнительной силы, действующей на атомы графена, направленной в сторону, противоположную ориентации «лишнего» атома. Под действием этих сил происходит деформация листа графена (рис. 4).

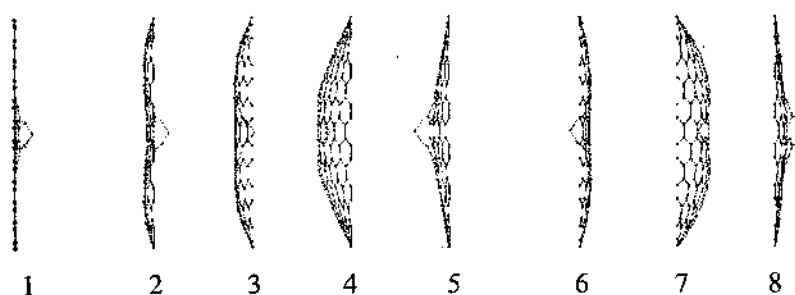


Рис. 4. Динамика изменения конфигурации листа графена под воздействием электрического поля. 1 — начальное состояние; 2–5 — состояния, соответствующие моментам времени 0,2, 0,3, 0,4, 0,8 пс (при положительном заряде графена); 6–8 — состояния, соответствующие моментам времени 2,3, 2,4, 3,8 пс. Момент, соответствующий изменению знака заряда графена на отрицательный, составляет 2 пс

Для достаточно больших значений U деформация графена приводит к перебрасыванию атома на другую сторону (рис. 5, участок а – б). Далее, происходят колебания около нового положения равновесия (рис. 5, участок б – в). Если затем в какой-то момент времени (например, соответствующий точке в на рис. 5) подать на графен напряжение противоположного знака, то происходит перебрасывание атома углерода обратно (рис. 5, участок в – г) с последующими колебаниями около положения равновесия (рис. 5, участок г – д).

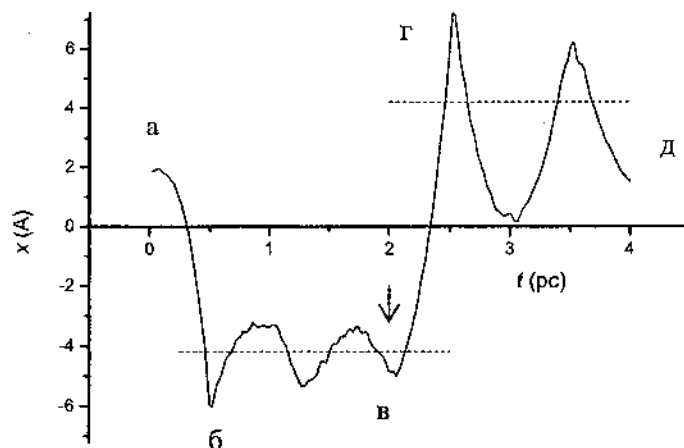


Рис. 5. Зависимость координаты дополнительного атома углерода относительно плоскости графена от времени. Пунктирные линии соответствуют устойчивым конфигурациям графена с дополнительным атомом углерода с одной или другой стороны от листа графена. Точка в соответствует моменту изменения знака заряда листа графена

Таким образом, установлено, что регулярная углеродная структура – графен – с дополнительным встроенным атомом

является бистабильной системой, переход между устойчивыми состояниями которой может осуществляться посредством электрического воздействия. Этот принцип может рассматриваться как основа для создания переключающих наноустройств.

Литература

1. Britch, M.A. Evaluation of the effective cross sections and reaction rates for carbon atom – nanotube interactions / M.A.Britch [et al.] // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 471–476.
2. Britch, M.A. Kinetic model of the interstitial defect dynamics in a carbon nanotube wall structure. / M.A.Britch // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – P. 085428.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕД
ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ**

В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.В. Щегрикович
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ,
г. Минск, Беларусь, e-mail: kozadaeff@mail.ru

В настоящее время чрезвычайно перспективным видится производство и применение материалов, содержащих наночастицы металлов. Подобные металлические нанобъекты обладают целым спектром свойств (физических, химических, биологических), разительно отличающихся от характеристик массивных металлов. Примером наноструктурированных материалов могут являться полимерные матрицы, содержащие наночастицы металлов, в частности серебра. Наличие характерной спектральной полосы поглощения у наночастиц серебра, обусловленной эффектом поверхностного плазменного резонанса, позволяет применять подобные ультрадисперсные материалы в качестве фотостойких оптических фильтров.

Одним из перспективных методов формирования наночастиц серебра является метод лазерной эрозии в воздушной среде. Настоящая работа посвящена разработке методики формирования и диагностики полимерных матриц, содержащих внедренные наночастицы серебра, которые сформированы методом лазерной эрозии в воздушной среде при нормальных условиях.

Для формирования наночастиц серебра применен метод лазерной эрозии металлов в воздушной среде с использованием субмикросекундных импульсов излучения высокой плотности мощности. В процессе воздействия субмикросекундного излучения высокой плотности мощности в приповерхностной зоне металлических мишеней формируется значительное количество (10^{11} – 10^{13} см⁻³) частиц жидкокапельной фазы металлов с размерами (40–140 нм) в зависимости от типа материала мишени. Однако следует отметить, что для каждого

конкретного типа металла образующиеся частицы достаточно монодисперсны по размерам. В частности, при эрозии серебряных мишеней субмикросекундными импульсами излучения при плотности мощности $\sim 10^8$ – 10^9 Вт/см², в эрозионном факеле, как правило, формируются частицы серебра со средними размерами ~ 40 – 50 нм и концентрацией в области воздействия $\sim 10^{11}$ – 10^{12} см⁻³. Основным механизмом формирования частиц жидкокапельной фазы при данных условиях воздействия является конденсация из паров эрозионного факела.

Полученные частицы можно осадить в жидкую среду, формируя тем самым коллоидный раствор обрабатываемого металла. При использовании в качестве среды осаждения растворов пленкообразующих веществ (например, поливинилового спирта) возможно формирование полимерных пленок, содержащих наночастицы серебра. При однократном лазерном воздействии импульса с указанными параметрами формируется достаточно малое количество частиц (общая масса частиц выносимой конденсированной фазы при одноимпульсном воздействии составляет десятки микрограммов, в зависимости от типа металла и условий воздействия). Поэтому, для получения достаточно концентрированных коллоидных растворов металлов целесообразно применять последовательности воздействующих лазерных импульсов, что может быть достигнуто при использовании современной лазерной техники в частотном режиме. Высокие частоты следования импульсов (единицы и десятки герц) позволяют сделать технологию лазерной эрозии металлов достаточно эффективной и конкурентоспособной по сравнению с другими способами получения коллоидных растворов металлов (химическое восстановление из растворов солей металлов, взрыв проводников в жидкости и т. д.).

Для диагностики металлических наночастиц целесообразно применять совокупность прямых и косвенных методов исследования, что позволяет получать наиболее полную информацию о состоянии и свойствах нанofазы металлов. В настоящей работе для этих целей были применены следующие методики: просвечивающая электронная

микроскопия (ПЭМ), одноволновое лазерное зондирование прозрачных ультра-дисперсных сред и абсорбционная спектроскопия поверхностно-го плазменного резонанса (ППР).

В применении к исследованию полимерных пленок, содержащих наноразмерные металлические частицы, возможности электронной микроскопии весьма ограничены. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) неэффективна в силу присутствия на поверхности пленки распределенного электрического заряда, не позволяющего получать изображение одиночных частиц металлов. Выбор образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) существенно ограничен их толщиной — для исследования требуются пленки с толщиной не более единиц микрон. К тому же из-за распределения частиц по объему пленки достаточно затруднительно получить четкие изображения отдельных частиц, что обусловлено особенностями фокусировки электронных пучков.

Методика одноволнового лазерного зондирования основана на размерной зависимости факторов поглощения и рассеяния для частиц металлов, что позволяет через отношение данных факторов рассчитывать эффективный диаметр и числовую концентрацию мелкодисперсных частиц в прозрачных оптических средах. К числу преимуществ данной методики следует отнести возможность экспресс-диагностики и неразрушающего контроля образцов. Очевидными недостатками являются: невозможность определения функции распределения дисперсии частиц по размерам и требование априорного знания типа металла частиц.

Спектроскопия ППР в силу трудности интерпретации формы спектральной полосы поглощения ППР также имеет существенные ограничения для целей диагностики параметров наноразмерной металлической фазы. Однако несомненными преимуществами этого подхода являются: возможность оперативного контроля типа металла по спектральному положению полосы ППР, а также приблизительных размеров частиц (по положению пика этой полосы поглощения) металлов (разумеется, при соответствующей калибровке).

Таким образом, очевидно, что при использовании для изучения полимерных пленок, содержащих металлические наночастицы, указанных методов по отдельности экспериментальная ценность полученных данных будет ниже, чем в случае применения комплексного подхода. Объединенная методика позволит произвести полный анализ свойств частиц металлов в полимерных матрицах.

Изображения частиц, полученные с помощью ПЭМ, приведены на рис. 1. Они соответствуют измерениям в различных масштабах. На снимках мы видим достаточно равномерно распределенные по объему пленки наноразмерные частицы серебра с характерными размерами ~50 нм. К сожалению, точное значение дисперсии функции распределения по размерам на основании данных снимков определить затруднительно в силу размытости изображений отдельных частиц, а также достаточно небольшого количества частиц, попадающих в кадр. Однако, если обработать несколько снимков, видно, что этот параметр не превышает 20 %.

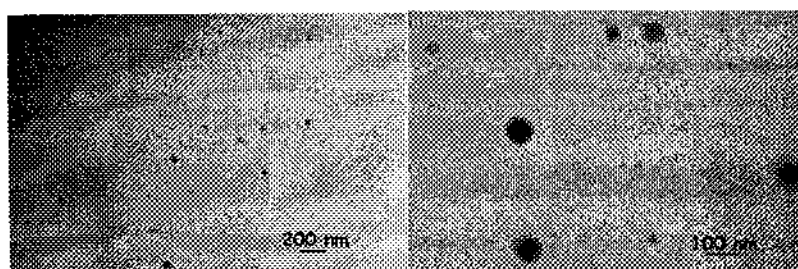


Рис. 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии для пленок из ПВХ с серебряными наночастицами, представленные в различных масштабах

Результаты абсорбционной спектроскопии пленок показывают характерную для серебра полосу ППР с максимумом в 420 нм. Лазерное зондирование образцов (при соответствующем учете свойств ПВХ как полимерной матрицы) показало сходные результаты измерения эффективного

диаметра частиц ~ 43 нм при концентрации 10^{13} – 10^{14} см⁻³ (в зависимости от условий получения образца).

Таким образом, можно заключить, что на основании метода лазерной эрозии может быть создана промышленная технология изготовления оптических фильтров для спектральной области, соответствующей полосе поглощения ППР для серебра в полимерной матрице из ПВС (с максимумом в 420 нм). Основным преимуществом данной технологии будут: простота и дешевизна производственного процесса, возможность изготавливать полимерные пленки с серебряными наночастицами с заданными наперед формой, толщиной и оптической плотностью. В силу схожести процессов лазерной эрозии для различных металлов, разработанная методика позволит формировать полимерные пленки, содержащие наночастицы и других типов металлов.

Комплексная методика диагностики параметров наноразмерной фазы серебра позволяет осуществлять оперативный контроль параметров нанофазы серебра на каждом этапе технологического процесса формирования полимерных пленок с серебряными наночастицами.

**ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ ИЗ
НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В КОМПОЗИТЕ Fe-C
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

**В.С. Урбанович¹, Д.В. Кунс², Г.П. Окатова²,
Н.А. Свидуневич², В.М. Ойченко³**

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск,
Беларусь; e-mail: urban@ifftp.bas-net.by

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия

Ранее нами было показано, что в условиях высоких давлений – 4–5 ГПа и температур – 950–1200 °С образование сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы серого цвета в Fe-C нанокompозите происходит не только из фуллеренов [1, 2], но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни [3]. В основе идеи о возможности замены фуллеренов на другие наноуглеродные материалы появилось предположение о ведущем влиянии на образование «сверхупругих и твердых углеродных частиц» дисперсности исходного углеродного наноматериала.

Изучение механизма структурообразования сверхтвердой фазы в композите с нанодисперсным углеродом необходимо для научно обоснованного управления процессом создания новых конструкционных материалов этого класса.

При исследовании полученного нанокompозита установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств серой фазы:

– все образцы содержат четыре основных типа такой серой фазы с различной микроструктурой (рис. 1):

- связующая серая фаза «основа», с микротвердостью по Виккерсу до 78 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется алмазной пастой;

- «камневидная» серая фаза с микротвердостью более 30 ГПа, без следов шлифования-полирования, со сглаженным рельефом, отпечатки после индентирования почти не видны;

- серая фаза с рельефом «зигзаг», без следов шлифования-полирования с волнистым рельефом и дисперсными включениями, с микротвердостью до 80–89 ГПа, отпечатки после индентирования почти не видны;

- «гладкая темно-серая фаза» с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36–64 ГПа;

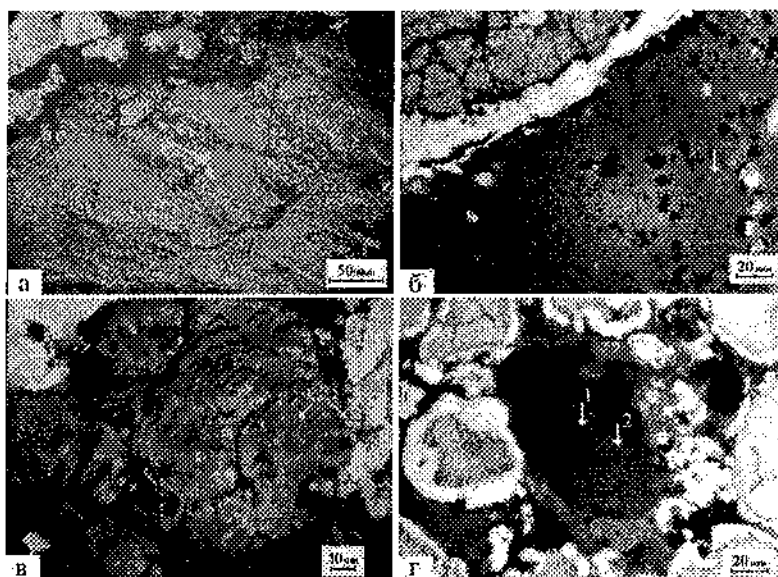


Рис. 1. Морфология серой фазы в образцах – 90 % карбонильного Fe + 10 % наноклерода:

а – серая фаза «камневидная» – многостенные нанотрубки, отпечатки вида \diamond практически не видны, $H_c > 30$ ГПа;

б – серая фаза «основа» – фуллереновая сажа, отпечатки вида \vdash $H\mu = 78$ ГПа;

в – серая фаза с рельефом «зигзаг» – фуллереновая чернь, после нанесения отпечатков на участке по стрелке $\swarrow 1$, при нагрузках $P = 100$ г, $H\mu = 28$ ГПа и $P = 200$ г, $H\mu = 80$ и 89 ГПа, отпечатков микротвердости на изображении практически не видно, один отпечаток отскочил – съехал с частицы вправо по стрелке $\searrow 2$, изображение сфокусировано на светящийся оптический крест \vdash (по стрелке $\swarrow 1$);

г – «темно-серая фаза, гладкая», – экстракт из фуллереновой сажи, отпечатки вида \blacklozenge , $H\mu = 36$ и 64 ГПа (по стр. 1, 2)

– по упругим свойствам каждая из выделенных типов сверхтвердых фаз отличается своим особым сопротивлением вдавливанию алмазного индентора при измерении микротвердости: многие отпечатки после их нанесения индентором отсутствуют, в других случаях вместо обычных четырехугольных отпечатков индентора наблюдаются микроизображения либо «светящихся оптических крестов» (рис.1 в по стрелке $\swarrow 1$), либо тонко очерченных крестов \vdash (рис.1 б по стрелке). По размерам диагоналей таких крестообразных отпечатков часто и определялась величина микротвердости;

– морфологически серая фаза «основа» в большинстве образцов играет роль связующей, как если бы она находилась при спекании в жидком состоянии. Это иллюстрируется рис. 2 для образца нанокompозита, полученного из шихты состава 90 мас. % Fe + 10 мас. % фуллереновой сажи.

На основе анализа морфологии серой фазы «основа» нами было сделано предположение, что в процессе консолидации при нагреве под высоким давлением частицы сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы формируются через стадию перехода наноуглеродной составляющей шихты в жидкое состояние.

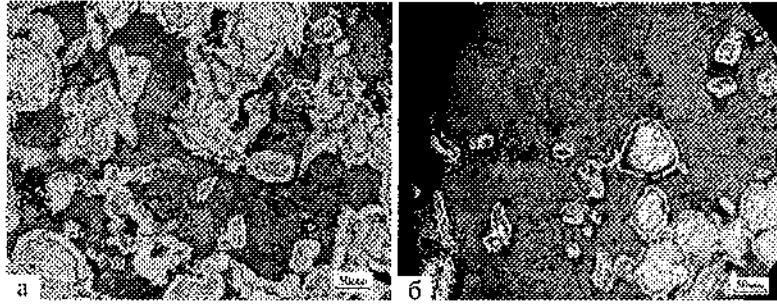


Рис. 2. Морфология серой фазы «основа» в образцах –
90 % Fe +10 % мас. фуллереновой сажи
а – центральная часть образца, б – край образца, царапает стекло

Известно, что повышение дисперсности частиц, зерен, кристаллитов ведет к снижению температур фазовых превращений на диаграммах состояния [4, 5, 6]. Поэтому можно полагать, что в наших условиях высокоэнергетической консолидации нанокристаллического углерода под высоким давлением появление жидкой фазы может происходить за счет смещения границ раздела графит-жидкость-пар-алмаз в область более низких давлений и температур.

Для проверки сделанного предположения были проведены эксперименты с преобладанием наноуглеродной составляющей, с использованием шихты на основе обогащенной фуллереновой сажи с добавкой 10 мас. % Fe. Они показали, что образцы содержат три типа сверхтвердой серой фазы (рис. 3):

1. серая фаза «основа», $H_m \leq 53$ ГПа,
2. с рельефом «зигзаг», $H_m = 30-80$ ГПа,
3. «гладкая темно-серая фаза» с огранкой.

При этом именно серая фаза «основа» является доминирующей, составляя основу композита.

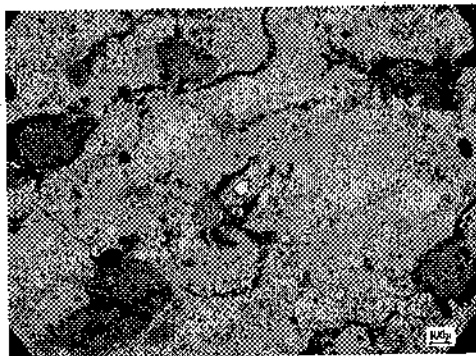


Рис.3. Морфология серой фазы из шихты на основе обогащенной фуллереновой сажи с добавкой 10 мас. % Fe

Полученные результаты могут свидетельствовать в пользу нашего предположения о том, что формирование сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы может происходить в процессе перехода нанодисперсной углеродной составляющей шихты в жидкое состояние. Указанное обстоятельство может быть принято во внимание для управления процессом формирования структуры новых сверхтвердых материалов – с использованием недорогих наноуглеродных компонентов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни. Последняя фактически является неиспользуемым отходом производства фуллеренов.

Литература

1. Пат. Рос. Федерации. – № 2096321 / В.Г. Бланк, С.Г. Буга, М.Ю. Попов. – 1997.
2. Черногорова, О.П. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О.П. Черногорова [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 5 – 6. – С. 150–157.

3. Окатова, Г.П. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г.П. Окатова [и др.] // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53, вып. 10. – С. 90–100.
4. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
5. Морохов, И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов [и др.] // УФН. – 1981. – Т. 133, № 4. – С. 653–692.
6. Морохов, И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.

**ВЛИЯНИЕ ПРОГРЕВОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} ВБЛИЗИ КРАЯ
ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ**

**Н.Л. Дмитрук¹, О.Ю. Борковская¹, Д.А. Науменко^{1,2},
Т.С. Гавриленко¹, Э.М. Шпилевский³**

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН
Украины, г. Киев, Украина;
e-mail: dmitruk@isp.kiev.ua

²Research Center for Microsystems and Nanotechnology, Kaunas
University of Technology, Lithuania

³Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Исследовано изменение оптических параметров вблизи края фундаментального поглощения пленок C_{60} и C_{70} и их энергетических параметров (оптической ширины запрещенной зоны, определенной в рамках модели Тауца, и параметра Урбаха) в результате прогревов при температурах 100–300 °С.

Перспективы использования тонких пленок фуллеренов C_{60} и C_{70} в качестве элементной базы современной оптоэлектроники требуют знания зависимости их оптических параметров как от технологии их изготовления, так и условий последующей эксплуатации прибора. В этом плане особый интерес представляет спектральная область вблизи края поглощения, поскольку она определяется собственно твердотельными свойствами фуллерита и существенно зависит от степени его структурного совершенства [1]. Анализ спектральной зависимости коэффициента поглощения света (α) в этой области с использованием модели Тауца [2] позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны (E_g), а согласно модели Урбаха — параметр E_u , характеризующий распространение состояний в оптическую зону. Такие исследования позволили установить для тонких пленок C_{60} и C_{70} [1–4] характер зависимостей параметров E_g , E_u от

технологических условий их изготовления (температуры подложки и скорости напыления), функционализирующих обработок и воздействия кислорода, свидетельствующих об увеличении E_0 и E_n с увеличением степени структурного или ориентационного разупорядочения в пленке. Вместе с тем, в зависимости от типа подложки и ее температуры при осаждении пленки фуллерита в структуре могут возникать механические напряжения, связанные как с различием кристаллических решеток, так и различием коэффициентов термического расширения пленки и подложки [5], которые могут релаксировать с течением времени или, в особенности, в результате термических обработок.

В данной работе проведено исследование зависимости оптических параметров вблизи края фундаментального поглощения пленок C_{60} и C_{70} , полученных напылением в вакууме на подложку термически окисленного кремния, и соответствующих им энергетических параметров (E_0 , E_n) от прогревов на воздухе при температурах от 100 до 300 °С.

Пленки C_{60} и C_{70} толщиной от 200 до 600 нм были приготовлены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5м без подогрева подложки SiO_2/Si таким образом, что толщина пленок изменялась вдоль образца за счет различного расстояния до испарителя. Кроме того, на поверхность фуллеритовых пленок из другого испарителя был напылен нанослой висмута, толщина которого уменьшалась в противоположном направлении. Прогрев пленок осуществлялся на воздухе последовательно при температурах 100, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300 °С в течение 30 мин.

Измерения проводились при комнатной температуре. Измерялись спектральные зависимости коэффициента отражения p - и s -поляризованного света в спектральном диапазоне $h\nu = (1,1-3,1)$ эВ при нескольких углах падения света, аппроксимация которых теоретическими зависимостями позволяла определить толщину пленок (d) и спектральные зависимости оптических параметров n и k комплексного коэффициента преломления и коэффициента поглощения (α). Представление зависимости α от $h\nu$ в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2$, $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ и $\ln \alpha - h\nu$ в соответствующих спектральных

диапазонах позволило определить ширину запрещенной зоны прямозонного перехода E_g и оптическую ширину запрещенной зоны E_o , соответственно, по отсечкам на оси абсциссы первых двух зависимостей и E_u — по наклону последней. Следует отметить, что максимальная толщина слоя висмута, напыленного поверх фуллеритовой пленки, не превышала 2 нм, т. е. пленка была островковой. Таким образом, оптические параметры пленок фуллерена определялись в рамках однослойной модели, т. е. были эффективными, усредненными по толщине пленки. На рис. 1 показаны зависимости $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ и $\ln(\alpha)$ от $h\nu$ для пленок C_{60} (а, б) и C_{70} (в, г) после прогревов при нескольких температурах.

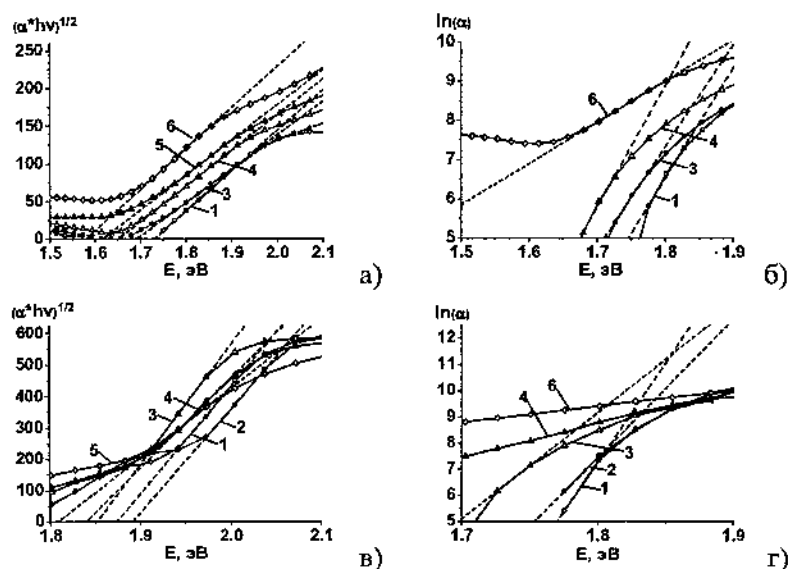


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок C_{60} (а, б) и C_{70} (в, г) в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ и $\ln(\alpha) - h\nu$ до прогрева (1) и после прогревов при температуре $^{\circ}C$: 100 (2), 200 (3), 250 (4), 275 (5) и 300 (6)

Параметры E_o , E_u , определенные в результате таких исследований, представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Влияние прогревов на толщину (d) и энергетические параметры пленки C₆₀ вблизи края оптического поглощения

Температура прогрева, °С	d, нм	E _o , эВ	E _n , мэВ
До прогрева	351	1,73	56
100	350	1,74	59
200	353	1,69	61
250	357	1,65	59
275	360	1,62	77
300	365	1,58	95

Таблица 2

Влияние прогревов на толщину (d) и энергетические параметры пленки C₇₀ вблизи края оптического поглощения

Температура прогрева, °С	d, нм	E _o , эВ	E _n , мэВ
До прогрева	479	1,88	21
100	475	1,89	19
200	477	1,85	28
250	475	1,84	78
275	483	1,82	95
300	501	1,81	159

Следует отметить, что величина E_g составляла (2,4 ± 0,1) эВ для C₆₀ и (2,0 ± 0,1) эВ для C₇₀ со слабой тенденцией к уменьшению с увеличением температуры (примерно на 0,05 эВ после прогрева при 300 °С). Для E_o такая тенденция проявляется более отчетливо, особенно для температур > 200 °С, достигая ~0,1 эВ после прогрева при 300 °С. Уменьшение E_g и E_o после прогревов можно интерпретировать как результат увеличения степени структурного совершенства пленок фуллерита, к чему приводит, в частности, прогрев в вакууме [1]. Однако одновременное увеличение параметра Урбаха E_n и подзонного поглощения

(рис. 1 б, г, кривые 4–6) свидетельствует об увеличении плотности состояний вблизи краев зоны, что может быть вызвано интеркаляцией кислорода и/или увеличением структурного или ориентационного разупорядочения в пленке. Об этом свидетельствует и увеличение толщины пленок фуллерита после прогревов, наблюдаемое как для C_{60} , так и C_{70} , наиболее существенное для C_{60} после прогревов при $T \geq 250$ °С, а для C_{70} при 300 °С. Определенное различие в реакции структурных и оптических параметров пленок C_{60} и C_{70} на температуру прогрева может быть связано с различием преимущественной структуры их решетки (притом, что пленки обоих типов поликристалличны), различным характером взаимодействия с кислородом и с различием термических коэффициентов объемного расширения пленок и подложки (SiO_2/Si). Это различие проявилось и в релаксации механических напряжений в пленках C_{60} толщиной > 350 нм (рис. 2), прогретых при температуре 300 °С, после хранения на воздухе в течение нескольких месяцев. Как видно, с увеличением толщины пленок увеличивается рифленость их поверхности, появляются трещины, а затем даже отслаивание. Для пленок C_{70} толщиной до 500 нм такие явления не наблюдались.

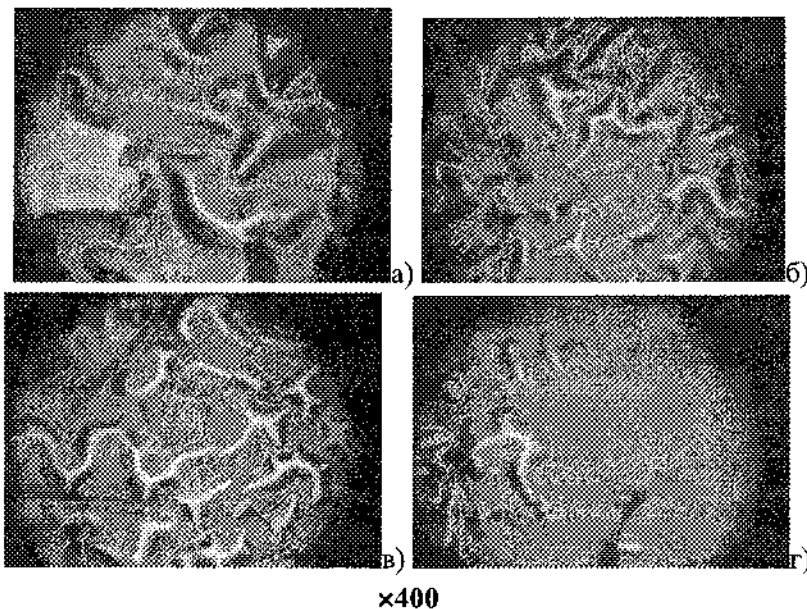


Рис. 2. Морфология поверхности пленок C_{60} (на подложке SiO_2/Si) толщиной ~ 500 (а), 450 (б), 400 (в), 350 (г) нм, после прогрева при $300\text{ }^\circ\text{C}$ и последующего хранения на воздухе

Таким образом, исследование влияния прогревов на оптические и энергетические параметры пленок C_{60} и C_{70} , напыленных на пластины термически окисленного кремния, позволило установить их стабильность при прогревах, не превышающих $250\text{ }^\circ\text{C}$, а также установить характер их изменений при более высоких температурах, повидимому вызванных интеркаляцией кислорода и релаксацией внутренних механических напряжений.

Литература

1. Faiman, D. Structure and optical properties of C_{60} thin films / D. Faiman [et al.] // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 295. – P. 283 – 286.

2. Gotoh, T. Temperature dependence of the optical-absorption edge in C_{60} thin films / T. Gotoh [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, no. 15. – P. 10060 – 10063.
3. Dmitruk, N. Effect of chemical modification of thin C_{60} fullerene films on the fundamental absorption edge / N. Dmitruk [et al.] // Semicond. Physics, Quant. Electronics & Optoelectronics. – 2010. – Vol. 13, no. 2. – P. 180 – 185.
4. Capozzi, V. Role of the deposition parameters and aging on the optical and photoluminescence properties of C_{70} films / V. Capozzi, G. Perna // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 7247 – 7252.
5. Шпилевский, Э.М. Внутренние механические напряжения в пленках титан-фуллерен / Э.М. Шпилевский, Л.В. Баран, Г.П. Окатова // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сб. науч. тр. – Минск: Ин.-т. тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. – С. 120 – 129.

**ОСОБЕННОСТИ СОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА
И НАНОЧАСТИЦ АЛМАЗА**

А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер, В.А. Вакульчик, И.И. Кузьмар
Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники
г. Минск, Беларусь, e-mail: kushner@bsuir.by

Перспективным направлением, позволяющим повысить качество гальванических покрытий, является осаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Авторами изучены физико-химические закономерности формирования КЭП олово - ультрадисперсный алмаз (УДА).

Введение дисперсноупрочняющей добавки в сульфатный электролит оловянирования, содержащий $SnSO_4$ – 20–50 г/л, H_2SO_4 – 50–100 г/л, блескообразователь ОС–20 – 2–5 г/л, изменяет кинетику осаждения олова (рис. 1). При увеличении концентрации УДА от 0,5 до 10 г/л происходит повышение катодной поляризации и снижение величины предельного адсорбционного тока по олову, что может быть связано с адсорбцией чужеродных частиц УДА и снижением эффективной поверхности катода, т. е. ингибированием процесса при всех потенциалах. Наблюдается формирование плотного более мелкокристаллического осадка в широком интервале плотностей тока. Увеличение концентрации УДА до 15 г/л облегчает процесс восстановления олова вследствие преобладания механизма механического активирования растущей поверхности катода (десорбции молекул ОС–20) движущимися дисперсными частицами и увеличивает предельный адсорбционный ток, что позволяет расширить интервал рабочей плотности тока.

Такое поведение катодных поляризационных кривых при изменении концентрации УДА объясняется одновременным деполяризующим (вследствие движения частиц, уноса пузырьков водорода и абразивного удаления адсорбционного слоя с поверхности электрода) и поляризующим (из-за адсорбции частиц, экранирования растущего осадка, диффузионного ограничения) действием дисперсных частиц.

УДА в количестве более 3 г/л способствует формированию более мелкокристаллических плотных осадков в интервале плотностей тока 0,5 - 3 А/дм². Увеличение плотности тока выше 3 А/дм² нецелесообразно из-за снижения выхода по току и ухудшения качества осадка.

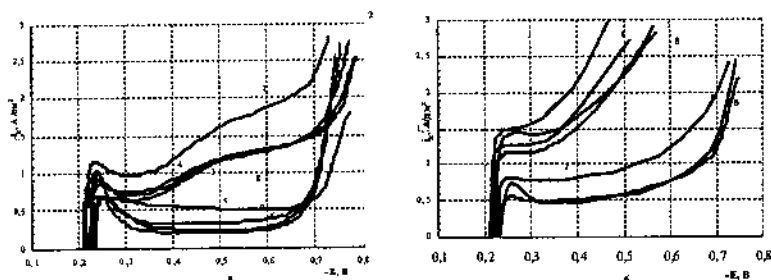


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые (ПК) электроосаждения олова в присутствии УДА без перемешивания (а) и с перемешиванием (б) электролита: 1 – без УДА; 2 – 0,5 г/л УДА; 3 – 1 г/л УДА; 4 – 2 г/л УДА; 5 – 5 г/л УДА; 6 – 7 г/л УДА; 7 – 10 г/л УДА; 8 – 15 г/л УДА

Перемешивание электролита способствует ускорению доставки ионов и дисперсных частиц к поверхности катода и десорбции чужеродных веществ (молекул ОС-20) вследствие абразивного действия движущихся частиц УДА. Это, в свою очередь, обуславливает сильное снижение поляризации и увеличение тока обмена. Осадок выделяется при более положительных потенциалах (рис. 1б). Анализ ПК выделения олова из электролитов без УДА и с возрастающей с 0,5 до 15 г/л концентрацией УДА без перемешивания и с перемешиванием позволяет сделать вывод о том, что для электролита без УДА и с низким содержанием дисперсной фазы перемешивание приводит к существенной деполяризации катодного процесса и повышению рабочей плотности тока. Активирующее действие частиц усиливается с увеличением интенсивности перемешивания.

Методом гальваностатических включений с использованием зависимостей потенциал–время, снятых в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока для разных

концентраций частиц УДА, исследованы начальные стадии процесса электрокристаллизации оловянных покрытий и КЭП олово-УДА на чужеродной подложке. С помощью методов наименьших квадратов и регрессионного анализа рассчитаны основные параметры, характеризующие процесс зародышеобразования и кристаллизации электрохимических покрытий, такие как энергия образования трехмерного зародыша E_3 , эффективная межфазная поверхностная энергия σ , которая характеризует степень сродства осаждаемого металла к подложке, скорость образования зародышей. Результаты расчетов представлены на рис. 2 и в табл.

Установлено, что значение энергии образования трехмерного зародыша выше для покрытий, полученных из электролита без добавок, следовательно, скорость зародышеобразования больше при электрокристаллизации из модифицированных электролитов. При этом увеличение концентрации наночастиц в электролите до 15 г/л приводит к значительному уменьшению E_3 и σ (см. табл.).

Как следует из таблицы, скорость зародышеобразования возрастает с увеличением катодной плотности тока, сильно для олова, в меньшей степени для КЭП, особенно при 15 г/л УДА. Перемешивание электролита снижает скорость зарождения кристаллов олова. Для композиционных покрытий (5 г/л УДА) наблюдается уменьшение скорости зародышеобразования при перемешивании на низких плотностях тока (0,5–1 А/дм²), дальнейший рост плотности тока приводит к тому, что скорость зародышеобразования при перемешивании электролита превышает ее значения для осаждения без перемешивания. При 15 г/л УДА перемешивание мало влияет на скорость образования осадка. Таким образом, дисперсная фаза стабилизирует и облегчает процесс зародышеобразования. Осаждаемые с металлом микрочастицы играют роль центров кристаллизации и позволяют уменьшить радиус зародышей, увеличить их количество на подложке, тем самым значительно интенсифицировать процесс электроосаждения.

Соосаждение УДА с оловом позволяет улучшить эксплуатационные свойства получаемых гальванических покрытий. Свойства электроосажденных металлов зависят от их структуры, т. е. формы, размеров и взаимного расположения

отдельных кристаллитов, которые, в свою очередь, определяются составом электролита и режимом электролиза.

Таблица

Влияние условий электроосаждения на параметры зародышеобразования осадков на основе олова

Концентрация УДА, г/л	i_k , А/дм ²	E_3 , В	$\bar{\sigma}$, Н/м	N , $\frac{1}{\text{м}^2 \text{с}^2}$
0 без перемешивания	0,5	3,839	0,793	$1,514 \times 10^6$
	1,0			$6,105 \times 10^{19}$
	2,0			$1,744 \times 10^{25}$
	5,0			$2,453 \times 10^{26}$
0 с перемешиванием	0,5	4,325	0,859	$1,595 \times 10^{-3}$
	1,0			$4,728 \times 10^{12}$
	2,0			$3,982 \times 10^{18}$
	5,0			$2,432 \times 10^{23}$
5 без перемешивания	0,5	3,348	0,724	$5,264 \times 10^{22}$
	1,0			$1,628 \times 10^{23}$
	2,0			$2,984 \times 10^{23}$
	5,0			$10,350 \times 10^{23}$
5 с перемешиванием	0,5	3,702	0,774	$1,062 \times 10^7$
	1,0			$1,719 \times 10^{21}$
	2,0			$9,340 \times 10^{24}$
	5,0			$8,019 \times 10^{25}$
15 без перемешивания	0,5	1,624	0,447	$1,264 \times 10^{22}$
	1,0			$1,815 \times 10^{22}$
	2,0			$2,671 \times 10^{22}$
	5,0			$4,169 \times 10^{22}$
15 с перемешиванием	0,5	1,865	0,490	$8,463 \times 10^{21}$
	1,0			$1,776 \times 10^{22}$
	2,0			$2,915 \times 10^{22}$
	5,0			$5,952 \times 10^{22}$

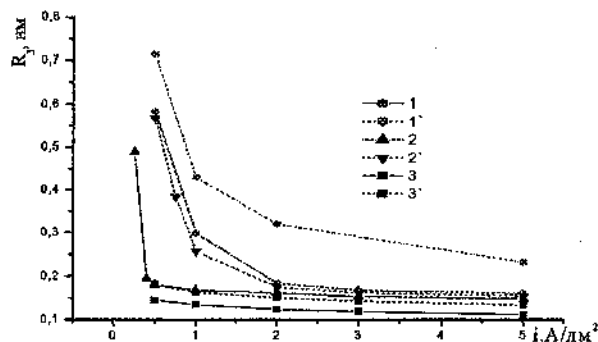


Рис. 2. Влияние концентрации УДА на размер зародышей оловянного покрытия без перемешивания (1–3) и с перемешиванием (1'–3') электролита: 1,1' – олово; 2,2' – 5 г/л УДА; 3,3' – 15 г/л УДА

Микроскопический анализ покрытий на основе олова с УДА проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-806. Результаты исследований представлены на рис. 3. Покрытия с УДА имеют более матовый, велюровый вид, в них отсутствуют ямки питтинга. Введение в электролит ультрадисперсного алмаза приводит к формированию более однородных по величине и ориентации кристаллических элементов и уменьшению их размеров, вследствие повышения катодной поляризации и препятствования росту зерен матрицы со стороны частиц, сконцентрированных по их границам.

Как следует из рис. 3 оловянное покрытие имеет неоднородную поверхность, крупнозернистое, сформировано из кристаллитов различной величины. Размер зерна оловянного покрытия уменьшается с увеличением содержания в электролите дисперсной фазы до 10 г/л, несколько увеличиваясь при 15 г/л УДА. УДА способствует формированию более мелкокристаллических плотных осадков.

Увеличение плотности тока приводит к уменьшению размера зерна осадка при всех концентрациях УДА (рис. 3). Наиболее сильно влияние плотности тока сказывается при 15 г/л УДА, что объясняется снижением катодной поляризации и более широким рабочим интервалом плотности тока.

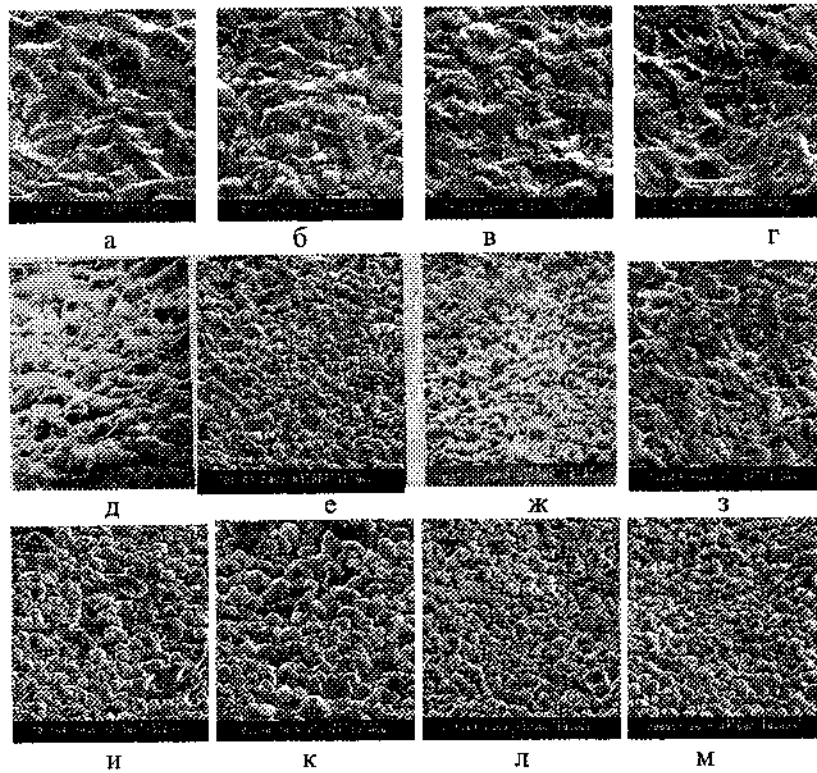


Рис. 3. Влияние концентрации УДА в электролите на
 микроструктуру КЭП
 а-г – 1 А/дм²; е-з – 2 А/дм²; и-м – 3 А/дм²; а, д, и – без УДА;
 б, е, к – 5 г/л УДА; в, ж, л – 10 г/л УДА; г, з, м – 15 г/л УДА

Соосаждение металлической матрицы с частицами ультрадисперсного алмаза (УДА) позволяет формировать КЭП олово-УДА с улучшенными как электрофизическими, так и механическими характеристиками, повышающими надежность работы изделий, содержащих такие материалы. Включение в оловянную матрицу 0,1–0,5 масс. % наночастиц алмаза позволяет повысить микротвердость на 20–60 %, износостойкость в 1,5–5 раз. Важной особенностью КЭП является сохранение паяемости и низкого контактного сопротивления при длительном хранении.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР $n\text{-InSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{-i-GaAs}$,
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
МИНИАТЮРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ХОЛЛА
ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ**

**В.И. Прокошин¹, В.А. Ярмолович¹, А.П. Драпезо¹,
Г. Шилагарди², К. Цоохуу²**

¹ Научно-практический центр НАНБ по материаловедению,
г. Минск, Беларусь, e-mail: viproko@tmail.ru

² Монгольский национальный университет,
г. Улан-Батор, Монголия

Полупроводниковые твердые растворы InSb-InBi привлекают исследователей возможностью плавного изменения ширины запрещенной зоны E_g вплоть до нуля. Первыми структуры $n\text{-InSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{-i-GaAs}$ получили J. L. Zilko, J. E. Greene, используя метод эпитаксиального выращивания пленок в установке молекулярной эпитаксии в условиях бомбардировки низкоэнергетическими ионами висмута. Исследования пленок, полученных с помощью этого метода, показали присутствие метастабильных фаз, что резко сужает область практического использования этих гетероструктур. Кроме того, в переходном (буферном) слое «пленка-подложка» возникают значительные механические напряжения, которые вызывают образование дислокаций, что значительно ухудшает структуру и уменьшает подвижность носителей заряда.

В работе [1] использовался метод диффузионного насыщения висмутом заготовок $n\text{-InSb-i-GaAs}$ в вакуумированной кварцевой ампуле. При этом висмут распределялся неравномерно с убыванием к подложке.

Наиболее распространен метод жидкофазной эпитаксии [2], но при этом получают многослойные упругонапряженные гетерокомпозиции, а также более поздние его модификации. Гетероструктуры $n\text{-InSb-i-GaAs}$, в том числе легированные оловом, с приемлемыми параметрами и

перспективные для изготовления датчиков Холла были получены вакуумным напылением в [3].

Характеристики миниатюрных первичных преобразователей Холла на основе $n\text{-InSb-i-GaAs}$ (без висмута при толщине пленки InSb в 2–4 мкм) приведены в [4].

Основной научной целью настоящих исследований являлась разработка метода получения высокостабильных наноразмерных монокристаллических слоев твердых растворов InSb-InBi на полуизолирующем арсениде галлия без использования уникальной и дорогостоящей аппаратуры, который позволяет синтезировать гетероструктуры высокого качества. Этот метод был реализован в три стадии, а именно: на первой стадии термическим напылением в вакууме изготавливаются гетероэпитаксиальные структуры $n\text{-InSb-i-GaAs}$, на второй стадии заготовки $n\text{-InSb-i-GaAs}$ вакуумируются в кварцевой ампуле вместе с навеской висмута и подвергаются термическому отжигу, при котором происходит процесс диффузионного насыщения висмутом и образуется пленочный наносэндвич $n\text{-InSb}_{1-x}\text{Bi}_x \dots n\text{-InSb-i-GaAs}$ (пленочные образцы с неравномерным распределением висмута по глубине). На третьей стадии сэндвич подвергается длительному изотермическому отжигу в стандартной вакуумной камере при давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Па с последующим медленным охлаждением. В результате термообработки происходит разгонка висмута практически на всю глубину пленки InSb вплоть до подложки из GaAs . При этом висмут, как показали исследования, распределяется практически равномерно по глубине с образованием твердых растворов $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ стехиометрического состава с электронным типом проводимости и величиной x , зависящей от температуры термообработки и ее длительности. Были получены и исследованы гетероструктуры при $0 \leq x \leq 0,013$.

На рис. 1 показаны профили распределения висмута по глубине d после окончания второй стадии изготовления гетероструктур. При этом использовался метод расчета спектров обратного резерфордского рассеяния (RBS) ионов гелия с энергиями 1,4 МэВ. Съемка RBS-спектров неканализованного излучения проводилась при диаметре пучка ионов 1 мм, энергии

5,44 кэВ/канал, в вакуумной камере – при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Детектор располагался под углом 170° относительно первичного пучка.

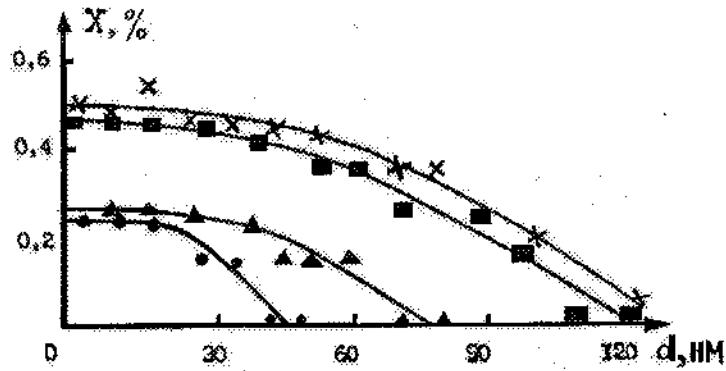


Рис. 1. Профили распределения висмута по глубине при температурах 290 °C, 330 °C, 370 °C, 400 °C соответственно (снизу вверх). Время насыщения – 2 ч

Видно, что увеличение температуры насыщения приводит к росту концентрации висмута в приповерхностных слоях. В то же время наблюдается неравномерное распределение висмута по толщине пленки, причем максимальная глубина его проникновения не превышает 100–120 нм.

На третьей стадии разработанного метода изготовления гетероэпитаксиальных структур $n\text{-InSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{-i-GaAs}$ использовался изотермический отжиг образцов в вакуумной камере при давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 6 ч с последующим медленным охлаждением. При этом температура изотермического отжига не превышала 400 °C. В результате изотермического отжига происходит разгонка висмута практически на всю глубину пленки InSb вплоть до подложки. При этом висмут распределяется практически равномерно по глубине, и состав пленки является стехиометрическим. Распределение висмута по глубине для пленки толщиной 0,2 мкм после изотермического отжига приведено рис. 2. У подложки концентрация висмута резко уменьшается.

Формирование классического элемента Холла из InSb-InBi производилось стандартными методами микроэлектроники.

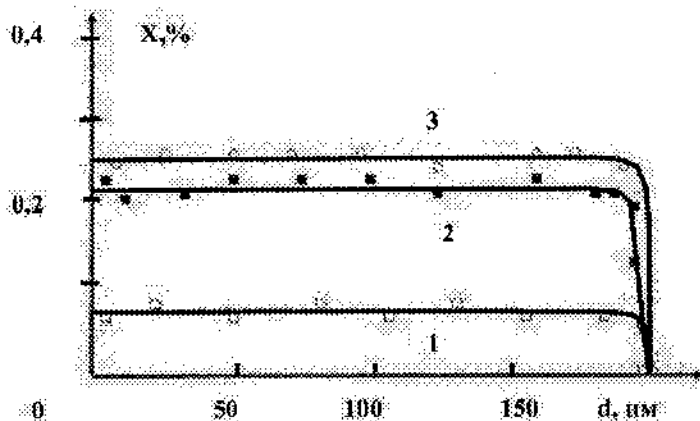


Рис. 2. Профили распределения висмута по глубине при различных температурах насыщения и после изохронного отжига в течение 6 ч. Температура насыщения 1 – 330 °C, 2 – 370 °C, 3 – 400 °C

Выполнялись следующие технологические циклы:

- контактная фотолитография, включающая следующие основные операции: нанесение фоторезиста ФН-11 или ФН-15 на поверхность пленки InSb-InBi (установка фотолитографии и фотогравировки ЛФ-3, режимы: 200 об/мин, 20 с, транспортировка в светонепроницаемом контейнере), сушка фоторезиста (сушильный шкаф, режимы: $90 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$, 15 м), экспонирование с хромовым шаблоном для миниатюрных элементов (4000 лк, 1 м) на установке средней точности ЭМ526, проявление (толуол, 80 с), задубливание (не более $150 \text{ } ^\circ\text{C}$, 30 м), химическое травление при комнатной температуре под микроскопом МБС-3 в растворе винной кислоты или в СР-4, промывка в трижды дистиллированной воде;
- групповая резка миниатюрных магниточувствительных элементов на установке скрайбирования «Алмаз-1» (размер одного элемента $0,5 \times 0,5 \text{ мм}$, плотность элементов 400 см^{-2});
- приварка микроконтактов осуществлялась на установке сварки расщепленным электродом «Контакт 3А» (золотой микропровод диаметром до 20 мкм);

• герметизация миниатюрного элемента Холла проводилась двумя компаундами – первоначально «Эластосилом», затем смесью эпоксидного клея универсального типа «ЭДП» и талька в соотношении: – 50 и 50 %.

Основные технические характеристики миниатюрных элементов Холла:

- 1) температурный коэффициент электросопротивления в диапазоне температур (77 – 300) К – не более 0,04 % / К;
- 2) коэффициент нелинейности по магнитной индукции – не более 0,25 %;
- 3) входное (выходное) сопротивление – в диапазоне (10 30) Ом;
- 4) магнитная чувствительность – не менее 6 мВ/мТл;
- 5) остаточное электрическое напряжение – не более 30 мкВ. Ток питания номинальный – 60 мА, максимальный – 100 мА;
- 6) габариты элементов Холла – не превышают (толщина, ширина) 0,3 x 1,2 мм, кристаллов 0,5 x 0,5 x 0,35 мм, магниточувствительной области (перекрестия) не более 100 x 100 x 0,5 мкм;
- 7) концентрация носителей заряда (n – электронов) находится в диапазоне ($1,2 \times 10^{17}$ – $1,0 \times 10^{18}$) см^{-3} . Подвижность носителей заряда при комнатной температуре – (0,8 – 3,0) $\text{м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$;
- 8) толщина пленки полупроводника d составляла (0,1–0,5) мкм.

Проведено исследование временной стабильности магнитной чувствительности, механизмов деградации и статистики отказов при повышенных температурах, электрических и механических воздействиях. Использовалась методика ускоренных испытаний на надежность. Для испытаний был выбран диапазон температур, при котором соблюдается автомоделность процессов старения.

Установлено, что деградация сверхтонких пленочных элементов Холла является термоактивационным процессом. Это позволяет рассматривать температуру активной зоны элементов в качестве основного фактора, задающего темп их деградации. Накопленные отказы представительных выборок элементов Холла подчиняются логарифмически-нормальному распределению по времени наработки, что обусловлено исходной дисперсией распределения дефектов, ответственных за деградацию, а также дисперсиями распределения температур и механических напряжений в активных зонах элементов Холла

испытываемых выборок. Вероятно, что логарифмически-нормальное распределение не является достаточным основанием для вывода о единственности термоактивационной реакции, лимитирующей скорость деградации. В процессе изотермических отжига полупроводниковые элементы Холла деградируют монотонно. Монотонная деградация выражается в росте коэффициента расходимости, т. е. зависимости выходного сигнала от изменения направления магнитного поля на противоположное.

Дисперсия распределения отказов классических элементов Холла по времени наработки связана с разбросами среди элементов выборки собственных механических напряжений.

Последовательный анализ процессов монотонной деградации и катастрофических отказов показывает, что увеличение электросопротивлений при наработке обусловлено ростом электрической неоднородности p-слоя из-за проникновения в него дефектов извне.

В результате установлена стабилизирующая (положительная) роль висмута в исследованных наноразмерных структурах.

Литература

1. Прокошин, В.И. Распределение висмута в пленках InSb-InBi / В.И. Прокошин [и др.] // Докл. АН БССР. – 1989. – Т. 32, № 12. – С. 1090 – 1092.
2. Акчурина, Р.Х. Формирование многослойных упругонапряженных гетерокомпозиций методом жидкофазной эпитаксии. / Р.Х. Акчурина, В.В. Комаров // Журн. техн. физики. – 1997. – Т. 67, № 7. – С.50 – 56.
3. Mironov, O.A. The sub-micrometer thickness n-insb/i-gaas epilayers for magnetoresistor applications at room temperatures of operation / O.A. Mironov [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2004. – Vol. 20, no. 3 – 4. – P. 523 – 526.
4. Прокошин, В.И. Новые методы контроля с помощью прецизионных механоэлектрических микропреобразователей / В.И. Прокошин, А.П. Драпезо, В.А. Ярмолович // Наука и инновации. – 2008. – № 11. – С. 69–71.

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ТРИГЛИЦЕРИДНЫХ КОЛЛОИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
ПОЛИГУАНИДИНА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**И.С. Михаловский¹, Г.Б. Мельникова², В.А. Тарасевич³,
М.В. Самойлов¹**

¹Белорусский государственный экономический университет,
кафедра технологии,

г. Минск, Беларусь, e-mail: jozef_m@tut.by

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

³Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

Производные полигуанидина являются эффективными и нетоксичными для человека дезинфектантами широкого спектра действия [1, 2]. Подавляющее большинство биоцидных препаратов на основе полигуанидинов представляет собой растворы [3, 4]. Считается, что после высыхания таких растворов молекулы асептика образуют на обработанных поверхностях полимерные пленки, обеспечивая длительную защиту. Однако хрупкое твердое аморфное состояние их полимерных цепей обуславливает низкую механическую прочность пленок, что в большинстве случаев снижает эффективность бактерицидной обработки поверхностей, испытывающих динамические нагрузки.

В этой связи следует рассмотреть существующие возможности использования коллоидных форм асептических средств. Подходящими для этих целей дисперсиями могут быть коллоиды из липидов. Потенциальная способность к самоорганизации липидных дисперсных структур в сочетании с производными полигуанидина делает асептическую пленку

динамически активной – способной к самовосстановлению дефектов, возникающих при внешних воздействиях. Коллоидные формы асептических средств предпочтительнее в случае их использования в виде аэрозолей. В дезинфектантах на основе солей полигуанидина практически отсутствуют коллоидные формы препаратов.

Среди обширного класса липидов представляют значительный интерес триглицериды жирных кислот из растительного сырья. Природное происхождение триглицеридов снимает проблему экологической безопасности коллоидной основы дезинфектантов. Кроме того, с экономической точки зрения коллоиды из триглицеридов являются доступными и дешевыми субстанциями.

Жидкое состояние триглицеридов с ненасыщенными углеводородными остатками, а также относительно большой их молекулярный вес обуславливают их низкую летучесть, что может быть использовано для создания невысыхающей, длительное время самоорганизующейся и самовосстанавливающейся биоцидной пленки.

В данной работе приведены результаты исследования по созданию высокодисперсных систем из ненасыщенных триглицеридов, способных стать недорогой основой коллоидных форм дезинфицирующих средств нового поколения.

Эффективными технологическими процессами, позволяющими получать высокодисперсные субмолекулярные системы, являются методы ультразвуковой обработки материалов. Взвесь триглицеридов олеиновой кислоты в дистиллированной воде обрабатывали ультразвуком с использованием установки ИЛ100-6/1 производства ООО «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» (РФ) с магнестрикционным преобразователем электромагнитной энергии с водяным охлаждением. Частота ультразвуковых колебаний составляла 22 кГц, мощность 700 Вт. Для ультрадиспергирования триглицеридов использовали

волновод с коэффициентом передачи 1:1. Готовый коллоид из триглицеридов инкубировали 3 ч при равномерном перемешивании роторной магнитной мешалкой в темноте при температуре 20 °С и хранили в термостате при этой же температуре.

Пространственно-временную динамику дисперсной фазы коллоидов исследовали по светорассеянию с помощью компьютеризированного спектрофлуориметрического комплекса СМ 2203 производства ЗАО «Солар» (РБ), работающего в режиме спектрофотометра. Абсолютная погрешность измерения оптической плотности до значения 1,000 данным цифровым прибором не превышает 5 %.

В начальный момент времени на длине волны 580 нм (молекулы триглицеридов не поглощают излучение данной длины волны) регистрировали зависимость изменения оптической плотности дисперсной среды от времени относительно этой же среды (режим «Кинетика») в термостатируемой кварцевой кювете (оптический путь образца 1 см) при равномерном перемешивании с помощью конструктивно встроенной в кюветное отделение и программно управляемой магнитной мешалки. Ширина щели падающего света, устанавливаемая программно, равнялась 2 нм. Не прекращая регистрацию, микропипеткой вводили определенное количество коллоида. Оптическая плотность скачкообразно возрастала вследствие рассеяния света на коллоидных структурах. Продолжали регистрацию оптической плотности исследуемого коллоида от времени. Затем вводили водный раствор катионного полиэлектролита полигексаметиленгуанидинлактата (ПГМГЛ), являющегося эффективным дезинфектантом. Регистрировали кинетику в присутствии ПГМГЛ.

С целью исключения влияния температуры на структурные характеристики дисперсной фазы все эксперименты проводили при одинаковой температуре 20 °С.

Анализ кинетики агрегации дисперсной фазы (построение спектров, их математическая обработка) проводили с помощью специализированного программного пакета обработки числовых данных Origin Pro 7,0 for Windows.

На рис. 1 приведена кинетика деструкции дисперсной фазы из триглицеридов олеиновой кислоты до и после введения ПГМГЛ. Видно, что на кинетике триглицеридного коллоида можно выделить две стадии, быструю (область 1) и медленную (область 2), которые, по-видимому, отражают процессы формирования структуры дисперсной фазы. Быстрая стадия отражает процесс достижения термодинамического равновесия дисперсных структур и среды с формированием пространственной структуры. Медленная стадия характеризует процесс изменения структуры липидной фазы с течением времени.

Установлено, что структура липидной фазы коллоида при комнатной температуре (18–20 °С) сохраняется длительное время, более 7 суток, что свидетельствует о возможности создания на базе триглицеридных коллоидов новых технологий получения наноструктурированных дисперсных материалов.

Результаты показали (рис. 1), что введение молекул дезинфектанта ПГМГЛ в коллоид из триглицеридов олеиновой кислоты не приводит к деструкции дисперсной фазы, что свидетельствует о возможности их использования в качестве дисперсной основы биоцидных препаратов.

Изучение структурной организации дисперсной фазы триглицеридных коллоидов проводили в контактном режиме работы атомно-силового микроскопа (АСМ) «НТ-206» со стандартными кремниевыми кантилеверами жесткостью 3 Н/м в лаборатории нанопроцессов и технологий ИТМО НАН Беларуси. Показано, что фаза из триглицеридов олеиновой кислоты в водной среде представляет собой матрицу глобулярных наноструктур [5].

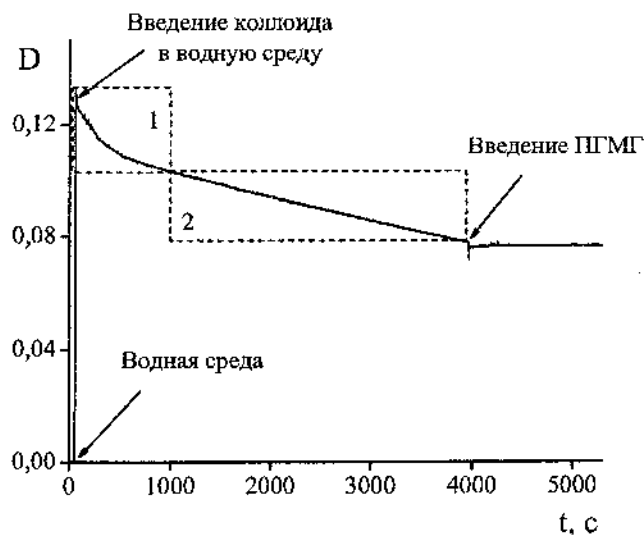


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D коллоида из триглицеридов олеиновой кислоты от времени t до и после введения ПГМГЛ

Таким образом, результаты показали, что на основе наноструктурированных коллоидов из триглицеридов олеиновой кислоты могут быть разработаны технологии изготовления дисперсных форм биоцидных препаратов гуанидиновой природы.

Литература

1. Воинцева, И.И. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы / И.И. Воинцева, П.А. Гембицкий. – М.: ЛКМ-пресс, 2009. – 304 с.
2. Тарасевич, В.А. Синтез и биоцидные свойства производных полигексаметиленгуанидина / В.А. Тарасевич [и др.] // Вес. НАНБ. – Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 78 – 83.

3. Фунгицид-П (водорастворимый биоцид) // ГНУ «Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси» [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://ixnm.at.tut.by/Razrab09.html>. – Дата доступа: 10.03.2011.
4. Анавидин // ЗАО «Специализованная промышленная компания ИриОХ» [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://www.anavidin.ru/anavidin>. – Дата доступа: 10.03.2011.
5. Михаловский, И.С. Триглицеридные наноструктуры и их пространственно-временная динамика / И.С. Михаловский [и др.] // Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь-Россия-Украина, 19–22 окт. 2010 г., Киев, Украина/ Ин-т металлофизики им. Г.В. Курдюмова; редкол.: А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 676.

**ИСТОЧНИКИ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ
ДЛЯ КВАНТОВОЙ КРИПТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ
ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АЛМАЗЕ**

А.П. Низовцев¹, А.Л. Пушкарчук², С.Я. Килин¹

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: apniz@ifanbel.bas-net.by

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

Основу квантового распределения ключа в квантовой криптографии составляет его передача с помощью одиночных фотонов, состояния которых задают значения битов ключа [1]. Поэтому одним из ключевых элементов любой квантово-крипто-графической системы является источник одиночных фотонов (ИОФ), который в идеале должен генерировать цуг фотонов, испуская с достоверностью в требующиеся моменты времени одиночные и неразличимые фотоны. Наиболее важными для практического применения характеристиками ИОФ являются длина волны генерируемых фотонов, а также частота их повторения, оптимальные величины которых определяются в значительной степени характеристиками других составных частей криптографической системы. Дополнительными практическими требованиями к ИОФ являются простота их создания, способность стабильной работы при комнатных температурах, простота манипулирования состоянием фотонов, их сбора и передачи в определенном пространственном направлении и т. п.

В настоящее время в экспериментальной и практической квантовой криптографии в качестве ИОФ широко применяются различные источники света, которые, как правило, лишь частично удовлетворяют указанным требованиям. Цель настоящей работы – дать краткий обзор современного состояния

разработки ИОФ, основанных на использовании одиночных центров окраски в алмазе, которые в последнее время выдвинулись на лидирующие позиции благодаря своей исключительно высокой фотостабильности и возможности генерации одиночных фотонов при комнатных температурах.

Наиболее известным и впервые реализованным источником одиночных фотонов на основе одиночных центров окраски в алмазе является дефект «азот-вакансия» (NV центр) [2, 3], состоящий из вакансии и замещающего атома азота, расположенного в соседнем узле решетки алмаза. Он имеет C_{3v} симметрию с осью симметрии, расположенной вдоль кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$ кристалла алмаза. Электронная структура центра хорошо описывается моделью, в которой шесть электронов дают основное триплетное состояние 3A центра, расположенное в запрещенной зоне на $\sim 2,6$ эВ ниже края зоны проводимости. Ближайшее оптически возбужденное состояние 3E также является спиновым триплетом. Его эффективное оптическое возбуждение осуществляется излучением зеленого лазера (обычно – лазера с длиной волны 532 нм). Благодаря C_{3v} симметрии дефекта оптические переходы разрешены для диполей, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси NV центра.

После оптического возбуждения в состоянии 3E центр может испустить квант флуоресценции при оптическом переходе на один из колебательных уровней основного электронного состояния 3A . Именно такие флуоресцентные кванты используются в качестве одиночных фотонов. Излучательное время жизни равно 13 нс для NV центра в объемных природных образцах алмаза [5], тогда как оно увеличивается до 25 нс [6] для NV центров в наноразмерных алмазах. Спектр флуоресценции NV состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) на 638 нм (1,945 эВ) и фононного крыла, имеющего ширину порядка 100 нм, с длинами волн в диапазоне 640–750 нм. У центра имеются

также синглетные состояния, лежащие по энергии между триплетами, которые играют важную роль в фотофизике NV центра вследствие спин-селективности интеркомбинационных переходов [4].

Впервые наличие антигруппировки фотонов, испускаемых одиночным NV центром в объемных образцах алмаза, было продемонстрировано в [3]. В [6, 7] для этой цели использовались нанокристаллы алмаза с одиночными NV центрами, что позволило существенно увеличить собираемость испускаемых фотонов. В [8] был продемонстрирован ИОФ на одиночных NV центрах в паноалмазе, который генерировал фотоны в нужные моменты времени «по требованию» при импульсном оптическом возбуждении, и была продемонстрирована первая реализация передачи квантового ключа в рамках протокола BB84.

Важным преимуществом NV центров является то, что они легко могут быть созданы искусственно в алмазе типа Ib облучением быстрыми электронами или ионами и последующим отжигом при температуре ~ 900 °С. Кроме того, недавно было показано [9], что NV центры можно также создавать, облучая чистый алмаз с малым содержанием азота ионными пучками азота. При использовании соответствующих масок в образцах алмаза таким методом могут быть созданы упорядоченные структуры одиночных NV центров [10]. Кроме того, недавно была продемонстрирована [11] технология изготовления алмазных нанопроволок с NV центрами, которые, вследствие эффекта Парселла, обеспечивают на порядок большую производительность таких ИОФ по сравнению с одиночными NV центрами в объеме алмаза.

Одним из основных недостатков NV центра для применений в качестве ИОФ является широкий спектр испускаемой им флуоресценции (фактор Дебая–Валлера $\sim 0,04$). Соответственно, испускание в БФЛ для него составляет всего 4 % от полного испускания. Типично это несколько тысяч

фотонов в секунду. Для реализации разнообразных протоколов квантовой обработки информации желательно иметь большую скорость. Кроме того, скорость испускания фотонов NV центром сравнительно мала ($T_1 = 13$ нс для NV центров в объемных образцах алмаза и 25–45 нс – для центров в наноалмазах), что ограничивает частоту повторения одиночных фотонов несколькими МГц. В совокупности, эти недостатки NV центров обусловили поиск других ИОФ.

Существенно лучшими характеристиками в указанных отношениях обладают одиночные никель-содержащие дефекты (NE8 центры) в алмазе, состоящие из атома никеля в междоузлии, окруженного четырьмя замещающими атомами азота, расположенными в решетке алмаза в ближайших к никелю позициях [12, 13]. Они генерируют одиночные фотоны в ближнем ИК диапазоне с длиной волны ~ 800 нм при ширине БФЛ порядка 1,2 – 1,5 нм. Главным их преимуществом по сравнению с NV центрами является почти полное отсутствие фоновых крыла (для NE 8 центра фактор Дебая–Валлера составляет 0,7). Время жизни возбужденного состояния центра равно 11,5 нс. В [2] был продемонстрирован режим испускания одиночными NE 8 центрами фотонов «по требованию» при их импульсном возбуждении.

Фотофизика NE 8 центра была детально изучена в работах [12, 13], где для описания его оптических свойств была предложена трехуровневая модель и определены ее параметры. Первая демонстрация ИОФ на одиночных NE 8 центрах была осуществлена в [14]. В [15] была продемонстрирована возможность их создания в процессе выращивания алмаза методом CVD.

Альтернативой азотным центрам окраски могут быть центры «кремний–вакансия» (SiV центры), характеризующиеся яркой БФЛ на длине волны 738 нм, имеющей ширину ~ 5 нм при комнатной температуре [16]. Наиболее важной особенностью SiV центра является то, что даже при комнатной температуре

~80 % всей интенсивности испускания центра сосредоточено в БФЛ. Время затухания флуоресценции центра существенно зависит от температуры и составляет 4 нс при 5 0 К и 2,7 нс – при 300 0 К. Столь малое время флуоресценции может быть связано с наличием быстрых безизлучательных процессов. Предположительно [16], характерная флуоресценция центра обусловлена отрицательно заряженным SiV центром, основное состояние которого является орбитальным дублетом $2E'$, лежащим на 2,05 эВ ниже края зоны проводимости. Структура центра существенно отличается от структуры NV центра, поскольку замещающее положение атома Si в решетке алмаза является неустойчивым, и атом кремния в ней смещается в междоузлие, занимая положение между двумя полувакансиями.

В [17] была продемонстрирована возможность создания SiV центров в алмазе типа IIa посредством имплантации ионов Si²⁺ и с помощью конфокальной микроскопии впервые была зарегистрирована флуоресценция одиночных SiV центров, а также высказана идея их использования в качестве ИОФ для квантовой криптографии. Основным недостатком изученных в [17] центров являлась малая частота следования испускаемых ими фотонов (~1000 фотонов в с), обусловленная низким квантовым выходом (~0,05), являющимся, по-видимому, результатом наличия безизлучательных переходов или ухода центра в метастабильные состояния. Этот недостаток SiV центров недавно был преодолен в работе [18], где был предложен CVD-процесс синтеза наноалмазов на иридиевой подложке, в ходе которого в формирующихся нанокристаллах образовывались одиночные SiV центры. Несколько изученных в работе одиночных центров были детально охарактеризованы при комнатной температуре – они имели БФЛ на длинах волн ~738–741 нм при ширине линий менее 2,2 нм, факторы Дебая–Валлера лежали в диапазоне 0,75–0,88, а скорости генерации фотонов в режиме насыщения составляли тысячи килоотчетов

в секунду. Для одного из изученных центров скорость генерации фотонов составляла 4,8 миллионов отсчетов в с. и была рекордной для настоящего времени. В данной работе были оценены параметры предложенной трехуровневой модели центра, качественно описывающие экспериментально наблюдаемые зависимости.

Недавно [19–22] в нанокристаллах алмаза, выращенных СВЧ-плазмохимическим методом на подложке из сапфира, было обнаружено новое семейство неизвестных ранее ярких и фотостабильных при комнатной температуре хром-содержащих одиночных центров окраски с узкими бесфоновными линиями в ближней ИК области (длины волн 740–770 нм). В [20] такие одиночные центры с БФЛ на ~ 756 нм, имеющей ширину ~ 11 нм при практически полном отсутствии фононного крыла, были детально охарактеризованы в рамках модели двухуровневого излучателя. Время жизни возбужденного состояния для них составляло 3,7 пс, и в режиме насыщения центры обеспечивали исключительно высокую скорость испускания в $3,2 \times 10^6$ фотонов в с, что делало их самыми яркими ИОФ. В работе было высказано предположение о том, что наблюдаемые центры содержат примесные атомы хрома, попадающие в нанокристаллы из сапфировой подложки в процессе их роста. В [21] при исследовании флуоресценции нанокристаллов алмаза, выращенных аналогичным способом на сапфировой подложке при дополнительной имплантации ионов никеля для создания в алмазе вакансий, наблюдались яркие фотостабильные одиночные центры с узкими БФЛ на ~ 770 нм. Значения фактора Дебая–Валлера для таких центров были большими ($>0,9$), они имели малое излучательное время жизни (~ 2 пс) и обеспечивали высокие скорости генерации одиночных фотонов (4×10^5 отсчетов в с). В [22] такие центры окраски были созданы в монокристаллическом алмазе типа IIa совместной имплантацией ионов хрома и кислорода с последующим отжигом образца при 1000°K . Формирующиеся

в таких условиях центры испускали яркую флуоресценцию с БФЛ на ~ 749 нм при полуширине спектра 4 нм и имели малое время жизни (~ 1 нс) возбужденного состояния. Такое время жизни является наименьшим из всех обсужденных выше ИОФ на центрах окраски в алмазе. В режиме насыщения измеренная скорость испускания фотонов составляла 500 килоотсчетов в с, что делает данный центр одним из наиболее ярких из обсужденных центров окраски в алмазе. В [22] были высказаны предположения, что атом хрома занимает междоузельное положение и что соимплантируемые ионы кислорода обеспечивают создание трехвалентного зарядового состояния имплантированных ионов хрома. Очевидно, что для детализации структуры таких перспективных центров окраски нужны дальнейшие исследования. Требуется также дальнейшая обработка оптимальных методик их создания в алмазе.

Литература

1. Gisin, N. Quantum cryptography / N. Gisin [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* – 2002. – Vol. 74. – P. 145 – 195.
2. Wrachtrup, J. Quantum information processing in diamond / J. Wrachtrup, F. Jelezko // *Phys. Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – P. S807–S824.
3. Kurtsiefer, C. Stable Solid-State Source of Single Photons / C. Kurtsiefer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – P. 290–293.
4. Nizovtsev, A.P. Spin-selective low temperature spectroscopy on single molecules with the triplet-triplet optical transition: Application to the NV defect centers in diamond / A.P. Nizovtsev [et al.] // *Optics and Spectroscopy.* – 2003. – Vol. 94. – P. 895–905.
5. Collins, A.T. Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond / A.T. Collins [et al.] // *J. Phys. C.* – 1983. – Vol. 16. – P. 2177–2181.

6. Beveratos, A. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals / A. Beveratos [et al.] // *Phys. Rev. A.* – 2001. – Vol. 64. – P. 061802(R).
7. Beveratos, A. Room temperature stable single-photon source A. Beveratos [et al.] // *Eur. Phys. J. D.* – 2002. – Vol. 18. – P. 191-196.
8. Alléaume, R. Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source / R. Alléaume [et al.] // *New J. Phys.* – 2004. – Vol. 6. – P. 92.
9. Meijer, J. Towards the implanting of ions and positioning of nanoparticles with nm spatial resolution / J. Meijer [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 91. – P. 567–571.
10. Spinicelli, P. Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN⁻ molecules through nano-apertures / P. Spinicelli [et al.] // *New J. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 025014 .
11. Hausmann, B. J. M. Fabrication of diamond nanowires for quantum information processing applications / B. J. M. Hausman [et al.] // *Diamond & Related Materials.* – 2010. – Vol. 19. – P. 621–629.
12. Gaebel, T. Stable single-photon emission in the near infrared / T. Gaebel [et al.] // *New J. Phys.* – 2004. – Vol. 6. – P. 98.
13. Wu, E. Narrow-band single-photon emission in the near infrared for quantum key distribution / E. Wu [et al.] // *Optics Express.* – 2006. – Vol. 14. – P. 1296.
14. Wu, E. Room temperature triggered single-photon source in the near infrared / E. Wu [et al.] // *New J. Phys.* – 2007. – Vol. 9. P. 434.
15. Rabeau J.R., *et al.* Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. 2005131926
16. Goss J. P, *et al.* The twelve-line 1.682 eV luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. Pp. 3041-3044.
17. Wang C, *et al.* Single photon emission from SiV centres in diamond produced by implantation // *J. Phys. B* 2006. Vol. 39. 37–41

18. Neu E., *et al.*. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13. Pp. 025012
19. Aharonovich I, *et al.* Enhanced single-photon emission in the near infrared from a diamond color center // *Phys. Rev. B* 2009. Vol. 79. Pp. 235316.
20. Aharonovich I, *et al.* Two-level bright single photon emission from diamond nanocrystals // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. 3191–5
21. Siyushev P., *et al.* Low-temperature optical characterization of a near-infrared single-photon emitter in nanodiamonds // *New J. Phys.* 2009. Vol. 11. Pp. 113029.
22. Aharonovich I., *et al.* Chromium single-photon emitters in diamond fabricated by ion implantation // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. Pp. 121201(R)

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И СПИНОВЫХ
СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА $C_{60} \cdot (FeCr_2)_2$ МЕТОДОМ
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

**А.Л. Пушкарчук^{1,2}, С.А. Кутень², С.Я. Килин³,
А.П. Низовцев³, А.Г. Солдатов⁴, Э.М. Шпилевский⁵**

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, e-mail: Alexp51@bk.ru

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, г. Минск, Беларусь

³Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск,
Беларусь,

⁴Научно-практический центр по материаловедению НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь

⁵Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail: eshpilevsky@rambler.ru

Введение

Комплексы фуллерена с замещенными и незамещенными ферро- и никелоценами позволяют (в зависимости от природы и количества органических радикалов в циклопентаденильных кольцах) как замедлять, так и ускорять процессы жизнедеятельности живых организмов [1], в том числе раковых клеток. В частности, в присутствии наночастиц фуллерида ферроцена пролиферация клеток инсулярной ткани *RINmF5* ускоряется более чем в полтора раза [2]. Многообразие органических радикалов, которые могут быть присоединены к циклопентаденильным кольцам металлоценов, предполагает огромное количество фуллеридов замещенных металлоценов с потенциально биоактивными свойствами. Как было показано [3], наиболее вероятной причиной биоактивности этих соединений является образование фуллеридов металлоцена.

Такие свойства фуллеридов металлоценов могут быть широко использованы в медицине как для лечения, так и ранней диагностики различных заболеваний, в том числе злокачественных опухолей. Кроме того, фуллериды, замедляющие пролиферацию клеточных культур, могут найти применение в качестве бактерицидных препаратов, а ускоряющие пролиферацию – в препаративной цитологии для разведения клеточных культур, либо для ускоренного восстановления поврежденных органов и тканей у человека и животных.

Направленная доставка фуллеридов металлоценов в определенные области организма может, в частности, осуществляться с помощью внешнего магнитного поля, что предполагает наличие ферромагнетизма у таких комплексов. В связи с этим изучение методами компьютерной квантовой химии возможных механизмов формирования ферромагнитных свойств у комплексов $C_{60}(FeCr_2)_2$ является достаточно актуальным и является целью исследования в данной работе.

Результаты моделирования атомарного строения комплексов фуллерена C_{60} с ферроценом $FeCr_2$ и их обсуждение

Поскольку в атомах, формирующих ферро- и антиферромагнетики, имеются один или несколько неспаренных электронов, благодаря которым они обладают магнитным моментом, обусловленным некомпенсированным спиновым магнитным моментом неспаренных электронов, то наличие в многоатомных системах электронов с некомпенсированным спиновым магнитным моментом является необходимым (но недостаточным) условием для возникновения ферромагнетизма.

В связи с этим в работе в рамках функционала электронной плотности (ФЭП) проводились сравнительные расчеты для $C_{60}(FeCr_2)_2$ в различных спиновых состояниях – синглетном, когда спиновый момент системы $S = 0$ и триплетном, когда $S = 1$. Для проведения таких расчетов с

помощью программного пакета ArgusLab [4] проводилась генерация наборов стартовых структур, моделирующих атомарное строение комплексов фуллерена C_{60} с ферроценом $FeCp_2 - C_{60}(FeCp_2)_2$.

Были сгенерированы структуры одного кольца Cp , двух колец Cp_2 и сэндвичевая структура $FeCp_2$ соответствующая их взаимному расположению в ферроцене. После этого была сгенерирована молекула фуллерена C_{60} и проведена оптимизация геометрической структуры данных молекул в рамках метода молекулярной механики (ММ). Результаты расчета приведены на рис. 1.

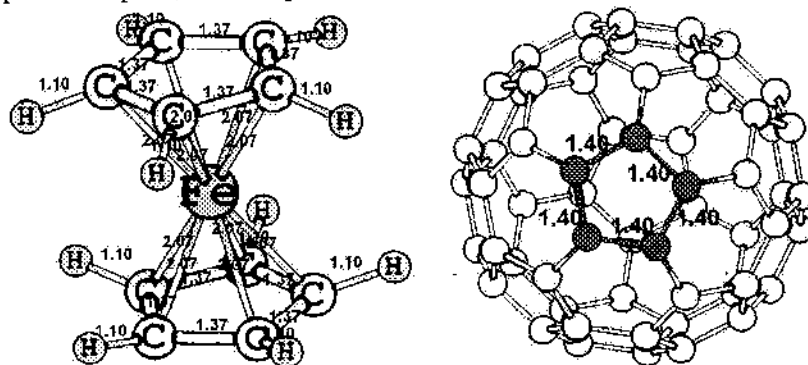


Рис. 1. Молекулы $FeCp_2$ (а) и C_{60} (б) после оптимизации геометрической структуры в рамках метода ММ. Цифры указывают длину соответствующей связи в Å для $FeCp_2$ (а) для пентагональной (б) грани молекулы фуллерена

Далее, на основе сгенерированных молекул C_{60} и $FeCp_2$ была сформирована структура $C_{60}(FeCp_2)_2$, моделирующая атомарное строение фрагмента соответствующего кристалла для случая, когда циклопентадиенильные кольца металлоценов располагаются приблизительно параллельно пентагональной грани молекулы фуллерена, для которого также была проведена оптимизация геометрической структуры в рамках метода ММ. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

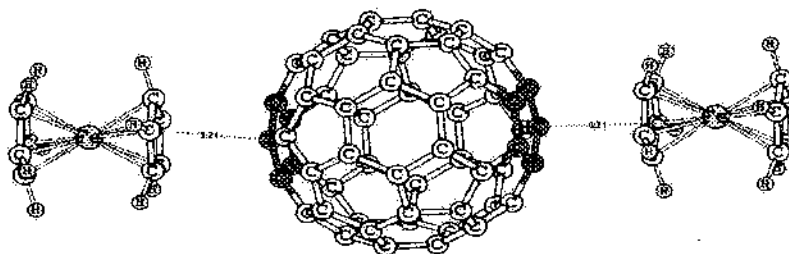


Рис. 2. Расположение молекул в комплексе $C_{60}(FeCp_2)_2$ после оптимизации геометрической структуры в рамках метода ММ. Пентагональные грани выделены темным цветом. Все расстояния указаны в Å

Далее, для построенных комплексов $C_{60}(FeCp_2)_2$, находящихся в синглетном $C_{60}(FeCp_2)_{2S}$ и триплетном $C_{60}(FeCp_2)_{2T}$ спиновом состоянии, проводились расчеты методом ФЭП в приближении ROKS с полной оптимизацией геометрической структуры и использованием базисов MINI. Использовался программный пакет Firefly QC [5]. По результатам расчетов анализировались полная энергия (E_{tot}), электронная структура и распределение электронов по молекулярным орбиталям (МО) для рассчитываемых структур.

Анализ результатов расчета E_{tot} , приведенных в табл. показал, что комплекс $C_{60}(FeCp_2)_{2T}$ является энергетически более выгодным по сравнению с комплексом $C_{60}(FeCp_2)_{2S}$.

Таблица. 1

Результаты расчета E_{tot} для комплекса $C_{60}(FeCp_2)$ в синглетном и триплетном спиновом состоянии

Комплекс	E_{tot} (а. е.)
$C_{60}(FeCp_2)_{2S}$	-5533,3437897181
$C_{60}(FeCp_2)_{2T}$	-5533,3739561751

На рис. 3 приведены результаты расчета распределения зарядов по Малликену для комплекса $C_{60}(FeCp_2)_{2T}$.

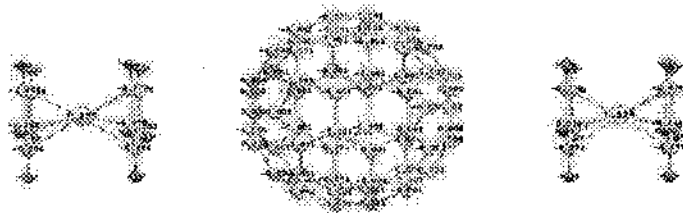


Рис. 3. Распределение зарядов по Малликену (в а. е.) для комплекса $C_{60}(FeCp_2)_{2T}$

На рис. 4 приведены результаты расчета электронной структуры комплекса $C_{60}(FeCp_2)_{2T}$ в области запрещенной зоны.

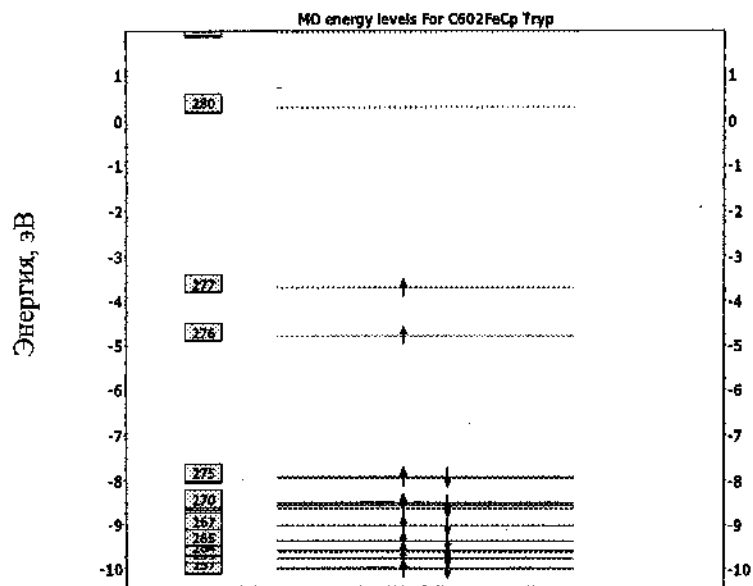


Рис. 4. Электронная структура комплекса $C_{60}(FeCp_2)_{2T}$. Слева от электронных уровней приведена нумерация соответствующих им молекулярных орбиталей

Стрелками обозначены электроны, заселяющие электронные уровни, а направление стрелок – ориентацию спина: вверх – α -, вниз – β - электроны. Занятые энергетические состояния соответствуют занятым молекулярным орбиталям (ЗМО), не занятые – свободным молекулярным орбиталям (СМО). Орбитали, пронумерованные на рис. 4 как 276 и 277, заселены неспаренными электронами, формирующими триплетное состояние системы, и обозначаются как однократно занятые МО (ОЗМО1 и ОЗМО2 соответственно). Локализация соответствующих ОЗМО приведена на рис. 5.

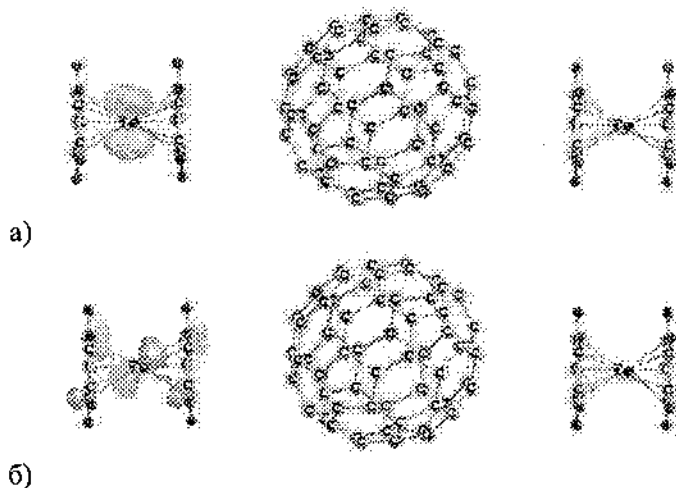


Рис. 5. Локализация ОЗМО1 (а) и ОЗМО2 (б) комплекса $C_{60}(FeCr_2)_2$

Как следует из результатов, приведенных в табл., триплетное спиновое состояние комплекса $C_{60}(FeCr_2)_2$ является более устойчивым по сравнению с синглетным, и, следовательно, в системе появляются неспаренные электроны, что является необходимым условием ферромагнетизма.

Анализ распределения зарядовой плотности (рис. 3) показал, что происходит небольшой перенос электронной

плотности на молекулу фуллерена, что совпадает с данными, полученными в работе [3].

Из полученных результатов расчета электронной структуры (рис. 4) следует, что состояния, заселенные электронами с неспаренными спинами, локализованы на одном из атомов Fe, принадлежащем молекуле FeCp_2 .

Выводы

1. Показано, что при формировании комплекса $\text{C}_{60}(\text{FeCp}_2)_2$ происходит перенос электронной плотности на молекулу фуллерена.

2. Установлено, что сам комплекс $\text{C}_{60}(\text{FeCp}_2)_2$ находится в триплетном электронном состоянии, что дает основание предполагать наличие у него ферромагнитных свойств.

Работа выполнена в рамках заданий 2. 2. 03 и 2. 4. 03 ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» подпрограммы «Наноматериалы и нанотехнологии» и ГПНИ «Конвергенция», задание 3. 2. 06.

Литература

1. Soldatov, A.G. The Influence of the Nano-size Fullerides $\text{C}_{60}(\text{FeCp}_2)_2$, $\text{C}_{60}(\text{NiCp}_2)_2$, and its Derivatives on the Cell Proliferation in Vitro / A.G. Soldatov [et al.] // Proc. 2nd Saint-Petersburg Int. Conf. on NanoBiotechnologies, June, 16 – 18, 2008, SPb Russia.
2. Soldatov, A.G. Carbon Nanoparticles in Condensed Matter / A.G. Soldatov [et al.] // Minsk: Lykov Institute of the Heat and Mass Transfer of the NAS of Belarus, 2006 – P. 285 – 291.
3. Guskos N., Soldatov A. G., Zolnierkiewicz G., Likodimos V., Glenis S. // J. Noncryst. Solids. – 2008 – Vol. 354. – P. 4334 – 4337.
4. www.arguslab.com
5. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G [Electronic resource]. – Mode of access: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. – Date of access: 12.12.2010.

**ФРИКЦИОННАЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ БАББИТОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

В.Ю. Стеценко, А.И. Ривкин, К.Н. Баранов

Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев,
Беларусь, e-mail: lms@itm.by

Введение

Баббиты широко применяются в машиностроении как антифрикционные сплавы подшипников скольжения. Повышение их фрикционной износостойкости является актуальной задачей, решение которой позволит значительно увеличить ресурс работы машин и механизмов. Углеродные нанотрубки (УНТ), обладая высокой дисперсностью, могут измельчить микроструктуру сплавов, повышая их механические свойства. Фрикционная износостойкость заготовок зависит не только от дисперсности микроструктуры, но и от их твердости, прирабатываемости, задиростойкости. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния УНТ на фрикционную износостойкость баббитов в паре сухого трения со сталью.

Получение образцов и методика эксперимента

Исследовали образцы баббитов известных промышленных сплавов: баббит Б - С, баббит Б - 83, баббит Б - 10 и авиабаббит. Заготовки этих материалов получали литьем в кокиль. УНТ в количестве 0,05 % от массы расплава вводили в него механическим замешиванием. Получали отливки диаметром 35 мм и длиной 70 мм без УНТ и обработанные УНТ. Из этих заготовок вырезали поперечные образцы. Их микроструктуру исследовали с помощью программно-аппаратного комплекса на базе микроскопа «AxioTech Vario». Твердость образцов определяли на твердомере ТШ - 2М. Исследования

Микроструктура отливок из баббита Б - 83, обработанных и необработанных УНТ, представлена на рис. 2.

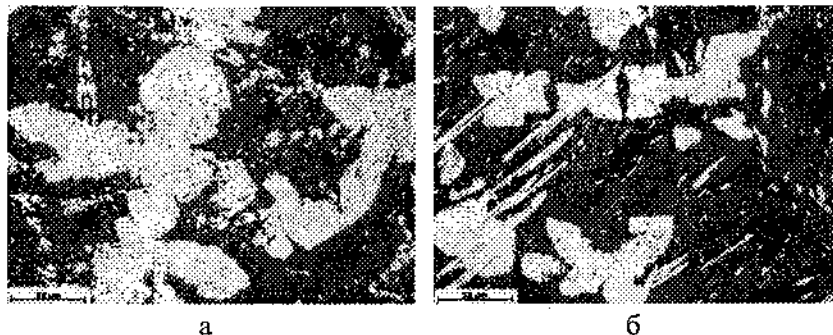


Рис. 2. Микроструктура отливок из баббита Б - 83, необработанных (а) и обработанных (б) УНТ

Твердость отливок баббита Б - 83, необработанных УНТ, составляла в среднем $31,8 \text{ НВ}$, а модифицированных УНТ – $29,6 \text{ НВ}$.

Установлено, что коэффициент износа образцов баббита Б - 83, модифицированных УНТ, в среднем составлял $0,017 \text{ мм/ч}$, а образцов без обработки УНТ – $0,024 \text{ мм/ч}$. Это можно объяснить тем, что УНТ не только повышают структурную дисперсность отливок баббита Б - 83, но и снижают их твердость.

Установлено, что УНТ повышают структурную дисперсность отливок из баббита Б - 10. Средняя твердость образцов баббита Б - 10, необработанных УНТ, составляла $30,3 \text{ НВ}$, а модифицированных УНТ – $29,8 \text{ НВ}$. Сравнительные испытания показали, что средний коэффициент износа образцов баббита Б - 10, модифицированных УНТ, составлял $0,02 \text{ мм/ч}$, а образцов того же баббита без обработки УНТ – $0,04 \text{ мм/ч}$. УНТ действуют на баббит Б - 10 так же, как и на баббит Б - 83.

Установлено, что УНТ также повышают структурную дисперсность отливок из авиабаббита. Средняя твердость

образцов из авиабаббита, необработанных УНТ, составляла 20,8 *HV*, а модифицированных УНТ, – 20,0 *HV*. Было установлено, что средний коэффициент износа образцов авиабаббита, модифицированных УНТ, составил 0,026 мм/ч, а образцов того же баббита без обработки УНТ – 0,042 мм/ч. УНТ действуют на авиабаббиты так же, как и на баббиты Б - 10 и Б - 83.

Таким образом, углеродные нанотрубки повышают фрикционную износостойкость оловянистых баббитов Б - 10, Б - 83 и авиабаббита и снижают фрикционную износостойкость свинцовистого баббита Б - С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КАЧЕСТВЕ
МОДИФИКАТОРОВ СПЛАВОВ**

В.Ю. Стеценко, А.И. Ривкин, А.П. Гутев

Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев,
Беларусь, e-mail: lms@itm.by

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) в основном используются как модификаторы полимеров, изменяя их структуру и свойства. В отличие от полимеров расплавы являются более плотной и вязкой средой, которая существенно усложняет ввод и равномерность распределения УНТ. Их коллоидная устойчивость будет зависеть не только от термической стабильности наночастиц, но и от их взаимодействия с внешней средой. Эти явления не изучены, что предполагает использование эмпирического подхода к исследованию УНТ в качестве структурных модификаторов сплавов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния УНТ на микроструктуру чугуна, алюминиевых сплавов и баббитов.

Методика эксперимента

Исследовали следующие сплавы: чугун с содержаниями 3 % углерода, 1,6 % кремния и 1 % марганца; силумин АК12, алюминиевый сплав А 7, баббит Б - С, баббит Б - 83, авиабаббит, баббит Б - 10. Чугун плавил в индукционной печи ИСТ- 016, а остальные сплавы – в электропечи сопротивления «Snol-1100» в шамотографитовых тиглях. После перегрева расплава чугуна до 1400 °С в него погружали графитовый стакан и заполняли его жидким металлом. УНТ вводили в графитовый стакан. Алюминиевые сплавы перегревали до 750 °С. УНТ в количестве 0,1 % от массы расплава вводили

методом интенсивного замешивания с наложением ультразвукового поля. Баббиты перегревали до 350 °С. УНТ в количестве 0,1–0,05 % от массы расплава вводили только методом интенсивного замешивания. Жидкий металл разливали в стальной кокиль. В качестве образцов сравнения использовали слитки того же состава, но без обработки УНТ. Получали отливки диаметром 35 мм. Их микроструктуру исследовали методом металлографического анализа с помощью программно-аппаратного комплекса на базе микроскопа «Axiotech Vario».

Результаты и обсуждение

При анализе отливок из чугуна было установлено, что они имеют одинаковую микроструктуру. Следовательно, УНТ не являются модификатором структуры чугуновых отливок. Это можно объяснить относительно невысокой термической стабильностью УНТ при температурах выше солидуса чугуна. В процессе модифицирования наблюдался барботаж расплава и происходил его частичный выброс из графитового стакана.

При анализе модифицированных заготовок из алюминиевых сплавов было установлено, что они также имеют одинаковую микроструктуру по сравнению с контрольными отливками. Это можно объяснить либо повышенной летучестью, либо высокой коагуляционной способностью УНТ в расплавах алюминиевых сплавов.

Микроструктура отливок баббита Б - С, необработанных УНТ, состояла из первичных кристаллов сурьмы и свинцово-сурьмянистой эвтектики со средними дисперсностями соответственно 38 мкм и 8 мкм. В заготовках, модифицированных УНТ, средние дисперсности первичных кристаллов сурьмы и эвтектики составляли 25 мкм и 6 мкм.

Средняя дисперсность первичных кристаллов сурьмы в отливках баббита Б - 10, необработанных УНТ, составляла 20 мкм, а кристаллов свинцово-сурьмянистой эвтектики – 2,5 мкм (рис. 1 а). В отливках, модифицированных УНТ,

средний размер первичных кристаллов сурьмы был равен 15 мкм, а эвтектики – 1,3 мкм (рис. 1 б).

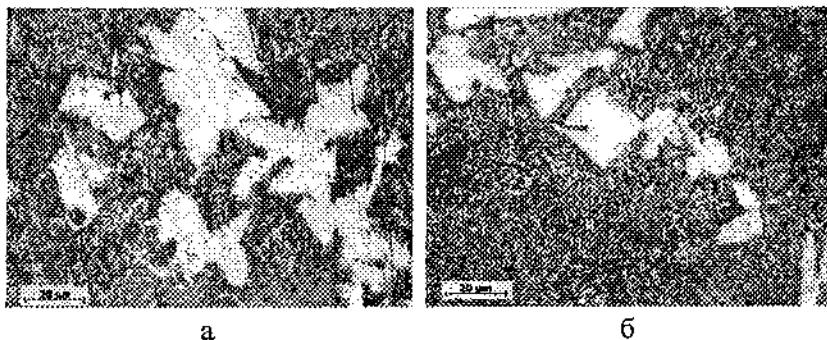
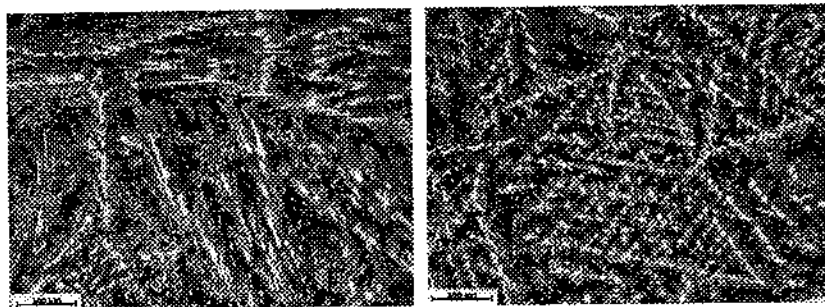


Рис. 1. Микроструктура отливок из баббита Б -10, необработанных (а) и обработанных (б) УНТ

Микроструктура отливок из баббита Б - 83, необработанных УНТ была представлена в виде скоплений кристаллов сурьмы средней толщиной 72 мкм и игл оловянисто-медного интерметаллида со средней длиной 215 мкм в оловянистой матрице. В отливках, модифицированных УНТ, кристаллы сурьмы располагались более равномерно и были изолированы друг от друга. Их средний размер составлял 46 мкм, а средняя длина игл оловянисто-медного интерметаллида была равна 152 мкм.

Микроструктура отливок авиабаббита, необработанных УНТ, была представлена пластинчатыми кристаллами сложного интерметаллида со средней длиной 8,8 мкм в оловянистой матрице (рис. 2 а). В отливках, модифицированных УНТ, кристаллы интерметаллида имели округлую форму, а их средний размер составлял 4,3 мкм (рис. 2 б).



а

б

Рис. 2. Микроструктура отливок из авиабаббита, необработанных (а) и обработанных (б) УНТ

Таким образом, представленные результаты исследований показывают возможность использования углеродных нанотрубок в качестве модификаторов баббитов для повышения их механических свойств.

**СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННОГО НАНОМАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДНОЙ МАТРИЦЫ,
СФОРМИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫМ
СПЕКАНИЕМ**

В.Н. Пасовец¹, В.А. Ковтун²

¹Гомельский инженерный институт МЧС Республики Беларусь,
г. Гомель, Беларусь, e-mail: pasovets_v@mail.ru

²Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, г. Гомель, Беларусь

Введение

Научно-технический прогресс ведущих стран мира неразрывно связан с решением проблемы повышения надежности и долговечности машин и механизмов. Среди различных путей решения данной проблемы можно выделить разработку композиционных материалов для узлов трения с использованием наноструктур углерода в качестве антифрикционного и упрочняющего наполнителя [1].

В работах [2, 3] показано, что введение в медную порошковую матрицу углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода (ЛНУ) позволяет улучшить такие характеристики порошковых композиционных материалов, как коэффициент трения, интенсивность изнашивания, твердость, прочность, а также снизить их пористость. Однако применение УНТ и ЛНУ в чистом виде ввиду сложности выделения экономически не обосновано. Представляется перспективным применение смеси УНТ и ЛНУ в виде комбинированного углеродного наноструктурного наполнителя (КУНН), синтезирующегося в определенной зоне реакционного пространства камеры, используемой для проведения пиролиза углеводородов.

Проблема, связанная с введением наноструктур углерода в порошковую металлическую матрицу, достаточно подробно рассмотрена в работе [4]. В то же время вопросы, касающиеся формирования структуры порошковых композитов в процессе электроконтактного спекания, остаются недостаточно изученными и на сегодняшний день.

Цель работы состояла в изучении вопросов формирования структуры порошковых композиционных материалов, получаемых методом электроконтактного спекания, с содержанием углеродного наноструктурного наполнителя в размере 0,07 масс. %.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных компонентов порошковой системы использовали порошок меди ПМС-1 ГОСТ 4960 – 75 (рис. 1) и наноструктуры углерода в виде УНТ (рис. 2, а) и ЛНУ (рис. 2, б), синтезированные методом пиролиза бензола. Количество наноструктур углерода в исследуемом материале составляло 0,07 масс. %.

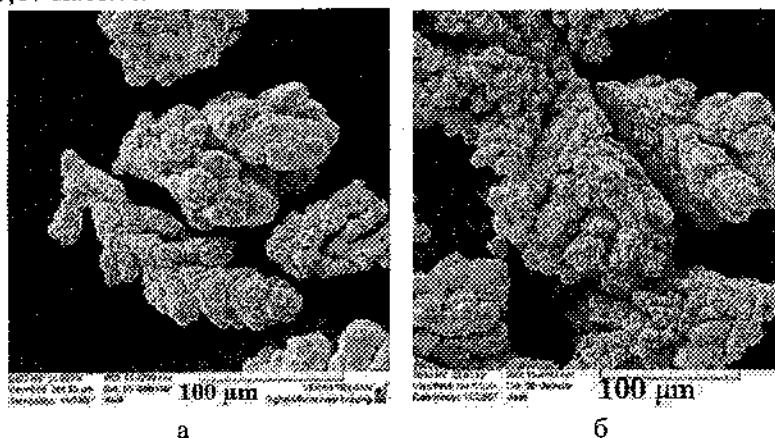


Рис. 1. Микроструктура частиц порошка ПМС-1
Процесс смешивания компонентов порошковой композиции для обеспечения наиболее равномерного распределения наноструктур углерода в медной матрице были заменен

процессом механической активации в специально разработанном устройстве для смешивания и активирования порошковых материалов [5].

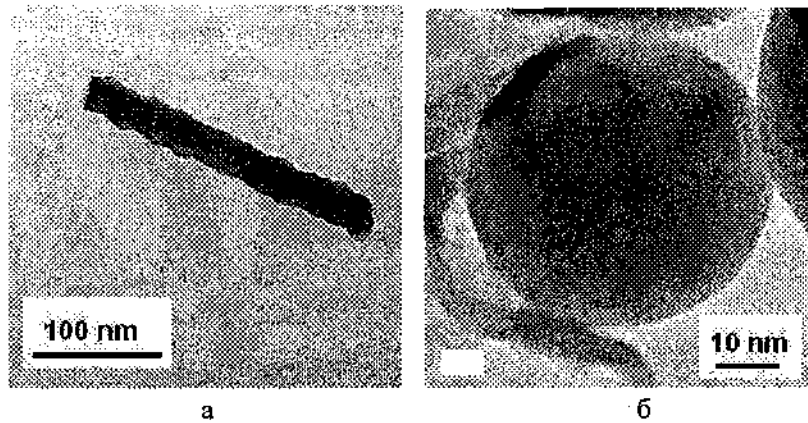


Рис. 2. Наноструктуры углерода:
углеродная нанотрубка (а) и луковичная наноструктура
углерода (б)

Материалы получали методом электроконтактного спекания порошковых композиций в специальной пресс-форме при давлении 320 МПа и силе тока 17 кА.

Микроструктурные исследования полученных композиционных материалов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии на приборе «VEGA II LSH» (Чехия) и трансмиссионной электронной микроскопии на приборе «JEOL JEM-100CX» (Япония).

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что КУНН располагается как межчастичном и междендритном пространстве (рис. 3, а, б, в), так и на открытых поверхностях частиц меди (рис. 3, г).

Основываясь на полученных результатах исследований, можно с высокой степенью вероятности предположить, что

повышение плотности и твердости материала, а также величины разрушающих напряжений при сжатии связаны с заполнением межчастичного и междендритного пространства медной матрицы КУНН с сохранением количества контактов металл-металл, что обеспечивает высокие значения модуля Юнга по сравнению с аналогами, например, с порошковыми медно-графитовыми композитами (табл. 1).

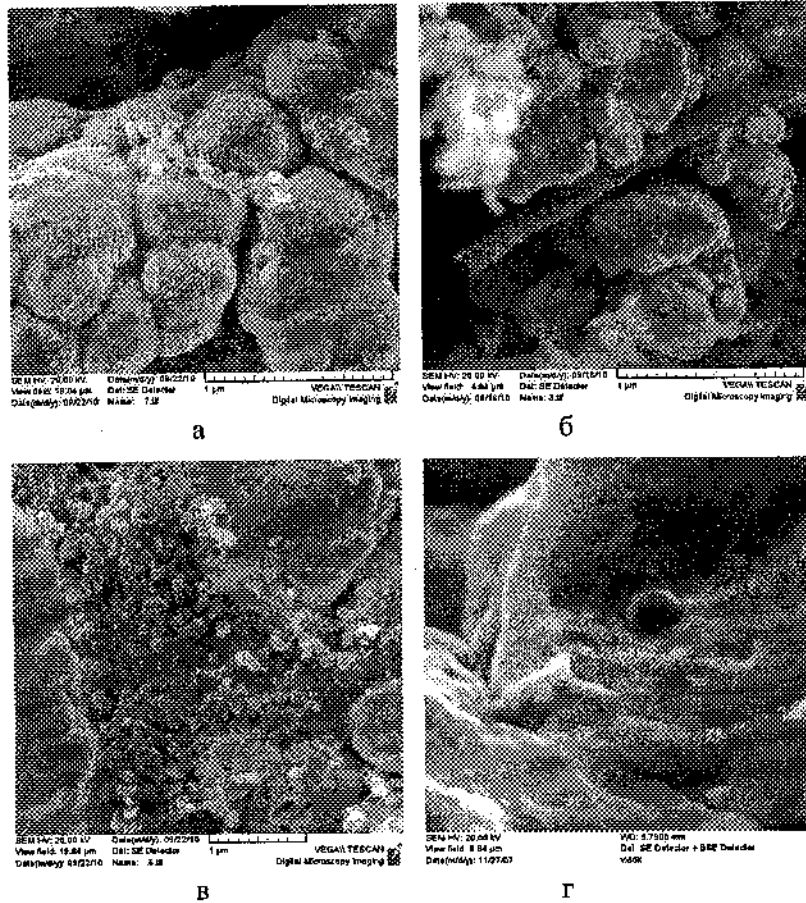


Рис. 3. Микроструктура спеченного композиционного материала на основе порошковой смеси медь – КУНН

Таблица 1

Физико-механические характеристики порошковых материалов на основе медной матрицы

Материал, «состав»	Предел прочности при сжатии, МПа	НВ, МПа	Пористость, %
ПА-ДГр10 (СССР), «Медь+10 мас. % графита»	85 – 100	200	2 – 9
SuG15 (Россия), «Медь+15 мас. % графита»	175	60 – 79	-
ДН5КФ9, (Украина), «Cu+5 мас. % Ni+ + 5 мас. % CaF ₂ »	177 – 183	120 – 130	2 – 4
Разработанный материал, «Cu+0,07 мас. % КУНН»	220 – 244	100 – 105	3 – 4

Таблица 2

Триботехнические характеристики порошковых материалов на основе медной матрицы

Материал, «состав»	Коэффициент трения	Интенсивность изнашивания, мкм/км
ПА-ДГр10 (СССР), «Медь+10 мас. % графита»	0,34 – 0,35	2 – 3
SuG15 (Россия), «Медь+15 мас. % графита»	0,22 – 0,26	1,46 – 1,5
ДН5КФ9 (Украина), «Cu+5 мас. % Ni+ + 5 мас. % CaF ₂ »	0,15 – 0,16	0,5 – 0,54
Разработанный материал, «Cu+0,07 мас. % КУНН»	0,13 – 0,14	0,06 – 0,08

Также необходимо отметить, что внедренные в процессе механоактивации порошковой системы в поверхности частиц медной матрицы наноструктуры углерода (рис. 3, г) тормозят

движение дислокаций в них, тем самым повышая прочность материала.

Проведенный комплекс исследований позволил разработать новые порошковые износостойкие композиционные материалы на основе медной матрицы и КУНН, отличающиеся высокими физико-механическими и триботехническими характеристиками и защищенные патентами на изобретения Республики Беларусь и Российской Федерации.

Литература

1. Витязь, П.А. Наноструктурные материалы в Белоруссии и условия их применения / П.А. Витязь // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 8–10.

2. Ковтун, В.А. Триботехнические характеристики композиционных материалов на основе порошковой системы медь – углеродные нанотрубки / В.А. Ковтун, В.Н. Пасовец, А.И. Харламов // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 5. – С. 459–464.

3. Высокоизносостойкие композиты на основе порошковых смесей меди и луковичных наноструктур углерода для самосмазывающихся узлов трения / В.А. Ковтун [и др.] // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 2. – С. 177–182.

4. Пасовец, В.Н. Влияние механоактивации исходных порошковых компонентов на структурообразование и свойства композиционных материалов на основе систем медь – наноструктуры углерода / В.Н. Пасовец, В.А. Ковтун // Материалы, технологии, инструменты – 2008. –Т. 13, № 3. – С. 87–93.

5. Устройство для смешивания порошковых композиций: пат. на полезную модель 6138 Респ. Беларусь, МПК7 В02 С 17/16 / В.А. Ковтун, В.Н. Пасовец; заявитель ГНУ «Институт механики металлополимерных систем» – № и 20090740; заявл. 08.09.09; опубл. 30.04.10 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 2. – С. 170 – 171.

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, А.А. Володин

Институт проблем химической физики

Российской академии наук,

г. Черноголовка, Россия, e-mail: tarasov@icp.ac.ru

При проведении цикла работ в области углеродных наноструктур в Лаборатории водород-аккумулирующих материалов ИПХФ РАН решались задачи по разработке оптимальных методик синтеза, очистки, аттестации и функционализации различных углеродных наноструктур (фуллерены, нанотрубки, нановолокна, графеновые структуры), по выявлению возможностей их использования для создания различных композиционных материалов (металл-углеродные, углерод-полимерные и углерод-керамические композиты, упрочняющие добавки к полимерам и к клеевым композициям, катализаторы гидрирования и окислительно-восстановительных процессов в топливных элементах) [1–6].

Для синтеза фуллеренов и малодефектных углеродных нанотрубок (УНТ) использовался электродуговой метод, для получения различных типов углеродных нановолокон (УНВ) – каталитический пиролиз углеродсодержащих соединений, для формирования графеновых структур – метод химического и термического восстановления оксида графита.

Электродуговой синтез углеродных наноматериалов проводили в установке, позволяющей варьировать величину тока и напряжения, скорость перемещения катода, зазор между электродами, давление и состав среды. Для синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) и фуллеренов в качестве испаряемого электрода использовали графитовые стержни, для синтеза одно- (ОНТ) и двустенных углеродных

нанотрубок (ДНТ) – металл-графитовые композиты.

Синтез фуллеренов проводили в гелии под давлением 100 Торр при скорости перемещения катода 4 мм/мин, силе тока 65–75 А и напряжении 18 В. Для выделения фуллеренов полученную сажу просеивали, взвешивали, экстрагировали толуолом в аппарате Сокслета, экстракты упаривали на ротационном испарителе, остаток промывали эфиром, высушивали и взвешивали. Содержание фуллеренов в саже составляло 15–17 %.

Сажа после экстракции фуллеренов, т. н. фуллереновая чернь, содержит наряду с аморфными и графитовыми частицами наноструктуру с искривленной поверхностью с простыми и двойными связями углерод-углерод. Она хорошо адсорбирует газы и жидкости, вступает в реакции нуклеофильного присоединения, катализирует реакцию дегидроциклизации *n*-алканов, является высокоэффективным носителем металлических катализаторов.

Образующийся на катоде при электродуговом испарении графита депозит содержит МНТ с диаметром 15–30 нм и длиной более 1 мкм, полиэдрические наночастицы диаметром 20–100 нм и аморфный углерод.

При электродуговом испарении металл-графитовых электродов с Co-Ni образуются ОНТ диаметрами 1,47, 1,38 и 1,32 нм (выход 15–20 %), а при использовании в качестве добавок порошков интерметаллидов YNi_2 и YNi_3 – ОНТ диаметрами 1,87, 1,66, 1,49, 1,41, 1,32 и 1,15 нм (выход 30–50 %). Выделение ОНТ из сажи проводят путем многократного чередования стадий кислотной обработки и термоокисления на воздухе с постепенным повышением температуры с последующей дегазацией в вакууме. При такой процедуре из исходной сажи с ~ 10% ОНТ получается материал, содержащий выше 70 % открытых ОНТ. При испарении графитового электрода с добавками Ni, Co, Fe и S в атмосфере Ar и H_2 (по 175 Торр) образуются ДНТ диаметром 1,9–5 нм.

Модифицирование УНТ различными функциональными группами проводят по трем направлениям: а) ковалентное присоединение к концам УНТ или к сопряженному скелету УНТ; б) нековалентная адсорбция или обертывание; в) эндоздральное заполнение их внутренней полости. Фторирование является одним из эффективных методов модифицирования углеродных материалов, поскольку атомы фтора могут быть замещены на функциональные группы обработкой металлоорганическими соединениями, аминами или спиртами. Термической обработкой органических перекисей генерируются алкил- и арилрадикалы, способные присоединяться к боковой стенке УНТ. Для усиления адгезионного взаимодействия между УНТ и полимерной матрицей возможно ковалентное присоединение цепей полимеров к поверхности нанотрубок. Нековалентное модифицирование УНТ наиболее часто используется для разделения «пучков» на индивидуальные нанотрубки и увеличения их «растворимости» в различных средах. Для этого применяются поверхностно-активные вещества, соединения с конденсированными ароматическими ядрами, сопряженные полимеры и биологические препараты.

Каталитический пиролиз этилена и метана проводили в горизонтальном кварцевом проточном реакторе при атмосферном давлении в диапазоне температур 400–1000 °С при использовании смесей C_2H_4 или CH_4 с H_2 и Ar в различных соотношениях. Состав газовой фазы варьировался путем изменения объемных скоростей газовых потоков. В ходе пиролиза углеводород разбавлялся водородом или аргоном, в ряде случаев вводили газообразные добавки путем пропускания потока аргона через барбатер, наполненный жидким компонентом. В качестве высокоэффективных катализаторов использованы порошки 3d-металлов, интерметаллических соединений и сплавов. Установлено влияние температуры, состава катализатора и газовой смеси на

процессы формирования и роста углеродных наноструктур. При использовании в качестве катализаторов порошков Fe/MgO, Co/MgO, Ni/MgO и Pt/MgO, Co/SiO₂ и Co/Al₂O₃ образуются УНВ диаметром 10 нм и УНТ диаметром 3–5 нм. Пиролизом метана при 900 °С на Fe-Mo/MgO синтезированы УНТ с диаметрами 2–5 нм. Проведен каталитический пиролиз этилена при 700 °С в присутствии паров H₂O, C₂H₅OH, NH₄OH, PCl₃, (CH₃O)₃P, (CH₃)₂SO₄, (CH₃O)₃B и HCl. Установлено, что добавка хлорсодержащих соединений способствует увеличению выхода углеродных продуктов, а соединения серы уменьшают выход; введение серо- и фосфорсодержащих добавок содействует росту более тонких волокон; в присутствии аммиака образуются волокна «бамбукообразной» структуры, а добавление паров воды или этанола приводит к образованию дефектов на поверхности углеродных волокон.

Малослойные графеновые структуры получали из оксида графита, образующегося окислением графита действием KMnO₄ в концентрированной H₂SO₄, восстановлением гидразингидратом при ультразвуковой обработке при 70 °С в течение 4 ч с последующим кипячением в течение 2 ч.

Для прочного закрепления Pt поверхность нанотрубок функционализировали кислородсодержащими группами окислением концентрированной азотной кислотой, затем к водной суспензии окисленных УНС с пиридином добавляли раствор H₂PtCl₆ и восстанавливали ионы платины раствором муравьиной кислоты и карбоната натрия. Полученный таким образом катализатор оказался эффективным в процессах гидрирования децена и нитробензола. Для создания Pt-углеродных катализаторов для водородно-воздушных топливных элементов к суспензии окисленных УНС добавляли H₂PtCl₆ и восстанавливали этиленгликолем при воздействии микроволнового излучения. Совмещения каталитического и газодиффузионного слоев в топливном элементе удалось добиться путем выращивания УНВ на Ni-катализаторе на

пористой бумаге «Spectracorp» и последующего нанесения кластеров платины. Вольтамперные характеристики таких систем превышают известные из литературы.

Малые добавки фуллеренов и углеродных нанотрубок повышают адгезионную прочность эпоксиаминных клеевых композитов. Так, при добавлении к эпоксидным композициям до 1,5 % фуллерена C_{60} и смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} клеевые соединения стекло-связующее-стекло при использовании отвердителя полиэтиленполиамина проявляют многократный рост адгезионной прочности.

Армирование керамических материалов углеродными нанотрубками и нановолокнами повышает твердость, трещиностойкость, износостойкость, теплопроводность и электропроводность.

Взаимодействием фуллерита с водородом синтезированы кристаллические гидрофуллерены и изучены их структура и свойства, разработан метод расширения решеток фуллерита путем проведения их гидрирования с последующим дегидрированием. Установлено, что количество адсорбированного углеродными нанотрубками и нановолокнами водорода при давлении 100 атм и температуре 25°C не превышает 1 мас. %, а при температуре 350°C – 3,5 мас. %.

Разработаны методики формирования металлгидрид-углеродных композитов. Механическая активация смесей MgH_2 с углеродными материалами (нанотрубками, нановолокнами, фуллеренами) приводит к снижению температуры дегидрирования и повышению скорости повторного гидрирования. Варьирование режимов механохимической обработки системы $\text{AlH}_3\text{-C}$ позволяет регулировать температуру дегидрирования и скорость выделения водорода. Введение углерода при механической обработке MgH_2 препятствует агломерации частиц MgH_2 и образованию непрерывного слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что позволяет активизировать процесс последующего гидролиза.

Литература

1. Фурсиков, П.В. Исследование фуллеренсодержащих продуктов электродугового испарения графита: дис. ... канд. хим. наук / П.В.Фурсиков. – Черногоровка, 2002. – 150 л.
2. Мурадян, В.Е. Электродуговой синтез и исследование физико-химических свойств углеродных нанотрубок: дис. ... канд. хим. наук / В.Е. Мурадян. – Черногоровка, 2004. – 160 л.
3. Володин, А.А. Углеродные нановолокна и нанотрубки: каталитический синтез, строение, свойства: дис. ... канд. хим. наук / А.А. Володин. – Черногоровка, 2006. – 135 л.
4. Лукашев, Р.В. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие композиты в системе MgH_2-C : дис. ... канд. хим. наук / Р.В. Лукашев. – М., 2008. – 112 л.
5. Герасимова, Е.В. Электрокатализаторы на основе платины и углеродных наноструктур: дис. ... канд. хим. наук / Е.В. Герасимова. – Черногоровка, 2011. – 150 л.
6. Арбузов, А.А. Влияние добавок фуллеренов и их производных на прочностные свойства эпоксидных композиций и поливинилового спирта: дис. ... канд. хим. наук / А.А. Арбузов. – Черногоровка, 2011. – 140 л.

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ**

А.С. Чичкань, В.В. Чесноков

Учреждение Российской академии наук «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»
г. Новосибирск, Россия,
e-mail: AlexCsh@yandex.ru, chesn@catalysis.ru

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальным материалом. Обладая удивительными механическими, электрическими и физическими свойствами, они представляют интерес для научного мира и открывают большие перспективы их применения в будущем. Однако для широкого внедрения требуются рентабельные технологии получения углеродных нанотрубок, поэтому разработка такой технологии является актуальной задачей. При решении этой задачи перспективным является применение каталитических методов получения УНТ путем разложения углеводородов (УВ). Известно, что активностью в образовании углеродных отложений из УВ обладают металлы подгруппы железа (никель, кобальт, железо). Настоящая работа была нацелена на поиск эффективных катализаторов разложения углеводородов и образования УНТ и разработку установки непрерывного действия. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1) синтез катализаторов реакции разложения углеводородов на *углеродные нанотрубки* и водород; 2) исследование полученных катализаторов в реакции разложения углеводородов на примере пропан-бутановой смеси; 3) проведение экспериментов на установке непрерывного действия с вращающимся реактором.

Экспериментальная часть

Методом соосаждения нитратов соответствующих металлов были синтезированы катализаторы следующих составов: 7%MoO₃-52%Fe₂O₃-Al₂O₃, 10%CoO-7%MoO₃-42%Fe₂O₃-Al₂O₃, 21%CoO-7%MoO₃-33%Fe₂O₃-Al₂O₃, 31%CoO-7%MoO₃-24%Fe₂O₃-Al₂O₃, 40%CoO-7%MoO₃-16%Fe₂O₃-Al₂O₃, 46%CoO-7%MoO₃-14%Fe₂O₃-Al₂O₃, 58%CoO-7%MoO₃-Al₂O₃. Кинетические свойства катализаторов исследовали в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена. Затем катализатор с оптимальным составом был исследован в оригинальной установке непрерывного действия [1]. Установка непрерывного действия позволяет проводить эксперименты с дополнительной загрузкой катализатора и регулярной выгрузкой основного твердого продукта (углеродных нанотрубок), фактически не останавливая процесс. Установка имеет несколько оригинальных особенностей: систему загрузки катализатора, вращающийся реактор и емкость для сбора УНТ, т.е. систему выгрузки твердого продукта.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования УНТ из пропан-бутановой (C₃H₈-C₄H₁₀) смеси на CoO-7%MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃ с различным содержанием оксида кобальта. Из рис. 1 видно, что оптимальное содержание оксида кобальта в катализаторе проходит через максимум и составляет 31% CoO. Следует отметить, что катализаторы 21%CoO-7%MoO₃-33%Fe₂O₃-Al₂O₃ и 31%CoO-7%MoO₃-24%Fe₂O₃-Al₂O₃ обладают лучшими и очень близкими друг к другу кинетическими характеристиками по сравнению с остальными катализаторами. Электронно-микроскопические исследования показали, что на катализаторах происходит рост углеродных нанотрубок однородных по диаметру. На рис. 2 представлен электронно-микроскопический снимок УНТ, образовавшихся на 31%CoO-7%MoO₃-24%Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторе из C₃H₈-C₄H₁₀ смеси.

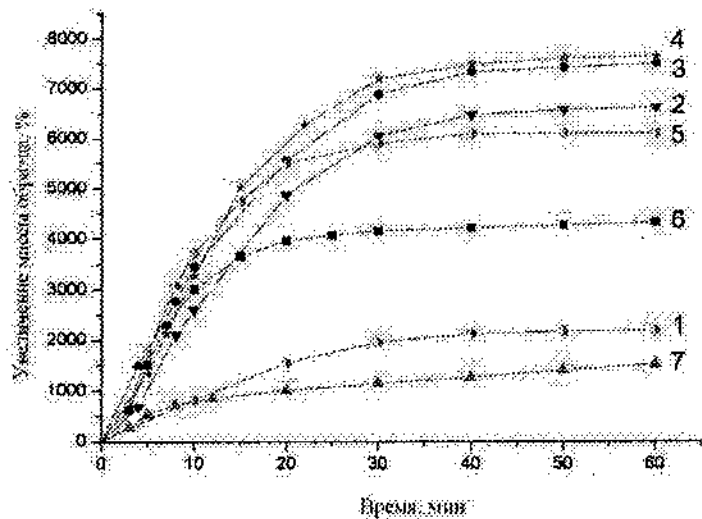


Рис. 1. Кинетические кривые образования УНТиз $C_3H_8-C_4H_{10}$ смеси, разбавленной водородом в мольном соотношении $C_3H_8-C_4H_{10}:H_2 = 10:5$ при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторах:

- 1 – 7%MoO₃-52%Fe₂O₃-Al₂O₃,
- 2 – 10%CoO-7%MoO₃-42%Fe₂O₃-Al₂O₃,
- 3 – 21%CoO-7%MoO₃-33%Fe₂O₃-Al₂O₃,
- 4 – 31%CoO-7%MoO₃-24%Fe₂O₃-Al₂O₃,
- 5 – 40%CoO-7%MoO₃-16%Fe₂O₃-Al₂O₃,
- 6 – 46%CoO-7%MoO₃-14%Fe₂O₃-Al₂O₃,
- 7 – 58%CoO-7%MoO₃-Al₂O₃

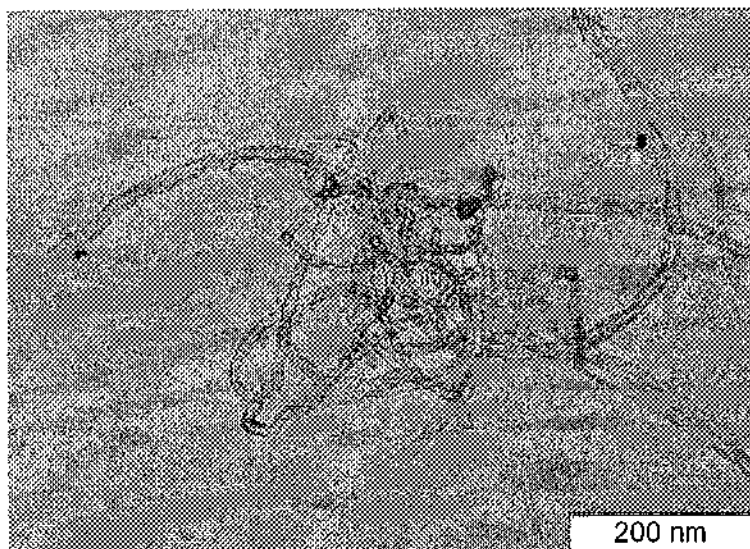


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок углеродных нанотрубок, полученных разложением пропан-бутановой смеси на $31\%CoO-7\%MoO_3-24\%Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторе при $700\text{ }^\circ C$

Катализатор $31\%CoO-7\%MoO_3-24\%Fe_2O_3-Al_2O_3$ был испытан в реакции разложения пропан-бутановой смеси на пилотной установке непрерывного действия (рис. 3). В реактор загружали 1 г $31\%CoO-7\%MoO_3-24\%Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализатора, который медленно перемещался из системы подачи катализатора в емкость для сбора углеродных нанотрубок. Температура в реакторе поддерживалась $700\text{ }^\circ C$. Было установлено, что при скорости подачи пропан-бутановой смеси 6,4 л/ч можно получать УНТ с производительностью 7 г/ч. Концентрация водорода на выходе из реактора составляла 70...72%. Помимо образования водорода и углеродных нанотрубок на $31\%CoO-7\%MoO_3-24\%Fe_2O_3-Al_2O_3$ катализаторе в реакторе идут процессы пиролиза углеводородной смеси. Основным углеводородным продуктом является метан, содержание которого составляет 22...24 моль.%, т. е. на выходе

из реактора имеем метано-водородную смесь с небольшой примесью C_2-C_4 углеводородов.

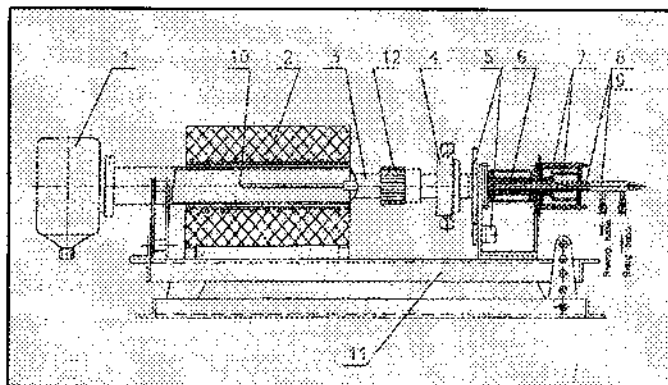


Рис. 3. Схема установки с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных наноструктур: 1 – приемная емкость, 2 – электропечь, 3 – корпус реактора, 4 – камера загрузки, 5 – привод (мотор-редуктор, зубчатая пара), 6 – вал полый, 7 – узел сильфонный, 8 – трубка $d=10$ мм, 9 – трубка $d = 16$ мм, 10 – карман термопарный, 11 – рама, 12 – гайка

Учитывая, что стоимость углеродных нанотрубок на 1–2 порядка превышает стоимость водорода, с экономической точки зрения более перспективным является процесс, оптимизированный по максимальному выходу углеродных нанотрубок. В результате изменения исходной смеси удалось повысить выход УНТ до 25 г/ч. Исходная газовая смесь для реакции состояла из пропан-бутановой смеси (55 л/ч), природного газа (20 л/ч) и водорода (30 л/ч). Подача водорода необходима для восстановления катализатора и подавления его быстрой дезактивации. Водород способствует увеличению выхода углеродных нанотрубок. Природный газ играет роль разбавителя, предотвращая протекание нежелательных процессов полимеризации и конденсации олефинов.

Природный газ состоит из 97 об.% метана, остальное – этан и пропан.

Заключение

В результате проведенных исследований был разработан 31%CoO-7%MoO₃-24%Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор, позволяющий получать углеродные нанотрубки из пропан-бутановой смеси с выходом 75 г УНТ на 1 г катализатора. Отработан процесс получения водорода и УНТ на установке непрерывного действия на 31%CoO-7%MoO₃-24%Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторе с выходом УНТ до 25 г/ч при разложении модельной реакционной смеси, состоящей из пропан-бутана, природного газа и водорода.

Литература

1. Установка для получения углеродных наноматериалов: пат. Рос. Федерации / В.В. Чесноков, А.С. Чичкань, Р.А. Буянов. — № 2009116873, приор. 04.05.09.

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ШУНГИТОВОГО
УГЛЕРОДА НА РЕЗИСТЕНТНОСТЬ
ЭРИТРОЦИТОВ**

¹А.Г. Борисова, ¹А.С. Горюнов, ²Н.Н.Рожкова

¹Институт биологии Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, Россия; borisova@krc.karelia.ru

²Институт геологии Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, Россия

Введение

Биологическая активность углеродных наноструктур – фуллеренов, нанотрубок, ультрадисперсных алмазов и др. – уже в течение длительного времени является предметом разносторонних исследований [1]. В последнее время появляется все больше оснований считать шунгитовый углерод новым наноматериалом, существенно отличающимся по своим свойствам от других углеродных наноматериалов. В порошках шунгитовых пород были выделены наноструктуры, образованные непланарными графеновыми частицами размером 0,5–0,7 нм и толщиной 2–5 нм (5–14 слоев) [2]. В формировании этих структур большую роль играет вода, и они могут быть переведены в сравнительно устойчивую водную дисперсию.

Шунгитовый наноуглерод и его водные дисперсии на настоящий момент являются наименее исследованными наноструктурами, в том числе в отношении их биологических эффектов, несмотря на то, что препараты на основе высокодисперсного шунгита уже довольно широко используются в санитарно-гигиенических и косметических целях. В связи с этим с практической точки зрения представляется актуальным изучение их взаимодействия с компонентами внутренней среды организма человека – белками и клетками крови.

Взаимодействие между клеточными мембранами и наночастицами может иметь решающее значение с точки зрения цитотоксичности последних, поскольку часто определяется не биохимическими, а физико-химическими факторами (например, размером наночастиц, их гидрофобностью, поверхностной плотностью электрического заряда). Так, имеются работы, показывающие, что наночастицы могут сильно взаимодействовать с клеточными мембранами, либо адсорбируясь на последних [3, 4], либо нарушая целостность мембран вплоть до образования пор [4], причем результат морфологических изменений зависит от размеров и заряда частицы.

Целью настоящей работы было исследование влияния наночастиц ШУ на резистентность эритроцитов *in vitro* для оценки их функционального состояния.

Материалы и методы

Водные дисперсии нанокластеров углерода были приготовлены из порошка шунгита I разновидности (м. Шуньга, 98 % углерода) согласно методике [5]. Дисперсии представляют собой коллоидные растворы, содержащие наночастицы углерода с характерными радиусами 95 ± 5 нм, а также гидратированные структуры размерами до 10 нм. Наночастицы обоих уровней покрыты непланарными графеновыми структурами (<1 нм), обладающими дипольным моментом 6,5 D.

Для оценки структурной прочности клеточных мембран проводили гемолиз эритроцитов человека при 37°C и 58°C, концентрация клеток в суспензии составляла около $5 \cdot 10^7$ мл⁻¹ [6]. О степени разрушения клеток судили по количеству выделившегося в среду гемоглобина по поглощению на 540 нм. Анализировали также изменение осморезистентности эритроцитов под действием шунгитового коллоида по стандартной клинической методике [7]. Минимальное значение концентрации NaCl, еще не приводящее к гемолизу, является мерой осмотической хрупкости клеток.

Результаты и обсуждение

Шунгитовый коллоид в концентрациях 0,1 – 0,2 мкг/мл при 37°C не влиял на устойчивость красных клеток крови, а в концентрациях 0,4 – 20 мкг/мл несколько ослаблял гемолиз эритроцитов. Эксперименты по высокотемпературному гемолизу (58°C) показали, что в присутствии 2, 4 и 7 мкг/мл ШУ устойчивость эритроцитов не менялась, а при 5 мкг/мл снижалась.

Осморезистентность эритроцитов под действием ШУ в концентрации 1 и 15 мкг/мл снижалась (повышалась хрупкость клеток), а при 0,25 мкг/мл, наоборот, увеличивалась (рис. 1).

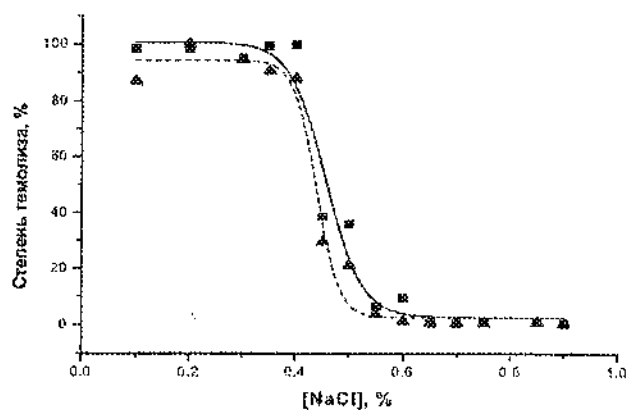


Рис. 1. Гемолиз эритроцитов человека в гипотонической среде: ■ — контроль, ▲ — 0,25 мкг/мл ШУ ($t_{комб}$)

Вероятно, наночастицы ШУ могут оказывать опосредованное действие. Будучи также гидрофобными и имея в своем составе базовый структурный элемент, несущий дипольный момент, при сближении с мембраной они могут с ней взаимодействовать, вызывая перераспределение липидов вдоль мембраны и структурные изменения.

Судя по данным для других химических соединений, увеличение хрупкости, как правило, обусловлено увеличением отношения объем/поверхность. Эффект наночастиц может состоять либо в увеличении объема за счет, например, изменения проницаемости, либо в снижении площади поверхности за счет изменения морфологии клетки.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют об изменениях прочности мембраны эритроцитов под действием дисперсии ШУ в зависимости от температуры среды и концентрации этого агента. Даже очень низкие концентрации наночастиц ШУ в суспензии влияют на состояние мембраны, причем эффекты могут различаться. Мы предполагаем, что исследованные нами коллоидные растворы ШУ могут проявлять свойства поверхностно-активных веществ. Если наночастицы углерода способны адсорбироваться на поверхности липидного бислоя мембраны, это может повлечь за собой изменение ее проницаемости для ионов и, следовательно, резистентности.

Литература

1. Nel, A. Toxic potential of materials at the nanolevel / A. Nel [et al.] // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – P. 622 – 627.
2. Kovalevski, V.V. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study / V.V. Kovalevski, P.R. Buseck, J.M. Cowley // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39, N 2. – P. 243 – 256.
3. Leroueil, P.R. Nanoparticle Interaction with Biological Membranes: Does Nanotechnology Present a Janus Face? / P.R. Leroueil [et al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 40. – P. 335 – 342.
4. Zhang, L. How to stabilize phospholipid liposomes (using nanoparticles) / L. Zhang, S. Granick // *Nano Letters*. – 2006. – Vol. 6. – P. 694 – 698.

5. Rozhkova, N.N. Stabilization conditions of carbon nanoclusters in water / N.N. Rozhkova [et al.] // Karbo. ... 2007. ... Vol. LII, N 4. ... P. 207 – 211.
6. Черницкий, Е.А. Термогемолиз эритроцитов / Е.А. Черницкий, И.В. Ямайкина // Биофизика. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 319 – 323.
7. Меньшиков, В.В. Лабораторные методы исследования в клинике / В.В. Меньшиков. – М.: Медицина, 1987. – 368 с.

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАНОПРЕКУРСОРОВ
Т- ZrO₂ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ**

**Л.И. Подзорова, Н.А. Аладьев, А.А. Ильичёва,
С.В. Куцев, О.И. Пенькова**

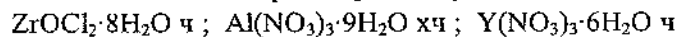
Учреждение РАН Институт металлургии и материаловедения
им.А.А. Байкова РАН
г. Москва, Россия, podzorova@pochta.ru

Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного Y₂O₃, в настоящее время все более широко используется в медицине, в частности, в стоматологии для реставрации утраченных зубов, заменяя реставрации, сочетающие два разнородных материала: металл и керамику [1].

Однако, обладая требуемым комплексом свойств и биологической совместимостью, керамика имеет недостаток, проявляющийся в эффекте низкотемпературного «старения», характеризующегося нестабильностью механических параметров во влажной среде при низких температурах. Одним из вариантов снижения данного эффекта является получение материалов высокой плотности (99 % теоретической) с размером зерен микроструктуры менее 500 нм [2,3].

Целью работы стало установление влияния размерных параметров нанопорошков, полученных из прекурсоров системы ZrO₂ – Y₂O₃, дополнительно содержащих 1 и 2 мол.% Al₂O₃, на степень уплотнения и размеры зерен микроструктуры керамики.

Прекурсоры порошков синтезированы золь-гель методом. Использованы 1М растворы следующих солей:



Для уменьшения влияния гидролиза исходных солей применялись свежеприготовленные растворы.

В качестве осадителя использован концентрированный раствор NH₄OH марки «чда»

В качестве ПАВ использован изобутанол в количестве 20% от общего объема раствора солей.

Гелеобразные осадки промывались, фильтровались, сушились при температуре 180 °С. Порошки получены после термообработки ксерогелей при 950 °С.

Дифрактометрия порошков показала присутствие одной кристаллической фазы – твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония с различной степенью закристаллизованности.

Синтезированные материалы имеют высокую степень полноты осаждения трех основных компонентов (ZrO_2 ; Y_2O_3 и Al_2O_3), что подтверждается результатами элементного анализа прекурсоров, выполненного с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Ultima-2.

Результаты определения удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков методом низкотемпературной адсорбции (адсорбционно-структурный анализатор «TriStar -3000») приведены в табл. 1.

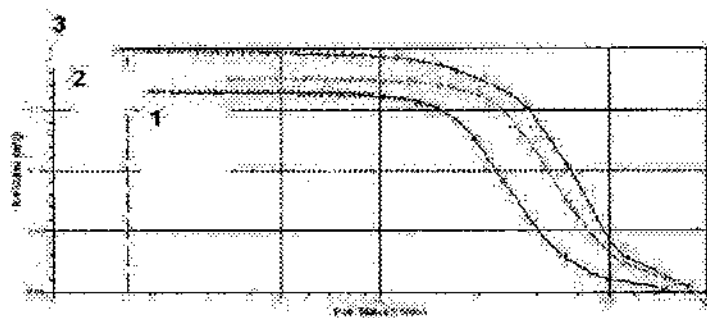
Таблица 1

Размерные характеристики порошков

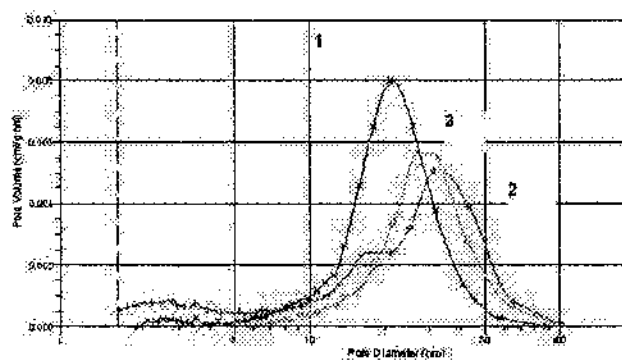
Обозначение порошков	Содержание Al_2O_3 в мол.%	$S_{уд}$, м ² /г	D, нм
1	0	25	40
2	1	20	50
3	2	30	30

Расчетные величины индивидуальных частиц (D) порошков находятся в наноразмерном диапазоне, изменяясь от 30 до 50 нм.

По результатам анализа десорбции и адсорбции определены зависимости распределения объема пор от их диаметра в области мезопор, результаты иллюстрирует графически рис. 1 (а, б).



а



б

Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) зависимость распределения объема пор в области мезопор от их диаметра в порошках 1, 2, 3

Введение оксида алюминия в базовую систему $ZrO_2 - Y_2O_3$ приводит к увеличению общей пористости порошковой системы.

При спекании образцов при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ получены результаты, представленные в табл. 2.

Наличие трудноудаляемых мелких пор (1 – 5 нм) (рис. 1, б) в порошке № 2 привело к образованию плотного каркаса с закрытой пористостью.

Таблица 2

Обозначение	Отн. пл., %	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
1	99,0	0,0	1,0
2	97,0	0,0	3,0
3	99,5	0,0	0,5

Исследования поверхности керамики проводили на растровом электронном микроскопе «LEO 1420» фирмы «Carl Zeiss», оснащенный энергодисперсионным спектрометром «INCA Energy 300» фирмы «OXFORD Instruments». Вероятность определения элементов, содержащихся в составе не менее 0,1 мас. %, составляет 99,9 %.

В исследованных областях поверхности керамики не отмечено примесей щелочных и щелочноземельных элементов, а также железа.

Элемент Hf, являющийся неотделяемой примесью Zr, определен в количестве не более 1,5 %.

Рентгеновское картирование позволяет говорить, что в керамике состава № 3 элемент Al распределен гомогенно и, вероятно, сформирован в отдельную фазу. Данный факт иллюстрирует рис. 2, где черным цветом отмечен элемент Al.

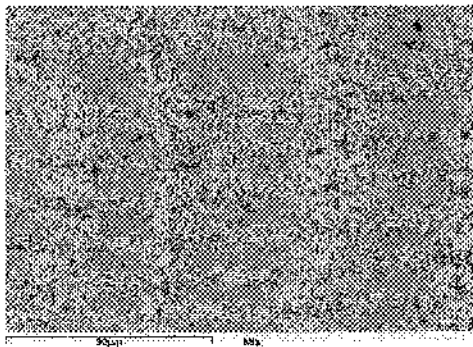


Рис. 2. Картирование поверхности керамики № 3 по результатам энергодисперсионного спектрометра

В системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ при содержании 2 % Al_2O_3 получена керамика с плотностью не менее 99,5 % от теоретической с размерами зерен микроструктуры не более 300 нм. Данный факт иллюстрирует рис. 3 (а, б)

Таким образом, нанопорошки, полученные из прекурсоров, синтезированных золь-гель методом, обуславливают однородность сложнооксидной керамики и высокую чистоту составов. Это является необходимым для материалов медицинского назначения.

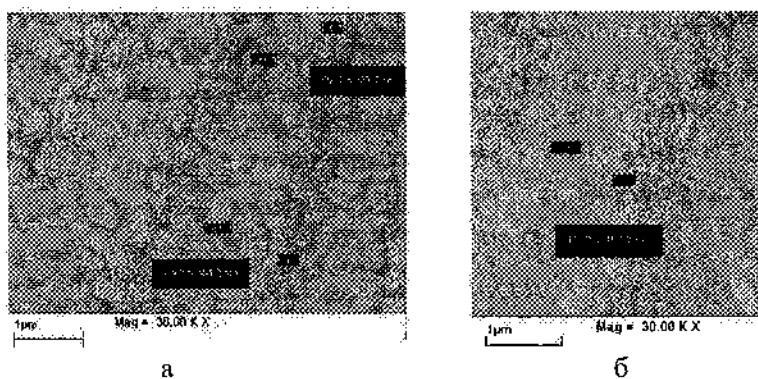


Рис. 5. Зерновой состав микроструктуры керамики № 1(а) и № 3 (б)

Механические характеристики полученной керамики отвечают техническим требованиям, предъявляемым к материалам, предназначенным для изготовления каркасов зубных протезов: прочность при статическом изгибе более 900 МПа, трещиностойкость K_{Ic} превышает $12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Литература

1. Вафин, С.М. Керамика на основе диоксида циркония. Достижения и перспективы / С.М. Вафин, В.И. Хван // Стоматолог-практик. – 2011. – № 1(201). – С. 20 – 27.
2. Михайлина, Н.А. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии / Н.А. Михайлина [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 44 – 48.
3. Дудник, Е. В. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 / Е. В. Дудник [и др.] // Неорганич. материалы. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 212 – 216.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ФУЛЛЕРЕНОВ**С.Д. Куц, Н.С. Куюнко**

Институт проблем химической физики РАН,
142432, РФ, г. Черноголовка Московской области,
пр. Академика Семенова, 1
Факс (+7)(496)5241520, e-mail ksd@icp.ac.ru

Разделение смеси фуллеренов на индивидуальные фуллерены по-прежнему представляется важной задачей в их производстве. Широко используемая для этого в лабораторной практике жидкостная хроматография требует большого количества неподвижной и подвижной фаз и плохо масштабируется. Обычно применяемые неподвижные фазы адсорбируют фуллерен C_{70} и высшие фуллерены прочнее, чем C_{60} , что снижает их выход [1, 2].

Разделение смеси фуллеренов основывается на различии их реакционной способности [3], например, при селективном комплексообразовании фуллеренов с соединениями амидиновой структуры, включающими N=C-N группу, в частности 1, 8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном. В этом случае при $0^\circ C$ фуллерен C_{60} остается в 1,2,4-триметилбензоле неизменным, тогда как C_{70} и $C_{>70}$ образуют нерастворимый аддукт, разлагаемый уксусной кислотой. Вместе с тем концентрация C_{60} в эксперименте снижается на 20 мас. % [4].

Экстрактивное разделение смеси фуллеренов [5] до настоящего времени исследовано мало. Так, например, для этого используют системы *o*-ксилол – этаноламин, *o*-ксилол - ДМФА - H_2O .

Фуллерены плохо растворимы в апротонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидон), причем C_{70} растворим лучше, чем C_{60} . С

обычно используемыми для фуллеренов растворителями (толуол, *o*-ксилол) эти растворители образуют плохо разделяющиеся смешанные фазы. Этаноламин не смешивается с толуолом и *o*-ксилолом. Нами показано, что этаноламин растворяет C_{70} и высшие фуллерены при любых температурах, тогда как C_{60} при температурах ниже комнатной в нем нерастворим.

Это позволяет выделить C_{70} и высшие фуллерены из смеси фуллеренов как раствор в этанолаmine и обогатить смесь C_{60} . При смешивании *o*-ксилольного экстракта фуллеренов с этанолаminом в нем уменьшается концентрация фуллеренов C_{70} и $C_{>70}$, раствор приобретает характерный для C_{60} фиолетовый цвет, а слой этаноламина темнеет. Для завершения процесса достаточно 1 ч. Уменьшение концентрации C_{70} за 1 ч в пределах точности эксперимента пропорционально его начальной концентрации (рис. 1, кривая 1), тогда как для C_{60} зависимость носит более сложный характер (рис. 1, кривая 2).

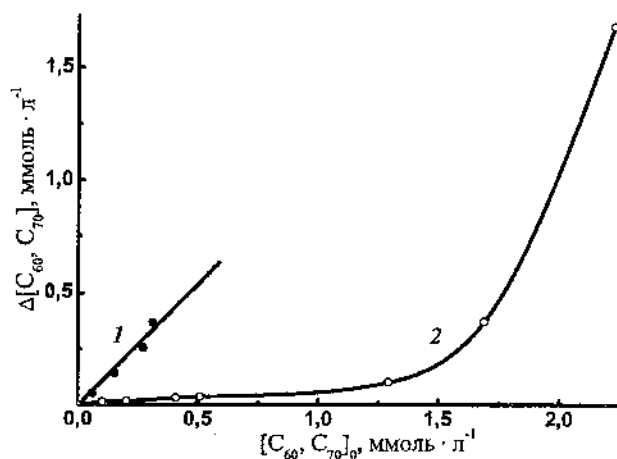


Рис. 1. Зависимость скорости взаимодействия от начальной концентрации фуллерена C_{70} (1) и C_{60} (2)

Растворенный в этанолаmine материал выделяется удалением избытка этаноламина или добавлением растворителей, смешивающихся с этаноламином (спирты или вода), что приводит к образованию коричневого осадка. Выделенный материал, по данным элементного анализа, содержит (% мас.) углерода 89,89, водорода 1,52, азота 3,30, кислорода 4,70. $C_{70}(C_2H_5NO)_{2.5}(H_2O)_{0.5}$. Вычислено: С 90,31; Н 1,36; N 3,51; O 4,81. ИК-спектр продукта присоединения (рис. 2, кривая 1)

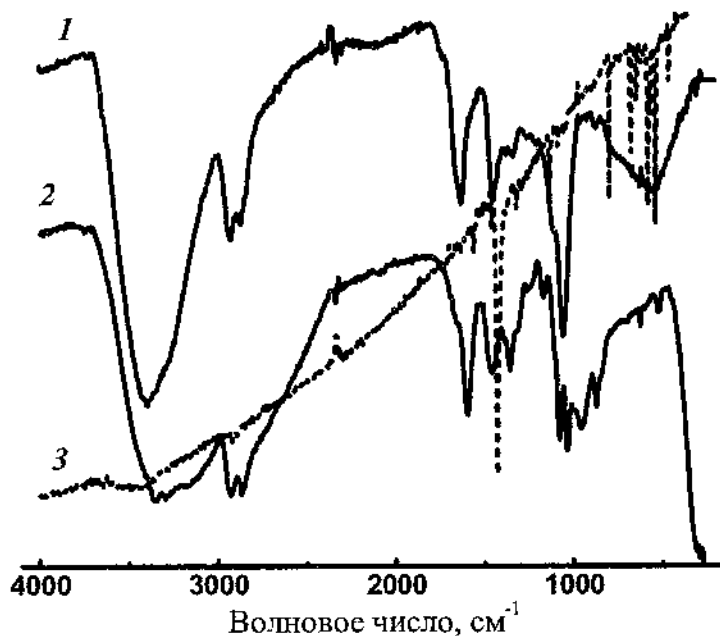
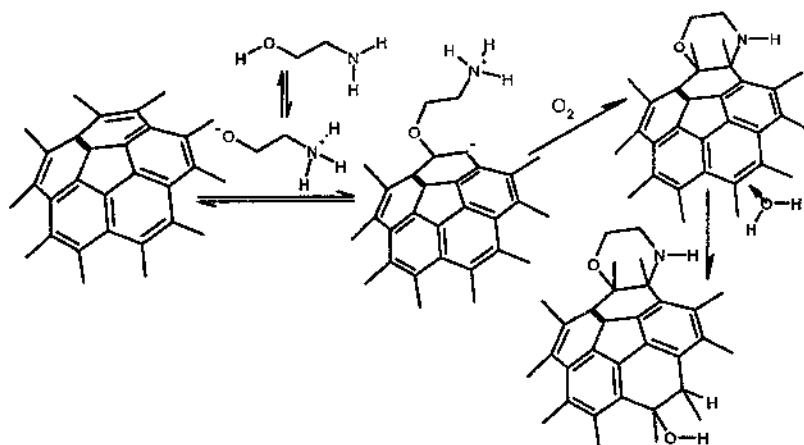


Рис. 2. ИК- спектры продукта взаимодействия фуллерена C_{70} с этаноламином (1), этаноламина (2) и фуллерена C_{70} (3)

характеризуется, по сравнению со спектрами этаноламина (рис. 2, кривая 2) и фуллерена C_{70} (рис. 2, кривая 3), полосами поглощения С-О связей при 1064 см^{-1} , С-Н связей ($2870\text{--}2940\text{ см}^{-1}$), двойных углерод-углеродных связей около 1600

cm^{-1} , связей C-N (1630 cm^{-1}) и гидроксильных групп (около 3400 cm^{-1}). Вероятно, фуллерен C_{70} и высшие фуллерены реагируют с двумя или тремя молекулами этаноламина в цвиттер-ионной форме по типу нуклеофильного присоединения с образованием циклического аддукта:



Фуллерен C_{60} при кипячении с этаноламином в течение недели образует водорастворимое производное, включающее 4 молекулы этаноламина на молекулу C_{60} [6]. 2-Аминобутан-1-ол реагирует в толуоле с фуллереном C_{60} только в присутствии 20 мол. % Sr_2MCl_2 , где $\text{M} = \text{Ti}$, Zr или Hf . Образующееся производное растворимо в хлороформе [7].

Полученный аддукт растворим только в этанолаmine, нерастворим в воде, не разлагается кислотами, при его термоллизе до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере выделяется в основном вода и оксид углерода, тогда как этаноламин и продукты его фрагментации не выявлены (рис. 3).

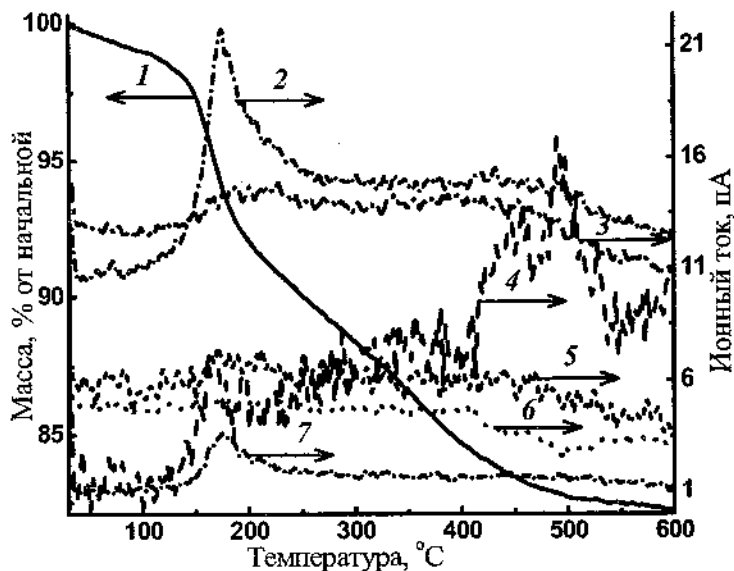


Рис. 3. Термограмма в токе аргона продукта взаимодействия смеси фуллеренов с этаноламином (1) и масс-спектры газовых продуктов с m/e 18 (2), 28 (3), 44 (4), 32 (5), 14 (6) и 17 (7). Для удобства рассмотрения величины ионных токов частиц с m/e 44 (кривая 4) и с m/e 14 (кривая 6) увеличены в 10 и 6 раз соответственно

В результате термолиза получен концентрат C_{70} и C_{70+} , содержащий (в % мас.) C_{70} 95,935; $C_{70}O$ 0,22; $C_{76/78}$ 1,075; C_{60} 1,615

Литература

1. Semenov, K.N. Sorption of light fullerenes C_{60} and C_{70} on NORIT-AZO carbon / K.N. Semenov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. – 2004. – Vol. 77, no. 10. – P. 1627 – 1630.
2. Способ разделения фуллеренов: пат. RU2107026; опубл. 03.09.93.

3. Chemical separation method for fullerenes: заяв. WO2006074141; заявл. 13.07.06.
4. Nagata, K. Kilogram-scale [60] fullerene separation from a fullerene mixture: Selective complexation of fullerenes with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) / K. Nagata [et al.] // Chem. Letters. – 2005. – Vol. 34, no. 2. – P. 178 – 179.
5. Arapov, O.V. Extraction equilibria in the fullerene C₆₀-fullerene C₇₀-solvent systems / O.V. Arapov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. – 2003. – Vol. 76. – P. 37 – 43.
6. Kwak, Ch.-H. Reaction of [C₆₀] fullerene with ethanolamine. A derivative of fullerene soluble of water / Ch.-H. Kwak, J.-M. Moon, I.Ch. Jeon // J. Korean Chem. Soc. – 1999. – Vol. 43, no. 6. – P. 728 – 731.
7. Dzhemilev, U.M. Catalytic hydroamination of fullerene C₆₀ with primary and secondary amines / U.M. Dzhemilev [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 43, no. 3. – P. 375 – 379.

АЛЛОТРОПИЯ В МЕТАЛЛАХ

Л.И. Гречихин¹, Н.Г. Куць²

¹Минский государственный высший авиационный колледж, г. Минск, Беларусь

²Луцкий национальный технический университет, г/ Луцк, Украина

Введение. Экспериментально достаточно подробно изучены кристаллографические структуры, образующиеся при аллотропическом изменении различных веществ, а также их физико-механические свойства. При этом не созданы адекватные модели, которые бы позволили правильно обосновать технологию получения того или иного вещества в заданном структурном состоянии. Попытки сформировать такие модели с применением одночастичной квантовой механики и молекулярной динамики не позволили получить однозначных решений. Это обусловлено следующим обстоятельством. Аллотропические изменения трактуются как фазовый переход второго рода. Такой подход позволил правильно обосновать, в каких условиях происходит аллотропический переход в металлах, а в каких условиях реализуются те или иные структуры, не вполне понятно. Почему возникает трансформация одной структуры в другую под влиянием изменения внешних воздействующих факторов и когда формируется та или иная структура? Как происходит переход одной структуры в другую под воздействием внешних физико-химических факторов? В этой связи возникает **цель:** рассмотреть, каким образом возникают аллотропические изменения на основе анализа строения атомов и простейших молекул с образованием кластерных структур и межкластерного взаимодействия в металлах. Поставленная цель может быть достигнута путем решения следующих задач:

- на атомно-молекулярном уровне обосновать строение сложных молекул, которые формируют определенную кристаллическую структуру;
- определить нанокластерную структуру металла в определенном аллотропическом состоянии;

- разработать механизм перехода одного аллотропического состояния в другое для различных металлов;
- выяснить условия, в которых образуется то или иное аллотропическое состояние.

Применительно к углероду поставленная цель хорошо изучена и подробно описана в работе [1], а применительно к металлам остается неясной. Поэтому в качестве примера рассмотрим, какие аллотропические изменения возможны в алюминии и железе, для которых электрические и магнитные свойства существенно отличаются.

1. Образование простейших молекул алюминия и железа

Исходные параметры для атомов алюминия и железа, на основании которых был выполнен расчет энергий связи частиц в молекулярных образованиях, приведены в табл. 1.

Квантово-механический расчет энергии диссоциации для молекул алюминия и железа производился по формулам [1].

Ковалентная связь

$$E_{\text{ков.}} = \sum_i \sum_j \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1 + S} \right)_{i,j}, \quad (1)$$

где перекрестное суммирование выполнялось по первой, второй и третьей степени ионизации взаимодействующих частиц, $H_{1,1}$, $H_{1,2}$ и S – соответственно интегралы кулоновский, обменный и перекрытия квантово-механической теории возмущения. При этом волновые функции аппроксимировались S -состоянием с эффективным зарядом и главным квантовым числом.

Ионная связь определялась по формуле [1]

$$E_{\text{ион.}} = -\Theta S \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_e}. \quad (2)$$

Здесь $\Theta = P_1 + P_2$, а P_1 – вероятность пребывания валентного электрона вблизи атома кислорода, P_2 – вероятность пребывания валентного электрона вблизи атома водорода и r_e – межъядерное расстояние, равное для $\text{Al}_2 = 2,56 \text{ \AA}$ [2], а для других молекул использовалось как сумма ковалентных радиусов или как вариационный параметр, позволяющий получать экспериментальные значения энергий связи.

Электрон-дипольная и диполь-дипольная связи определялись по методике, разработанной в [1], но с учетом того, что электрический диполь атомов алюминия и железа использовался не нейтрального атома, а ионного остова, и при этом рассматривалась не только одна пара ($p-s$), ($d-s$) или ($f-s$) взаимодействий, а вся их совокупность, как это предложено в [3]. Расчетное значение дипольного электрического момента для атомов и ионов алюминия и железа приведено в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные для атомов и молекул, на основании которых производился расчет

Параметры		Атомы и молекулы					
		Al	Fe	Al ₂	Fe ₂	Al ₃	Fe ₃
Потенциал ионизации, эВ	1-й кратности	5,99	7,87	6,00	5,79	5,99	5,89
	2-й кратности	18,8	16,2	22,0	23,1	22,1	21,7
	3-й кратности	28,4	30,6	–	–	48,4	47,5
Удаление электрона, Å	1-й кратности	1,81	1,72	1,69	1,54	2,86	2,63
	2-й кратности	1,28	1,57	1,06	1,01	1,43	1,38
	3-й кратности	1,18	1,29	–	–	0,95	0,93
Эффективный заряд	1-й кратности	0,75	0,94	0,70	0,62	1,19	1,07
	2-й кратности	1,68	1,76	1,70	1,62	2,19	2,07
	3-й кратности	2,33	2,74	–	–	3,19	3,07
Дипольный момент, D Дебая	атома	1,078	3,89	0	0	0,55	5,73
	иона	0,201	2,01	0	0	–	–

Электрон-дипольное взаимодействие определялось по формуле [3]

$$E_{e-d} = [P_1P_2(1-S)^2 + P_1P_2S(1-S)] \frac{P_3}{4\pi\epsilon_0 r_e^2}. \quad (3)$$

Энергия ионизации оценивалась по значению энергии связи валентного электрона каждого из атомов по формулам

$$\begin{aligned} \theta_{i,1} &= (1 - P_1S)\theta_{i,1} + P_1S\theta_{i,2}; \\ \theta_{i,2} &= (1 - P_2S)\theta_{i,2} + P_2S\theta_{i,1}, \end{aligned} \quad (4)$$

Таблица 2

Энергия диссоциации и ионизации двухатомных и трехатомных молекул

Параметры	Молекулы			
	Al ₂	Fe ₂	Al ₃	Fe ₃
$r_e, \text{ \AA}$	2,47	2,38	2,14	2,06
$E_{ков}, \text{ эВ}$	-1,958	-1,249	-2,143	-2,330
$E_{ион}, \text{ эВ}$	-0,118	-0,051	-0,181	-0,173
$E_{e-d}, \text{ эВ}$	-	-	-	-
$E_{d-d}, \text{ эВ}$	0,003	0,213	-0,006	-0,706
$E_{рез}/E_{эксн.}$	2,076/2,00	1,30/1,30	-2,330	-3,209
$\theta_{i,рез}/\theta_{i,эксн.}$	6,00	5,79	5,99	5,89
$\rho_{э, Кл\cdot м} \cdot 10^{30}$	0	0	1,833	19,11
$r_{эфф}, \text{ \AA}$	1,69	1,54	2,86	2,63

где вероятности перехода от одного атома к другому P_1 и P_2 определяются по значению времени пребывания валентного электрона вблизи каждого из атомов. Результаты вычислений различных типов взаимодействий для молекул Al₂, Al₃, Fe₂, Fe₃, выполненных по (1)–(4) приведены в табл. 2. Получается, что энергия диссоциации и разрыва связи молекул алюминия и железа определяется преимущественно ковалентной связью.

2. Образование кластерных структур в алюминии и железе

В металлах по мере снижения температуры вследствие взаимодействия атомов друг с другом образуются устойчивые двухатомные молекулы, а затем взаимодействие атомов с

двухатомными молекулами приводит к образованию трехатомных молекул. Образующиеся молекулы взаимодействуют между собой, друг с другом и с отдельными атомами. При этом образование трехатомных молекул не может происходить вследствие тройных столкновений атомов друг с другом, а наиболее вероятно их образование происходит при бинарном взаимодействии атомов с двухатомными молекулами.

Энергии диссоциации для двухатомных молекул Al_2 и Fe_2 экспериментально измерены и составляют соответственно 2,0 эВ и 1,3 эВ. Для молекулы Al_2 также измерено межъядерное расстояние 2,47 Å [2]. По этим данным был произведен расчет энергии диссоциации. Результат приведен в табл. 2. Совпадение теоретического расчета с экспериментальными данными достаточно полное. Для молекулы Fe_2 известна только энергия диссоциации. В этом случае межъядерное расстояние рассматривалось как вариационный параметр. Совпадение теоретического расчета с экспериментальным значением произошло на межъядерном расстоянии 2,38 Å. При этом энергия ионизации молекулы Fe_2 равна 5,79 эВ. Эффективный радиус молекул Al_2 и Fe_2 соответственно равен 1,69 и 1,54 Å.

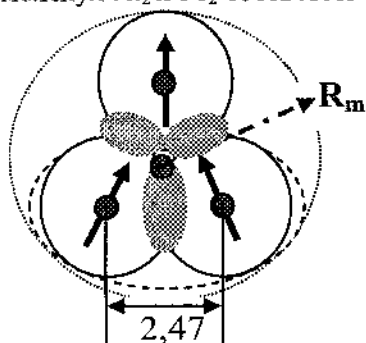


Рис. 1. Расположение атомов в трехатомной молекуле алюминия и железа

железа – 2,06 Å. На основании данных табл. 1 и полученных расстояний между центрами взаимодействующих частиц был произведен расчет энергий разрыва связи между атомом и

При взаимодействии атома алюминия с двухатомной молекулой алюминия наиболее вероятно обе частицы располагаются так, как это показано на рис. 1. Из рис. 1 получается, что ковалентный радиус трехатомной молекулы примерно равен

$$R_m = \frac{1}{\sqrt{3}} r_e + r_a. \quad (5)$$

Для алюминия это будет 2,86 Å, а для железа – 2,63 Å, а расстояние между центрами атома и двухатомной молекулой для алюминия равно 2,14 Å, а для

двухатомной молекулой. Результаты приведены в табл. 2. Теоретический расчет энергий ионизации, ковалентных радиусов и эффективных зарядов молекул Al_2 и Fe_2 приведен в табл. 1. Энергия разрыва связи атома с двухатомной молекулой для алюминия незначительно отличается от энергии диссоциации двухатомной молекулы. Поэтому образование двухатомных молекул и трехатомных молекул для алюминия в расплаве происходит одновременно.

Что касается образования трехатомных молекул для железа, то они не могут образовываться, пока не возникнут двухатомные молекулы. Как только образовались двухатомные молекулы, то они начнут взаимодействовать друг с другом и группироваться относительно отдельного атома. При этом будет формироваться кластер объемноцентрированной кубической структуры.

Чтобы понять сложный механизм формирования и взаимодействия различных частиц в расплаве, важно выяснить, как взаимодействуют атомы, двухатомные молекулы и трехатомные молекулы между собой и друг с другом.

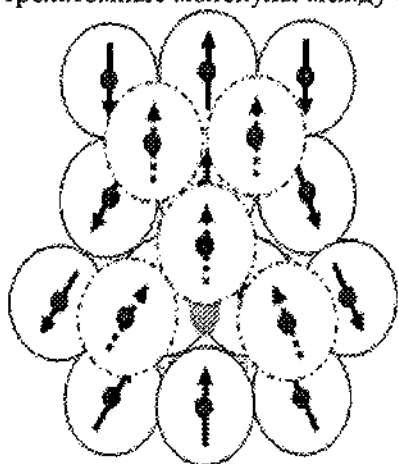


Рис. 2. Кластерная структура при взаимодействии трехатомной молекулы с отдельными атомами

Взаимодействие атома с трехатомной молекулой. На рис. 2 показано примерное расположение отдельных атомов относительно трехатомной молекулы. Применительно к углероду такая структура соответствует фуллерену, а применительно к металлу формируется металлофуллерен. В такой структуре вокруг трехатомной молекулы в ближайшем окружении находится 20 атомов. Для железа среднее значение бинарной связи атома с трехатомной молекулой составляет $\sim 0,525$ эВ.

При этом ковалентная связь составляет от общей энергии связи

только 23–25%. Ионная связь практически равна нулю. Получается, что бинарная связь атомов с трехатомной молекулой в железе преимущественно определяется диполь-дипольным взаимодействием.

Аналогичная структура металлофуллерепа реализуется и для алюминия. Результирующая энергия бинарной связи равна 0,0547 эВ. Ионная связь отсутствует, а диполь-дипольная связь составляет от общей энергии бинарной связи не более 7 %.

Взаимодействие двухатомной молекулы с трехатомной молекулой. Взаимодействие трехатомной молекулы с двухатомными молекулами образует разветвленную структуру, изображенную на рис. 3. Средняя энергия бинарного взаимодействия для алюминия определяется в основном ковалентной связью и составляет в среднем $\sim 0,028$ эВ. Если учесть, что в твердом теле в соответствии с законом Дюлонга и Пти число степеней свободы составляет 6, то такая связь в алюминии может образоваться при температуре ниже 54 К, т. е. практически вблизи абсолютного нуля.

Для железа средняя энергия бинарной связи составляет $\sim 0,189$ эВ, и определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием. Такая связь в железе может устойчиво реализоваться вплоть до температуры 2200 К, т.е. может иметь место даже при температуре плавления железа (1812 К).

Взаимодействие трехатомных молекул друг с другом. Общий вид такого типа взаимодействия показан на рис. 4. В случае алюминия средняя энергия бинарного взаимодействия составляет 0,091 эВ, что соответствует температуре 1056 К. Взаимодействие трехатомных молекул друг с другом обуславливает образование гранецентрированных кристалл-

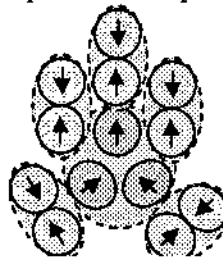


Рис. 3. Схематичное изображение формирования кластерной структуры при взаимодействии двухатомных молекул с трехатомной молекулой

лических структур. Если такие структуры существенно деформировать, то можно получить алмазоподобную структуру. При температуре плавления алюминия 934 К гранецентрированные кластеры будут практически распадаться.

Для железа бинарная связь трехатомных молекул составляет ~ 0,600 эВ.

Взаимодействие двухатомных молекул друг с другом. Взаимодействие двухатомных молекул между собой обуславливает

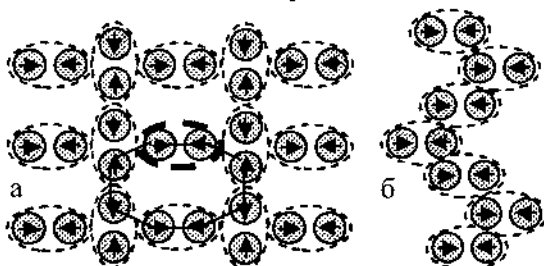


Рис. 5. Строение вещества при взаимодействии двухатомных молекул: а – чешуйчатая структура; б – нитевидная структура

результате для алюминия самая большая энергия связи реализуется при бинарном взаимодействии отдельных атомов.

В случае железа бинарная связь между двухатомными молекулами при чешуйчатом строении составляет 0,317 эВ, а при нитевидном строении – 0,484 эВ.

Полученные энергии связи бинарного взаимодействия частиц в молекулярных структурах и их взаимного расположения в процессе образования кластерных структур свидетельствуют о

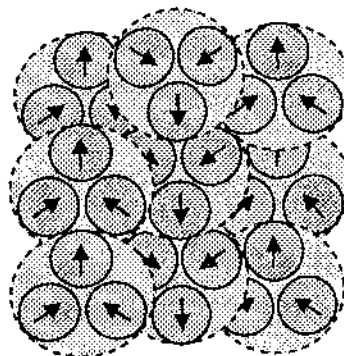


Рис. 4. Расположение трехатомных молекул в слое в процессе их взаимодействия

чешуйчатую и нитевидную структуру. Реализация таких структур показана на рис.5. Для чешуйчатого строения энергия бинарного взаимодействия в плоскости чертежа равна 0,187 эВ, а в случае нитевидного строения – 0,189 эВ. В

том, что кластерные структуры алюминия формируются только вследствие бинарного взаимодействия отдельных атомов друг с другом, и такая кластерная структура рассмотрена в [1]. При температурах вблизи абсолютного нуля в третьем координационном слое могут формироваться сложные структурные образования, приводящие к возрастанию энергии связи между частицами в кристалле, что неизбежно должно сказываться на существенном изменении физико-механических свойств алюминия при низких температурах, что экспериментально и было обнаружено [1].

Для железа ситуация более сложная. Кластерные образования формируются не только путем бинарного взаимодействия между отдельными атомами, но и путем образования структур вокруг трехатомных молекул. В результате получаются сложные аллотропические изменения железа в зависимости от роста или уменьшения температуры кристалла.

3. Условия формирования аллотропического состояния металлов

При достаточно большой концентрации двухатомных молекул в расплаве металла последние концентрируются вокруг изолированного атома, как это показано на рис. 6. В

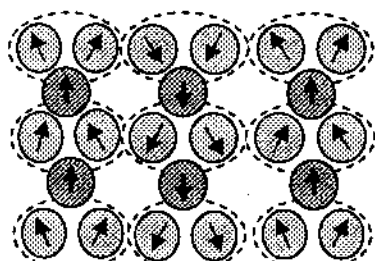


Рис. 6. Взаимодействие двухатомных молекул с изолированным атомом

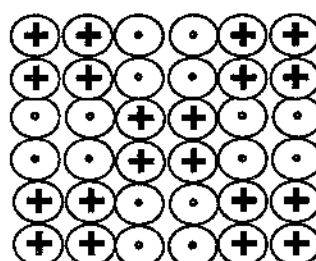


Рис. 7. Знакопеременная поверхность объемцентрированной структуры

горизонтальной плоскости такого вида взаимодействия формируют электрическую знакопеременную поверхность, которая показана на рис. 7. Для независимых частиц расстояние между взаимодействующими центрами составляет $R = r_a + r_m$. В случае алюминия это 3,12 Å, а в случае железа – 2,80 Å. Энергия

бинарной связи изолированных частиц в первом случае – 0,531, а во втором случае – 1,391 эВ.

На основании проведенного анализа различных энергий бинарной связи следует, что кластеры алюминия формируются в основном трехатомными молекулами, образуя гранецентрированную структуру, а железо коллективным взаимодействием двухатомных молекул с изолированным атомом формирует объемцентрированную структуру. С ростом температуры изолированный атом железа в кристаллическом состоянии захватывается двухатомной молекулой, и образуется трехатомная молекула. В результате происходит фазовый переход второго рода, т. е. объемцентрированная структура переходит в гранецентрированную структуру. Такой переход в железе происходит при температуре 1041 К с преодолением энергии связи 0,090 эВ. Получается, что образовавшиеся трехатомные молекулы находятся под влиянием других частиц, которые существенно ослабляют энергию разрыва связи атома с двухатомной молекулой.

Алюминий вблизи абсолютного нуля температуры путем объемной деформации можно осуществить внедрение одного кластера в другой с гранецентрированной структурой. В таком случае образуется алмазоподобный кристалл. Такой материал принципиально можно получить, и он не уступит по своим механическим свойствам алмазу на основе углерода.

Литература

1. Гречихин, Л.И. Наночастицы и нанотехнологии. / Л.И. Гречихин. – Минск: Право и экономика, 2008. – 403 с.
2. Бабичев, А. П. Физические величины: справ. / А.П. Бабичев [и др.]; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
3. Гречихин, Л.И. Наноуровень обоснования ОКГ конденсированных сред / Л.И. Гречихин, Ю. Шмермбекк. – Минск: Право и экономика, 2010. – 75 с.

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФуЛЛЕРЕНОВ,
НАНОТРУБОК И НАНОСТРУКТУР (ПРАКТИЧЕСКИЕ
ЗАНЯТИЯ)**

**В.В. Емельяненко, Е.Б. Проценко, Н.И. Шумакова,
И.Е. Проценко**

Сумский государственный университет,
Сумы, Украина, e-mail: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

В Сумском государственном университете на протяжении последних нескольких лет на факультете электроники и информационных технологий ведется преподавание курса «Основы материаловедения наноструктурированных материалов». Традиционно подобные курсы включают в себя разделы, посвященные общей характеристике, методам получения и свойствам фуллеренов и материалов на их основе, нанотрубкам, нанопроводам и фотонным кристаллам (см., например, [1, 2]). Эти материалы находят свое широкое применение в нано- и оптоэлектронике, спинтронике и микроприборостроении, что обусловлено их уникальными электронными, механическими и магнито-резистивными свойствами. Речь идет, в частности, о широком спектре электрофизических свойств (металлическая, полупроводниковая проводимость или сверхпроводимость) фуллеридов; экстремально большие значения ($\sim 10^3$) коэффициента тензочувствительности нанотрубок; относительно большая величина гигантского магнитного сопротивления гибридных и гранулированных нанопроводов; изготовление спин-вентильных структур на основе многослойных наноразмерных пленочных материалов.

В процессе преподавания дисциплины «Основы материаловедения наноструктурированных материалов» мы

пришли к выводу о необходимости дополнения лекционного материала большим объемом семинарских занятий.

Цель нашей работы как раз и состоит в изложении тематики и идеологии организации и проведения семинарских практических занятий.

Тематика семинарских занятий посвящается в основном вопросам технологии получения фуллеренов, нанотрубок, нанопроволок и фотонных кристаллов. В частности, рассматриваются различные варианты электродугового метода получения фуллеренов, предложенного в 1990 г. В. Кретчмером и др.; плазмо-химический метод Г.Н. Чурилова; технологический комплекс для производства фуллеренов, созданный под руководством Э.М. Шпилевского [3]; метод магнетронного распыления сажи. Акцентируется внимание на том, что электродуговой метод используется также и для получения углеродных нанотрубок. Кроме этого были предложены и другие эффективные методы: в плазме высоковольтного разряда; сверхскоростного резистивного нагревания паров этанола; каталитическим разложением углеводородов (например, ацетилена) и др. методы. При рассмотрении методов получения фотонных кристаллов акцентируется внимание на получении корундовых, полимерных (трековых) и металлических мембран методами анодирования, ионного облучения или репликации. Анализируются также методы получения 2D решеток из нанотрубок или нанопроволок.

Практические занятия тематически объединены в три направления: структурные и термодинамические свойства нанотрубок и материалов на основе фуллеренов; механические свойства нанотрубок; электрофизические свойства нанопроволок. При анализе структурных и термодинамических свойств студентам предлагаются задачи, связанные с расчетом на основе кристаллографических представлений параметров простой (ПК) и гранецентрированной кубической (ГЦК)

решеток, сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [4, 5]; изменения плотности и коэффициента компактности решеток фуллерита C_{60} при ПК→ГЦК переходе. При рассмотрении термодинамических свойств осуществляется расчет лапласового давления на боковую стенку или основание углеродной нанотрубки; оценка минимального диаметра, при котором ее энергонасыщенность приведет к испарению.

Большое внимание также уделяется изучению механических свойств углеродных нанотрубок, что вызвано перспективой применения этого материала для создания новых устройств и материалов, в частности сверхпрочных композитов. Рассматриваются как одностенные (однослойные) нанотрубки, у которых одна оболочка, состоящая из атомов углерода, так и многостенные (многослойные) нанотрубки, которые состоят из множества сгруппированных углеродных трубок. При изучении свойств одностенных нанотрубок акцентируется внимание на их размерной зависимости от радиуса, а в случае многостенных — еще и от количества слоев. Рассматриваются особенности конфигураций *armchair*, *zigzag* и *chiral*. При проведении практических занятий применяются методы молекулярной динамики и механики, основанные на природе их строения. Используя данные методы, выполняются расчеты значений характеристик упругости для нанотрубок с различной хиральностью. В качестве таких характеристик рассматриваются модули Юнга и сдвига, коэффициент Пуассона, которые характеризуют упругие свойства объектов при деформации.

При анализе электрофизических свойств пленочных материалов на основе фуллеренов типичным примером предлагаемых задач является анализ типа и механизма проводимости и их взаимосвязи с зонной структурой, расчет энергии активации электропроводимости на основе экспериментальных результатов (см., например, [5]). Расчеты

удельного сопротивления гомогенных и гибридных нанопроволок Ансермета [6], которые формируются на основе Ni, Cu, Co или наногранул Co (типичный пример нанопроволоки гибридного типа — [Co(10 нм)/Cu(10 нм)]₁₅₀/Ni(3000 нм)), позволяют познакомиться не только с морфологией нанопроволок, но и таким фундаментального характера эффектом как вклад поверхностного рассеяния электронов в удельное сопротивление проволоки цилиндрической формы, который можно рассчитать в рамках, например, модели Фукса-Зондгеймера.

Отметим, что тематика семинарских и практических занятий в расширенном виде используется при подготовке студентами комплексной курсовой работы.

Литература

1. Суздалев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
3. Шпилевский, Э.М. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение / Э.М. Шпилевский // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 242–263.
4. Созин, Ю.И. Фуллерены и влияние на них высоких температур и давлений / Ю.И. Созин, М.Я. Кицай // Сверхтвердые материалы. – 1995. – № 5. – С. 54–56.
5. Пугачев, А.Т. Структура и параметр решетки тонких пленок C₆₀ / А.Т. Пугачев [и др.] // ФНТ. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 298–304.
6. Voegeli, B. Electron transport in multilayered Co/Cu nanowires / B. Voegeli [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – Vol. 151. – P. 388–395.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ
ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

В.Л. Драгун, Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь
tanaeva@itmo.by

Высокоэнергетическое воздействие на полимерные материалы различных типов излучений приводит к изменению их химической структуры, что сказывается на механических, электрических и других физических свойствах, в том числе и теплофизических [1, 2]. Можно считать, что интенсивное облучение в течение относительно короткого времени приводит к таким изменениям свойств полимерных материалов, которые обычно наблюдаются при их длительной эксплуатации, т. е. воздействие на материал различных типов облучения представляет собой мощный фактор прогнозирования структурных изменений.

Взаимодействие излучения с органическими материалами сопровождается радиационной деструкцией, радиационной сшивкой, а также газовыделением. От химической структуры полимеров существенно зависит направленность основных радиационно-химических процессов в органических материалах. Первые два процесса протекают одновременно, но с разной интенсивностью. Так, фенолформальдегидные, эпоксидные смолы (ЭС) и полиимиды преимущественно сшиваются при облучении. В частности, при сшивке полиэтилена, каучуков, фенолформальдегидных и эпоксидных смол выделяется

водород, причем экзотермический характер реакций способствует ускорению сшивки.

На стойкость материала к облучению оказывает влияние его дефектность. Твердые тела всегда содержат значительное количество дефектов – микротрещин, микропустот, примесных молекул, границ раздела фаз. Именно здесь локализуется энергия ионизирующего излучения.

В соответствии с характером структурных изменений в полимерных материалах происходит изменение и различных макроскопических свойств [3, 4]. Для всех сшивающихся полимеров в областях малых и умеренных доз облучения наблюдается увеличение прочности, модулей упругости, снижение тангенса угла потерь, уменьшение эластичности. При больших дозах эти изменения столь существенны, что полимеры становятся хрупкими, ломкими и рассыпаются в порошок при незначительных нагрузках. Незащищенная эпоксидная смола плохо переносит солнечный свет (УФ-излучение). Спустя примерно шесть месяцев нахождения под ярким солнечным светом начинается ее распад. Дальнейшее облучение вызывает беление и неизбежное ее разрушение с потерей всех физических свойств. Необходимо решать проблему защиты эпоксидной смолы от разного рода излучений путем модифицирования полимерных материалов, введения в смолу антирадиационных добавок.

В основе большинства физических представлений о механизме фотодеструкции при УФ-облучении полимеров лежат экспериментальные данные по росту числа свободных радикалов [5], наблюдаемые методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР). Кроме того, экспериментальные данные по ползучести в условиях периодического включения УФ-облучения [6] указывают на существенное ускорение процесса только в период его действия, тогда как вне этого интервала скорость ползучести остается постоянной.

Создание полимерных нанокомпозитов, в которых в качестве наполнителя применяются углеродные нанотрубки (УНТ), может способствовать улучшению радиационной стойкости полимерных материалов, подвергающихся в процессе эксплуатации различного рода облучениям. Детальные исследования [7] с использованием УФ-излучения (длина волны 254 нм, интенсивность ~ 2 мВт/см², поток фотонов $2.5 \cdot 10^{15}$ см²·с) показали, что облучение нанотрубки светом на воздухе является причиной резкого снижения ее проводимости, которая медленно восстанавливается после прекращения облучения. Облучение в вакууме (10^{-8} торр) снижает проводимость УНТ на три порядка, причем прекращение облучения не восстанавливает исходную проводимость. Эти результаты объясняют явлением фотодесорбции молекул кислорода с поверхности УНТ, приводящим к изменению всех ее электрических характеристик. Однако полимер, являющийся матрицей нанокомпозита, может демпфировать отрицательное воздействие облучения на нанотрубки. Поскольку углеродные нанокомпозиты все чаще начинают использоваться в аэрокосмической технике, необходимо проводить детальные экспериментальные исследования влияния различного рода облучений на свойства таких материалов.

Влияние ультрафиолетового облучения на теплофизические свойства изучалось на образцах эпоксидных нанокомпозитов с 0,1 и 1,0 мас. % нанонаполнителей, содержащих многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), а также чистой эпоксидной смолы. Вначале были проведены эксперименты по определению коэффициентов теплопроводности в температурном диапазоне от 25 до 50 °С. Затем данные образцы подвергались воздействию УФ-облучения (длина волны 254 нм). Продолжительность воздействия варьировалась от 0,5 до 80,0 ч. После каждого цикла облучения выполняли эксперименты по определению коэффициента теплопроводности. Исследовалась также температурная

зависимость удельной теплоемкости эпоксидного нанокompозита с 0,1 мас. % МУНТ, отвержденного при УФ-облучении в течение 2 ч при комнатной температуре с последующей ступенчатой термообработкой при 60 и 135 °С.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные коэффициента теплопроводности чистой эпоксидной смолы и эпоксидных нанокompозитов с концентрацией углеродного нанонаполнителя 0,1 мас. % и 1,0 мас. % до и после УФ-облучения (УФО). Из экспериментальных данных следует, что УФ-облучение в течение небольших промежутков времени практически не влияет на теплопроводность чистой эпоксидной смолы. Однако в результате уменьшается коэффициент теплопроводности эпоксидных нанокompозитов с углеродными нанотрубками, причем чем дольше воздействие, тем меньше абсолютное значение коэффициента теплопроводности.

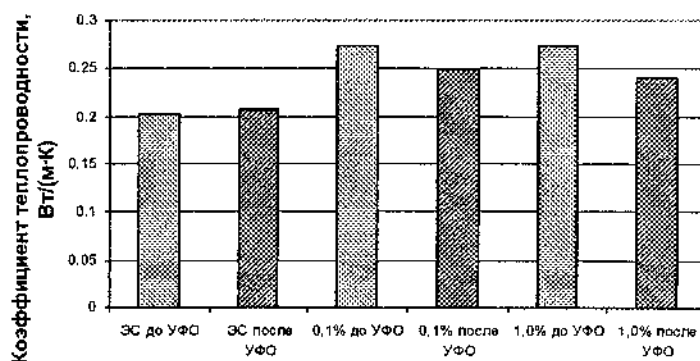


Рис. 1 Теплопроводность эпоксидных нанокompозитов до и после 80 ч УФ-облучения.

Проведены эксперименты по определению коэффициента теплопроводности нанокompозитов, у которых нанонаполнители подвергались ультрафиолетовому облучению еще до смешения со смолой.

Поскольку такое высокоэнергетическое воздействие может разгерметизировать концы углеродных нанотрубок и способствовать более сильному взаимодействию нанотрубок с полимером (низкомолекулярные фракции полимера могут проникать внутрь нанотрубок), что в итоге должно отражаться на свойствах композита, было исследовано воздействие источника УФ-излучения с длиной волны 254 нм на многостенные углеродные нанотрубки. Облучение осуществлялось в течение 20 мин.

На рис. 2 приведены значения коэффициента теплопроводности ненаполненной эпоксидной смолы и нанокомпозита на основе эпоксидной смолы с содержанием УФ-облученных МУНТ в количестве 0.1 мас. % при температурах от -150 до 150 °С, а также нанокомпозита, отвержденного при УФ-облучении в течение 2 ч при комнатной температуре с последующим ступенчатым отверждением при 60 и 130 °С.

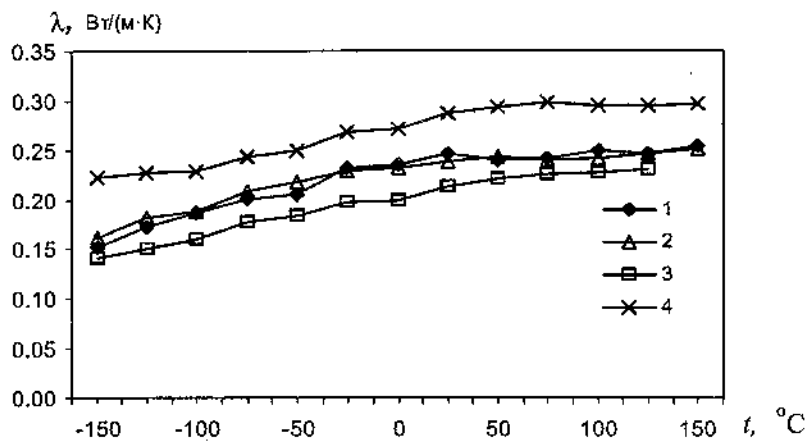


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности нанокомпозитов: 1. ЭС + 0.1 мас. % МУНТ, отвержденный при УФ-облучении; 2. ЭС + 0.1 мас. % МУНТ, обработанных УФ-облучением; 3. ЭС; 4. ЭС + 0.1 мас. % МУНТ (необлученный).

Можно сделать вывод о том, что УФ-облучение существенно снижает теплопроводность нанокompозита как в случае его воздействия на отверждаемый композит, так и в случае, когда УФ-воздействию подвергается только углеродный нанонаполнитель. Результат одинаковый, однако причины такого поведения разные.

При отверждении композита под воздействием облучения причиной снижения теплопроводности материала является, по-видимому, микропористость, образующаяся из-за разрыва цепей макромолекул и деструкции полимера. В случае воздействия УФ-облучения на углеродный нанонаполнитель еще до его смешения с полимером происходит разгерметизация концов нанотрубок, и молекулы отвердителя, имеющие размеры, сопоставимые с диаметром нанотрубок, могут проникать внутрь их. При этом не все молекулы отвердителя взаимодействуют с молекулами смолы. Образующаяся сетчатая структура будет более разрыхленной, менее плотной, что и скажется на теплопроводности.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные удельной теплоемкости эпоксидного нанокompозита, содержащего 0,1 мас. % МУНТ, отвержденного при УФ-облучении при комнатной температуре, затем при повышенных температурах, а также нанокompозита на основе эпоксидной смолы с содержанием УФ-облученных МУНТ в количестве 0,1 мас. % при температурах от -150 до 150 °С.

В области низких температур удельная теплоемкость возрастает по сравнению с необработанным нанокompозитом, что свидетельствует об увеличении площади поверхности УНТ. Низкотемпературные релаксационные переходы смещаются на 5 °С в область более высоких температур, а температура стеклования и температура перехода в высокоэластическое состояние понижаются приблизительно на $10-15$ °С.

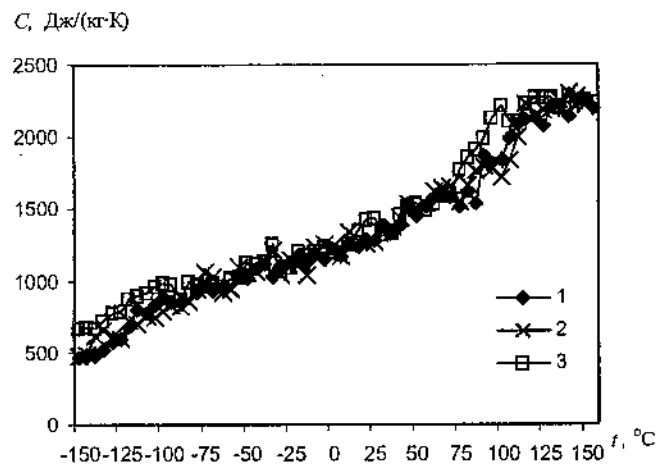


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости эпоксидных нанокомпозитов с концентрацией 0,1 мас.% МУНТ: 1 – УФ-обработка на стадии отверждения; 2 – без УФ-облучения; 3 – УФ-облучение нанонаполнителя.

Причиной может являться то, что аминный отвердитель, так же как и эпоксидная смола фазово разделяются на поверхности раздела нанотрубки-матрица, приводя к локальному соотношению функциональных групп, которые не соответствуют стехиометрическому соотношению смола:отвердитель 10:1, что должно привести к изменению плотности сшивки. УФ-облучение раскрывает концы нанотрубок, что способствует проникновению молекул отвердителя внутрь нанотрубок. Эти молекулы отвердителя не будут взаимодействовать с молекулами смолы, что нарушает стехиометрическое соотношение, и полимер останется недоотвержденным. Таким образом, введение наночастиц, подвергнутых УФ-воздействию, может изменять кинетику отверждения данной системы и затруднять достижение заданной плотности сшивки при стандартном цикле отверждения. Даже при полном отверждении

можно не достичь заданной плотности сшивки, что приведет к понижению температуры стеклования.

Литература

1. Танаева, С.А. Теплофизические свойства электрической изоляции после многократного охлаждения и радиационного облучения при температурах 4,2–400 К / С.А. Танаева, Л.Е. Евсеева // ИФЖ. 1994. Т. 66, № 2. С. 192–196.
2. Евсеева, Л.Е. Изменение плотности электрической изоляции сверхпроводящих магнитных систем при радиационном облучении и термоциклировании / Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева // Тепло- и массоперенос–95. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 1995. – С. 141–146.
3. Бовой, Ф.А. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры / Ф.А. Бовой: пер. с англ. // М.: Иностран. лит., 1959. – 296 с.
4. Бобоев, Т. Изучение влияния ультрафиолетового облучения на долговечность полимеров под нагрузкой в вакууме и на воздухе / Т. Бобоев [и др.] // Механика полимеров. – 1968. – № 4. – С. 661–664.
5. Регель, В.Р. Исследование процессов термо- и механодеструкции полимеров с применением масс-спектрометров / В.Р. Регель, О.Ф. Поздняков, А.В. Амелин // Механика полимеров. – 1975. – № 1. – С. 16–32.
6. Бобоев, Т. Сравнение влияния ультрафиолетового облучения на скорость ползучести полимеров в вакууме и на воздухе / Т. Бобоев, В.Р. Регель, Н.Н. Черный // Механика полимеров. – 1969. – № 3. – С. 559–561.
7. Chen, R.J. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes / R.J. Chen [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.79. – P. 2258.

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ
ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ**

М.Х. Мухаметрахимов

Учреждение Российской академии наук, Институт проблем
сверхпластичности металлов РАН, г.Уфа, Россия,
e-mail: msia@mail.ru

Открытие и последующее изучение явления структурной сверхпластичности (СП) [1–4] создало научную основу для разработки уникальных ресурсосберегающих технологий формообразования с целью получения изделий сложной конфигурации практически из любых кристаллических материалов. Одним из примеров создания такой технологии является деформационная сварка давлением в состоянии СП объемных и листовых заготовок из титановых сплавов с микрокристаллической структурой [5–8].

Классическая СП наблюдается на микрокристаллических материалах. Изучение СП стимулировало интерес и необходимость получения ультрамелкозернистых кристаллических материалов, включая и наноструктурные [9]. Благодаря высокой удельной доле границ зерен наноструктурные материалы обладают фундаментально иными свойствами в сравнении с крупнокристаллическими [10]. При этом у наноструктурных материалов было установлено существенное расширение температурного и деформационно-скоростного диапазона проявления эффекта СП [11–13].

В пионерской работе [11] впервые было показано, что уменьшение на порядок среднего размера зерен в алюминиевом сплаве АМг6 с 4 мкм до 0,3 мкм приводит к резкому понижению температуры проявления СП с 420 °С до 220 °С. СП сплава при пониженной температуре, вызванное уменьшением

размера зерен, авторами [11] было названо «низкотемпературной СП». Проявление «низкотемпературной СП» оказалось характерным и для других кристаллических материалов. В табл. 1 приведены опубликованные в научной литературе экспериментальные данные об изменении нижней температурной границы проявления структурной СП при испытаниях на растяжение двухфазного титанового сплава типа ВТ6 с различным исходным средним размером зерен.

Таблица 1

Нижняя температура СП деформации сплава типа ВТ6 (Ti-6Al-4V) в различных структурных состояниях

Средний размер зерен сплава типа ВТ6 (Ti-Al-4V), мкм	Нижняя температура проявления сверхпластичности, °С	Ссылка на источник
0,2	550	[14]
0,4	600	[13]
1	760	[15]
2,5	850	[16]

Таким образом, замеченная исследователями [11–14] закономерность проявления «низкотемпературной сверхпластичности» при переходе материалов в субмикро- и наноструктурное состояние представляется несомненно универсальной и весьма перспективной для практического использования в технологии машиностроения при изготовлении разнообразных изделий.

Полученные научные результаты при изучении влияния размера зерен на особенности проявления сверхпластической деформации открывают принципиально новые возможности сварки в твердом состоянии труднообрабатываемых и жаропрочных материалов, включая интерметаллиды и керамики. Последние, как известно, отличаются высокой энергией активации диффузии, и для формирования в них

качественного ТФС требуются высокие температуры и значительная длительность процесса по времени [15]. С другой стороны, логично ожидать, что использование наноструктурных материалов может представить уникальную возможность снижения температуры и времени сварки материалов в твердом состоянии.

На острую необходимость, в частности для авиационного машиностроения, снижения температуры сверхпластического формообразования, включая твердофазную сварку, впервые обратили внимание специалисты фирмы «Boeing». Автором [14] впервые прямо было указано, что основным условием обеспечения реальной экономической эффективности от технологий с использованием сверхпластического деформирования является снижение с 900 °С до 760 °С температуры обработки титановых сплавов. В этой связи, согласно известным результатам авторов [17, 18], переход к применению наноструктурированных титановых сплавов позволяет, используя явление «низкотемпературной СП», снизить на 250–300 °С температуру сварки давлением для получения качественного ТФС.

Разработка метода всесторонней изотермическойковки [19] существенно продвинула техническую проблему получения наноструктуры в объемных полуфабрикатах из титановых сплавов, а использование метода изотермической прокатки [20] обеспечило возможность получения полупромышленных листовых полуфабрикатов из титановых сплавов со средним размером зерен и их фрагментов около 0,2 мкм. Особенностью наноструктурных материалов является их низкая термостабильность [10]. В этой связи рациональное использование в технологии, в частности при сварке давлением, наноструктурных полуфабрикатов для решения сложных технологических задач требует еще всестороннего изучения. Тем не менее, на сегодня уже ясно, что повышенные сверхпластические свойства, например проявление

«низкотемпературной сверхпластичности» в наноструктурных материалах, наиболее востребованы для развития перспективных сварочных технологий, проводимых при пониженных температурах и обеспечивающих минимальную деградацию исходной наноструктуры [21, 22].

В работе [18] улучшение твердофазной свариваемости наноструктурного сплава ВТ6 на материаловедческом уровне объясняется влиянием зернограничного проскальзывания на активизацию массопереноса, а на физическом уровне повышенная свариваемость связывается с понижением работы выхода электронов металла. В этой связи эксперименты по физическому моделированию начальной температуры схватывания образцов сплава ВТ6 при термокомпрессионной сварке давлением в вакууме $2,0 \cdot 10^{-3}$ Па выявили четкую связь с размером зерен для наноструктурного и крупнозернистого материала. По результатам фрактографического анализа поверхности разведенных образцов разница температур составила как минимум $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].

На рисунке 1 показано изменение ударной вязкости соединений наноструктурного сплава ВТ6 структурой в зависимости от температуры термокомпрессионной сварки.

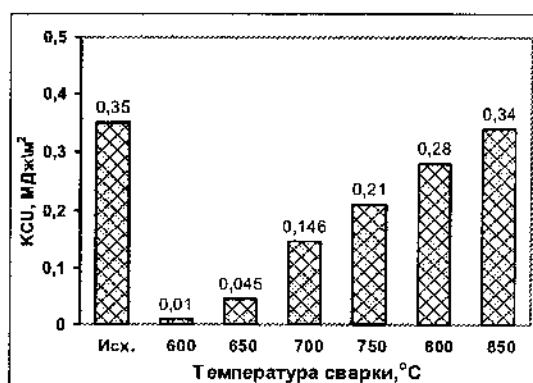


Рис 1. Ударная вязкость после ТКС образцов из наноструктурного сплава ВТ6

Важными представляются результаты сварки листовых образцов наноструктурированного сплава ВТ6 со средним размером зерен 0,2 мкм (состояние 1) и 0,4 мкм (состояние 2) [24]. Для образцов в состоянии 1 уже при 550 °С возможно получение ТФС без пор (рис. 2, а), однако соединяемые поверхности разделены тонким слоем оксидной пленки толщиной около 20 нм. Наличие оксидной пленки негативно сказывается на механических свойствах ТФС. Результаты механических испытаний ТФС листовых образцов на срез при комнатной температуре представлены в табл. 2.

Таблица 2

Прочность ТФС листовых заготовок сплава ВТ6 в различных структурных состояниях

Исходное состояние сплава ВТ6, температура сварки давлением, °С	Прочность ТФС на сдвиг τ , МПа
Состояние 2, 750	594,9
Состояние 2, 700	593,7
Состояние 2, 650	215,0
Состояние 1, 650	599,1
Состояние 1, 600	596,5
Состояние 1, 550	221,0

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают возможность достижения качественного ТФС с использованием эффекта низкотемпературной СП при 700 °С в случае использования сплава ВТ6 в состоянии 2 со средним размером зерен 0,4 мкм. Уменьшение среднего размера зерен до 0,2 мкм, соответствующее состоянию 1, позволило снизить на 100 °С нижнюю границу температуры сварки и получить качественное соединение уже при температуре 600 °С (рис. 2,б, табл. 2).

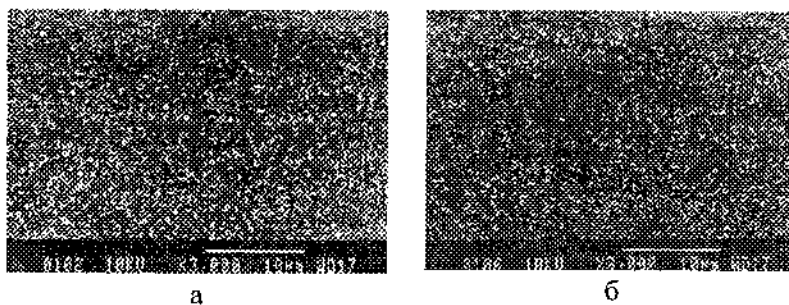


Рис. 2. Зона ТФС после сварки листовых заготовок сплава ВТ6 со средним размером зерен 0,2 мкм при температуре: а) 550 °С; б) 600 °С

Качество ТФС определяется степенью деформации при сварке образцов. Этот факт подтверждается результатами механических испытаний на растяжение объемных образцов, предварительно соединенных при температурах 600, 650 и 700°С (табл. 3–5), соответствующих температурному интервалу проявления низкотемпературной СП в наноструктурном сплаве ВТ6 [24].

Таблица 3

Механические свойства образцов сплава ВТ6, соединенных при 600 °С

Деформация (ε), %	Механические свойства		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
15	–	–	–
25	1156	1047	1,6
35	1149	1082	13,1

Таблица 4

Механические свойства образцов сплава ВТ6, соединенных при 650°С

Деформация (ε), %	Механические свойства		
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
10	–	–	–
20	1124	1061	2,7
25	1068	1025	13,3

Таблица 5

Механические свойства образцов сплава ВТ6, соединенных при 700 °С

Деформация (ε), %	Механические свойства			
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
5	1054	1047	16,4	57,0
10	1052	1046	17,0	61,2
20	1020	1013	17,3	66,9

Судя по результатам механических испытаний, существует определенная деформация, необходимая для достижения в соединенных образцах уровня свойств, соответствующих основному материалу, которая имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры в исследованном интервале проявления низкотемпературной сверхпластичности.

Широко известно [24], что диффузионные процессы в титановых сплавах заметно активизируются, начиная с температуры 700 °С. Об этом свидетельствуют и экспериментальные данные по изменению размера зерен при вакуумном отжиге наноструктурного сплава ВТ6 [24]. В работе [25] был проведен интересный эксперимент. Сваркой давлением были изготовлены из наноструктурного сплава ВТ6 образцы с различной пористостью в зоне ТФС и выполнена оценка их механических свойств.

С увеличением степени деформации при соединении образцов пористость заметно уменьшалась. Механические свойства образцов при комнатной температуре, соединенных деформацией $\varepsilon=35\%$ при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствуют свойствам основного материала, и поры в зоне ТФС отсутствовали. В образцах соединенных при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ поры отсутствуют после деформации $\varepsilon = 25\%$. Время СП деформации при этом составило $0,5\text{ ч}$.

Достижение необходимой величины СП деформации в зоне соединения обычного микрокристаллического сплава ВТ6 можно достичь за счет использования нанокристаллической прокладки, так как при температуре сварки напряжение течения нанокристаллического материала будет существенно ниже, чем для микрокристаллического или крупнокристаллического состояния при использовании температурно-скоростных режимов сверхпластической деформации. При этом возможна сварка давлением обычного сплава ВТ6 при температуре проявления низкотемпературной СП с достижением высокого качества соединения.

Представленные результаты исследований могут служить научной основой для разработки метода изготовления при пониженной температуре широкохордной полый лопатки для современного авиационного двигателя [26]. На рис. 3 приведена фотография уменьшенной модели образца полый лопатки, изготовленной при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ из наноструктурного сплава ВТ6.



Рис. 3. Уменьшенная модель полый лопатки, изготовленная совмещением сверхпластической формовки и сварки давлением при 750 °С из наноструктурного сплава ВТ6 в условиях низкотемпературной СП.

Представленные результаты исследований могут служить научной основой для разработки метода изготовления при пониженной температуре широкохордной полый лопатки для современного авиационного двигателя.

Заключение

Использование наноструктурированных объемных материалов создает перспективу для широкого применения в машиностроении, в первую очередь авиационного, ресурсосберегающих технологий сварки давлением с использованием эффекта низкотемпературной сверхпластичности.

Литература

1. Бочвар, А.А., Свидерская, З.А. // Изв. АН СССР. ОТН. – 1945. – №9. – С. 821 – 824.
2. Кайбышев, О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов / О.А. Кайбышев. – М.: Металлургия, 1975. – 280 с.
3. Грабский, М.В. Структурная сверхпластичность металлов: пер. с польск. / М.В. Грабский. – М.: Металлургия, 1975. – 253 с.

4. Новиков, И.И. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. / И.И. Новиков, В.К. Портной. – М.: Metallurgy, 1981. – 168 с.
5. Шоршоров, М.Х. [и др.] // Сварочное производство. – 1975. – №11. – С. 20 – 21.
6. Method for Superplastic Forming of Metals with Concurrent Diffusion Bonding: pat. 3920175 U.S. / C.H. Hamilton, L.A. Ascani // U.S., 1975.
7. Каракозов, Э.С. Соединение металлов в твердой фазе / Э.С. Каракозов. – М.: Metallurgy, 1976. – 262 с.
8. Nazarov, A.A. Nanostructured Materials / A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov // Nanoscience, Engineering and Technology Handbook / eds. S. Lyshevski, D. Brenner, J. Iafrate, W. Goddard. – Boca Raton: CRC Press, 2002. – P. 22-1 – 22-41.
9. Носкова, Н.И. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы / Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
10. Валиев, Р.З. / Р.З. Валиев [и др.] // Доклады АН СССР. – 1988. – Т.301, №4. – С. 864 – 866.
11. Valiev, R.Z. / R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev // Mater. Sci. Eng. A. – 1991. – Vol. 137. – P. 35 – 40.
12. Salishchev, G.A. / Salishchev G.A. [et al.] // Mat. Tech. & Adv. Perf. Mater. – 2000. – Vol. 15, no. 2. – P. 133 – 135.
13. Астанин, В.В. // Вестник УГАТУ. – 2002. – Вып. 2. – С. 34.
14. Comley, P.N. // Materials Science Forum / Trans Tech Publications. – 2004. – Vols. 447 – 448. – P. 233 – 238.
15. Мусин, Р.А. Соединение металлов с керамическими материалами / Р.А. Мусин, Г.В. Конюшков. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.
16. Елагина, Л.А., Браиловская, Б.Ф., Капитонов, Б.А. // Цветные металлы. – 1979. – №2. – С. 63 – 66.

17. Лутфуллин, Р.Я. // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов: тр. Междунар. научн. конф. – Уфа, 2000. – С. 67 – 74.
18. Лутфуллин, Р.Я. / Р.Я. Лутфуллин [и др.] // Перспективные материалы. – 2003. – №4. – С. 21 – 25.
19. Способ обработки титановых сплавов: пат. №2134308 Росс. Федерации / О.А. Кайбышев, Г.А. Салищев, Р.М. Галеев, Р.Я. Лутфуллин, О.Р. Валиахметов; 1999.
20. Способ изготовления листового полуфабриката из титанового сплава: пат. № 2320771 Росс. Федерация / В.В. Астафин, О.А. Кайбышев; 2008.
21. Круглов, А.А. / А.А. Круглов [и др.] // Перспективные материалы. – 2005. – №6. – С. 79 – 85.
22. Лутфуллин, Р.Я., Мухаметрахимов, М.Х. // Металловедение и термическая обработка материалов. – 2006. – №2. – С. 11 – 13.
23. Мухаметрахимов, М.Х. Ударная вязкость после термокомпрессионной сварки объемных наноструктурных материалов из титанового сплава Ti-6Al-4V / М.Х. Мухаметрахимов, Р.Я. Лутфуллин // Вестник Тамбовского Университета. – 2010. – Т.15, №3. – С. 866 – 867.
24. Лутфуллин, Р.Я., Мухаметрахимов, М.Х. // Перспективные материалы. – 2009. – № 7. – С. 189 – 193.
25. Цвиккер, У. Титан и его сплавы: пер. с немец. / У.М. Цвиккер. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
26. Валиахметов, О.Р. / О.Р. Валиахметов [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №1-2. – С. 102 – 111.

**КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe С ГИДРОФИЛЬНЫМИ
ОБОЛОЧКАМИ**

М.Г. Спирин, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов
Институт проблем химической физики РАН,
Московская обл., г. Черноголовка, Россия,
e-mail: max2004@icp.ac.ru

Уникальные спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек (КТ) CdSe обусловлены зависимостью ширины их запрещенной зоны от размера частиц. Материалы на их основе находят широкое применение в светоизлучающих диодах, лазерах, солнечных батареях, био- и хемосенсорах и т. д. Одним из наиболее перспективных методов получения КТ с узким распределением частиц по размерам (5–7 %) и эффективной люминесценцией является высокотемпературный коллоидный синтез в присутствии триоктилфосфина (ТОР) и триоктилфосфин оксида (ТОРО) [1]. Однако синтезируемые таким методом частицы обладают гидрофобными свойствами, тогда как для ряда практических применений (например, для медико-биологических) необходимы гидрофильные КТ [2]. Гидрофилизацию частиц можно осуществить несколькими способами [3], один из которых заключается в создании вокруг гидрофобных частиц стабилизированных молекулами ТОР и ТОРО, второй водорастворимой оболочки из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Данная работа посвящена получению и изучению спектрально-люминесцентных свойств гидрофильных КТ CdSe, синтезированных высокотемпературным коллоидным методом.

Используемая в работе методика гидрофилизации КТ основывается на известном из литературы способе получения водорастворимых наночастиц золота [4]. Размеры исходных гидрофобных КТ, первично оцененные по спектрам поглощения

согласно [5] и измеренные электронно-микроскопически, составляли 3,5 и 5 нм. Спектры поглощения растворов КТ регистрировались на оптоволоконном спектрометре Ocean Optics HR-2000, а спектры люминесценции – на спектрофлюориметре Ocean Optics USB2000-FLG при возбуждении светом с длиной волны 518 нм.

Для формирования гидрофильной оболочки применяли молекулы цетилтриметиламмония бромистого (СТАВ), имеющего в своем составе длинный гидрофобный хвост и полярную гидрофильную группу. Гидрофильные КТ получали путем формирования прямых мицелл типа «масло в воде», при этом раствор гидрофобных частиц в органическом растворителе добавляли при перемешивании к водному раствору ПАВ, а после образования мицелл органическую фазу выпаривали. За счет гидрофобного взаимодействия молекулы СТАВ встраиваются гидрофобными частями между углеводородными хвостами молекул ТОР и ТОРО, ориентируя свои полярные группы наружу, образуя гидрофильную оболочку.

В процессе оптимизации методики удалось значительно снизить концентрацию используемого СТАВ (от 20 [4] до 0,5 г/л). Остаток избыточного ПАВ далее удалялся путем быстрого охлаждения раствора до 5 °С и последующего фильтрования через PTFE-мембраны с диаметром пор 0.2 мкм. Отметим, что данная методика не требует использования центрифуги и осаждающих растворителей.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и люминесценции КТ CdSe диаметром 5 нм до гидрофилизации (в хлороформе, 1) и после нее (в воде, 2). Из рисунка следует, что спектры поглощения гидрофобных и гидрофильных КТ практически совпадают, то есть размер частиц не изменяется после образования водорастворимой оболочки. Однако интенсивность люминесценции таких частиц после гидрофилизации возрастает в несколько раз. Квантовые выходы люминесценции, измеренные относительно тионина ацетата

(квантовый выход 2,5 % [6]), составили около 65 % для гидрофильных КТ, и 16 % гидрофобных КТ в хлороформе. Гидрофилизация частиц меньшего размера (3,5 нм), которые сами по себе обладают высокой люминесценцией, не приводит к увеличению ее интенсивности. Отметим также, что полученные водорастворимые КТ чрезвычайно стабильны – они сохраняют свои люминесцентные свойства на протяжении года.

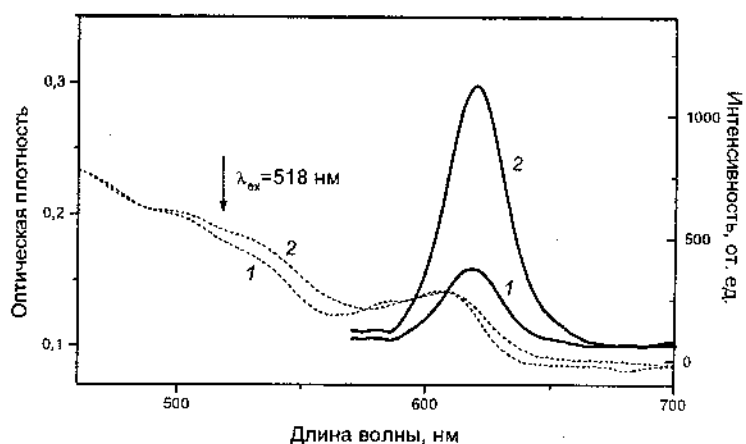


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктирные линии) и люминесценции (сплошные линии) КТ CdSe диаметром 5 нм в хлороформе (1) и воде (2) (концентрация КТ $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ М}$).

Обычно свойства гидрофобных КТ в органических растворах довольно быстро ухудшаются со временем, например, интенсивность их люминесценции в хлороформе в течение 4 суток уменьшается по крайней мере в два раза. Резкое падение люминесценции отмечалось также в процессе отмывки КТ от избытка TOP, ТОРО и других реагентов, используемых для синтеза частиц. Замена хлороформа на другой органический растворитель (толуол или н-гексан) также приводила к уменьшению интенсивности люминесценции во времени.

Люминесцентные свойства КТ халькогенидов кадмия сильно зависят от свойств поверхности и ее окружения [7].

Метод гидрофиллизации КТ, заключающийся в создании вокруг частиц вторичной гидрофильной оболочки, не затрагивает первичную оболочку и позволяет сохранять поверхность частиц неизменной. В результате этого становится возможным получать водорастворимые частицы без ухудшения их спектрально-люминесцентных характеристик. Природа увеличения интенсивности люминесценции в результате гидрофиллизации КТ размером 5 нм до конца непонятна. Известно, что высокая температура синтеза КТ (270 – 300 °С) способствует образованию частиц с бездефектной структурой [8], для которых характерна, главным образом, зон-зонная люминесценция. При этом поглощенные фотоны приводят к созданию электрон-дырочных пар с последующей их рекомбинацией [9]. Однако если в структуре имеются дефекты различной природы, то электрон или дырка могут быть захвачены, а затем безызлучательно релаксировать с них. Можно предположить, что в нашем случае некоторое количество дефектов все же присутствует на поверхности КТ, а их количество увеличивается по мере роста частиц. Молекулы СТАВ, проникая в гидрофобную оболочку, могут блокировать часть дефектов, что в конечном итоге и приводит к разгоранию люминесценции. КТ размером 3,5 нм имеют на своей поверхности меньше дефектов, поэтому молекулы СТАВ не оказывают заметного влияния на их люминесценцию.

Таким образом, в работе разработана методика гидрофиллизации КТ CdSe, полученных высокотемпературным коллоидным синтезом, и показано, что люминесцентные свойства таких частиц не только не ухудшаются после перевода их в воду, но в отдельных случаях заметно улучшаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №22 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» и РФФИ, проект № 10-03-00679.

Литература

1. Murray, C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites / C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, no. 19. – P. 8706–8715.
2. Dubertret, B. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipids micelles / B. Dubertret [et al.] // *Science*. – 2002. – Vol. 298. – P. 1759–1762.
3. Бричкин, С.Б. Гидрофильные полупроводниковые квантовые точки / С.Б. Бричкин, Е.В. Черных // *Химия высоких энергий*. – 2011. – Т. 45, №1. – С. 3–15.
4. Fan, H. Self-assembly of ordered, robust, three-dimensional gold nanocrystal/silica arrays / H. Fan [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 304. – P. 567–571.
5. Yu, W.W. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals / W.W. Yu [et al.] // *Chem. Mater.* – 2003. – Vol. 15, no. 14. – P. 2854–2860.
6. Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. / Шмидт В. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
7. Zhang, J.Z. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: effect of size and surface. / J.Z. Zhang // *Acc. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 30, no. 10. – P. 423 – 429.
8. Николенко, Д.Ю. Неизотермический высокотемпературный коллоидный синтез наночастиц CdSe / Д.Ю. Николенко, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 9–10. – С. 42 – 45.
9. Chestnoy, N. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state / N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, no. 15. – P. 3393 – 3399.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА $\{Cu^{II}(Etdtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$**

**Д.В. Лопатин, Е.С. Чиркин, Е.А. Заплатина,
К.А. Литвинов, В.В. Рузов**

Тамбовский государственный университет, Центр
компьютерной безопасности, г. Тамбов, Россия,
e-mail: lopatin@tsu.tmb.ru

Введение

Диалкилдитиокарбаматы металлов $M^{II}(R_2dte)_2$, образующие обширный класс металлоорганических соединений, обладают рядом особенностей, важных для дизайна донорно-акцепторных комплексов фуллеренов [1, 2]. Большинство дитиокарбаматов двухвалентных металлов имеют биядерную структуру и стерически хорошо соответствуют сферической форме молекул фуллеренов.

Использование различных металлов ($M = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Mn, Ni, Pt, Pd$) и алкильных заместителей различной длины ($R = Me, Et, Pr^n, Bu^n, CH_2Ph$) позволяет модифицировать структуру дитиокарбаматов и влиять на их донорные свойства. Некоторые дитиокарбаматы интенсивно поглощают свет в видимой области частот ($M = Cu^{II}$ и Ni^{II}), данные комплексы могут быть перспективными материалами для органических электронно-оптических устройств, в частности, солнечных батарей.

В работе [3] описан молекулярный комплекс $\{Cu^{II}(Etdtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$, приведены данные о структуре и электронно-оптических свойствах комплекса, однако отнесение полученных спектров поглощения и фотопроводимости к оптическим переходам не считается однозначным. Цель работы – получение с использованием расчетов *ab initio* дополнительной

информации об электронной структуре комплекса $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Etdtc})_2\}_2\text{C}_{60}$.

Методика Расчеты оптимизации геометрических параметров и электронной структуры сделаны в рамках метода теории функционала плотности (DFT). Расчеты возбужденного состояния – в рамках метода, зависящего от времени функционала плотности TD-DFT. При расчетах использовался гибридный функционал B3LYP [4, 5], который включает обменный и корреляционный функционалы с градиентными поправками наряду с точным обменным взаимодействием. Атомные орбитали описывались $6-311G^{++}$ базисным набором с добавлением поляризующих атомных d, f H-орбиталей. Для расчетов использовали программный пакет Gaussian 03 [6].

Результаты и обсуждение. После процедуры оптимизации геометрических параметров молекулярного комплекса были проведены квантово-механические расчеты одноэлектронного спектра, а также спектра возбужденных электронных состояний. На рис. 1 приведена полная плотность электронных состояний (DOS). Комплекс имеет энергетический спектр, типичный для молекулярных полупроводников, и зазор (ΔE) между HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) и LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) орбиталями, равный 2,26 эВ. Для молекулы донора $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Etdtc})_2$ рассчитанное значение минимальной энергетической щели $\Delta E = 3,89$ эВ, что значительно (1,63 эВ) превосходит тот же параметр молекулярного комплекса.

Для объяснения особенностей спектров поглощения и фотопроводимости в видимой области выполнен расчет спектра возбужденных электронных состояний комплекса $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Etdtc})_2\}_2\text{C}_{60}$ в рамках TD-DFT метода. Расчет позволил провести соотнесение экспериментальных оптических полос (2,12; 2,62; 3,9 эВ по данным работы [3]), с оптическим

переходами в комплексе (табл. 1, показаны только состояния с силой осциллятора f больше 0,02). Сравнение расчетного спектра (точечная кривая) со спектром фотопроводимости (сплошная линия), приведено на рисунке 2.

Расчетный спектр хорошо совпадает с данными оптической спектроскопии. Так, для оптической полосы при 2,62 эВ расчет совпал с экспериментом с точностью 0,5 %, а для полосы при 3,09 эВ с точностью 3 %.

Таблица 1

Энергия электронных возбуждений

№	Оптический переход	f	Энергия, эВ	
			Расчет	Эксп. [3]
1	HOMO → LUMO+1 (19 %)	4,30	2,621	2,62
2		0,02	2,641	
3	HOMOL → UMO+2 (52 %) HOMO → LUMO+3 (- 44 %) HOMO → LUMO+1 (- 2 %)	0,06	3,017	3,09
4	HOMOL → UMO+1 (93%)	0,77	3,030	
5	HOMO-2 → LUMO (33 %) HOMO-1 → LUMO (23 %) HOMO-n → LUMO (- 3 %), HOMO-2 → LUMO+1 (- 2 %) HOMO-1 → LUMO+1 (- 8 %)	0,04	3,035	
7	HOMO → LUMO+2 (41 %) HOMO → LUMO+3 (52 %)	0,84	3,043	
8	HOMO-2 → LUMO (53 %) HOMO-1 → LUMO+1 (11 %) HOMO-n → LUMO (5 %)	0,02	3,146	
9	HOMO-5 → LUMO (- 32%) HOMO-4 → LUMO+1 (18%) HOMO-2 → LUMO+1 (- 4 %) HOMO-3 → LUMO (-18 %)	0,19	3,177	

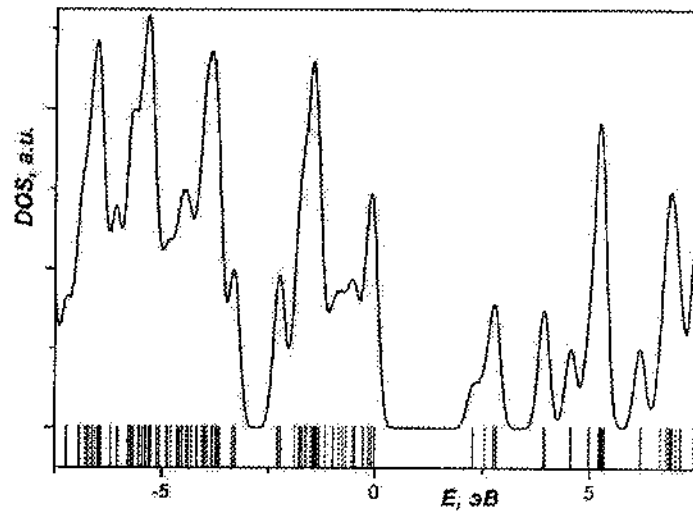


Рис. 1. Полная плотность электронных состояний комплекса. Нулевое значение энергии совмещено с верхним заполненным уровнем.

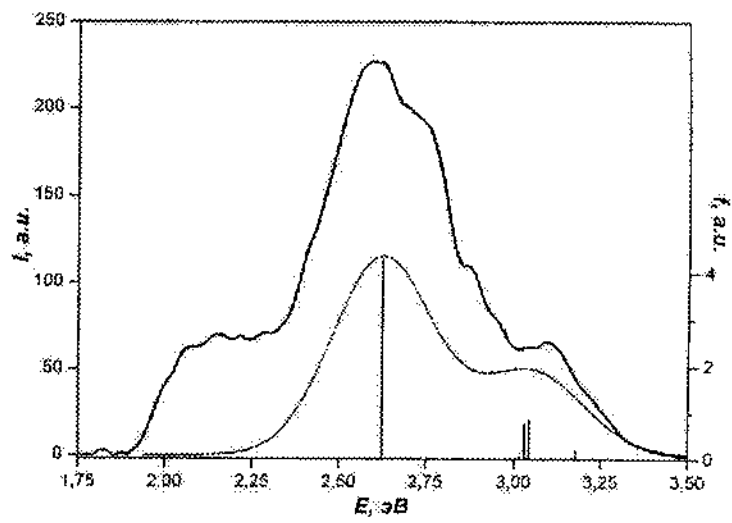


Рис. 2. Спектры фотопроводимости (сплошная линия) и возбужденных электронных состояний (точечная линия) комплекса.

Возбужденных состояний в области 2,12 эВ расчет не показал. Данная полоса может быть связана с дефектами или поверхностными состояниями, которые формируют локальные уровни в запрещенной зоне и являются центрами захвата свободных носителей заряда в фуллеритах [7–9], что и проявляется в спектре фотопроводимости.

Для проверки последнего предположения были смоделированы несколько наиболее вероятных типов структурных несовершенств как в доноре, так и в фуллерене: I – дефекты, связанные с алкильными заместителями донора; II – дефекты, вызванные отсутствием одного или нескольких атомов меди, серы и азота в доноре; III – дефекты молекулы фуллерена. По результатам расчетов дефекты в молекуле донора (тип I) вызывают некоторое изменение интенсивность оптических переходов по сравнению с исходным спектром, но не меняют качественный вид спектра. Учет дефектов типа II кардинально меняет вид спектра возбужденных состояний комплекса по сравнению с модельными и оптическими данными, и, по всей видимости, дефекты типа II не наблюдаются в реальных условиях. По результатам моделирования комплексов с дефектами молекулы фуллерена видно, что в спектре возбужденных электронных состояний формируется новая полоса при 2 – 2,4 эВ. Интенсивность данной полосы достигает 25 % от значения оптического перехода при 2,261 эВ в бездефектном комплексе. По нашему мнению, именно дефекты этой природы в основном присутствуют в образцах.

Заключение В результате проведенных исследований впервые теоретически получены данные об электронной структуре молекулярного комплекса фуллерена C_{60} с дитиокарбаматом двухвалентной меди. Выполненный в рамках TD – DFT метода расчет спектра возбужденных электронных состояний позволил определить основные оптические переходы в комплексе. Расчетный спектр хорошо совпадает с данными

оптической спектроскопии. Проведен расчет возможных дефектных состояний молекулярного комплекса. Показано, что наиболее вероятным дефектом структуры реальных кристаллов являются несовершенства молекулы фуллерена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00763а).

Литература

1. Konarev, D. V. / D. V. Konarev [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – Vol. 8, № 4. – P. 1161–1172.
2. Конарев, Д.В. / Д.В. Конарев [и др.] // *Изв. Акад. наук. Сер. химическая*. – 2007. – № 11. – С. 2072–2087.
3. Konarev, D.V. / D.V. Konarev // *Dalton. Trans.* – 2005. – Iss. 10. – P. 1821–1825.
4. Becke, A.D. // *J. Chem. Phys.* –1993. –Vol. 98. – P. 5648–5652.
5. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B*, 1988, Т. 37. P. 785-789.
6. Frisch, M.J. *Gaussian 03, Revision E.01* / M.J. Frisch [et al.] // Gaussian, Inc. – Wallingford CT, 2004.
7. Головин, Ю.И. / Ю.И. Головин [и др.] // *ФТТ*. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1723–1726.
8. Самодуров, А.А. Спектры локальных уровней в фуллерите C_{60} и новых комплексах на его основе: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. / А.А. Самодуров. – Тамбов, 2006. – 18 с.
9. Головин, Ю.И. / Ю.И. Головин [и др.] // *Вест. Тамбов.ун. Сер. Естественные и технические науки*. – 2007. – Т.12, вып. 1. – С. 81–82.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛУГЛЕРОДПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРОИЗВОДСТВО

Кодолов В.И.^{1,2,3}, Тринеева В.В.^{1,3,4}, Хохряков Н.В.^{1,5}

¹Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН

²ФГОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет»

³ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ»

⁴УАН «Институт прикладной механики УрО РАН»
⁵ФГОУ ВПО «Ижевская государственная сельскохозяйственная академия»

Введение

Среди большого разнообразия методов получения металлических кластеров, углеродных металлосодержащих наноструктур к наиболее перспективным способам относят [1, 2] синтез в нанореакторах. Основное преимущество указанного синтетического направления перед другими заключается в возможности прогнозирования получаемого результата в зависимости от выбора матрицы и нанореактора, а также основного металла. Однако разработанность этого направления еще недостаточна. Для его развития нужны теоретические и экспериментальные исследования. В данной работе представлены возможные для развития научного направления пути в области создания и исследования нанореакторов в полимерных матрицах и синтеза в них наноструктур соответствующей активности. Наноккомпозиты, полученные в нанореакторах, могут найти применение как модификаторы разнообразных композиций и материалов. Вместе с тем механизм влияния сверхмалых количеств металлуглеродных наноккомпозитов на структуру и свойства модифицируемых материалов до конца не выяснен. Поэтому в данной работе приведены соответствующие объяснения и предположения, в какой-то степени подтвержденные результатами авторов на примере неорганических и органических систем.

Теоретическое обоснование синтеза наноструктур и их влияния на композиции

Ранее [3, 4] рассмотрены модели нанореакторов, в которых может осуществляться получение углеродных металлосодержащих наноструктур. Синтез происходит за счет окислительно-восстановительной реакции между металлосодержащими веществами и стенками нанореактора, которые представляют собой макромолекулы полимерной матрицы с функциональными группами, участвующими во взаимодействии с металлосодержащим соединением или ионом металла. Если нанореакторы представляют собой нанопоры или полости в полимерных гелях, которые образуются при удалении растворителя из гелей и превращении их в ксерогели или при образовании крейзов при механохимической обработке полимеров и неорганической фазы в присутствии активной среды, то суть процессов в нанореакторах заключается в следующем:

Сначала формируется нанореактор в полимерной матрице, который по геометрическим и энергетическим параметрам соответствует переходному состоянию участвующих в реакции реагентов, затем нанореактор заполняется реакционной массой, включающей реагенты и растворитель. Последний удаляется и в нанореакторе остаются определенным образом ориентированные реагенты, которые при наличии достаточного энергетического импульса, например, энергии, выделяющейся при образовании координационных связей между фрагментами реагентов и функциональными группами, находящимися в стенках нанореакторов, взаимодействуют с образованием необходимых продуктов. Одновременно с образованием нанопродукта происходит разрушение возникших первоначально координационных связей.

Движущей силой процессов самоорганизации (образования наноструктур определенных форм) является разность потенциалов между взаимодействующими частицами и стенками объекта, который стимулирует эти взаимодействия. Скачок потенциала на границе «стенка нанореактора – реагирующие частицы» определяется зарядом поверхности стенки и размером реагирующего слоя. Если считать основным процессом, предваряющим образование наноструктур, окисли-

тельно-восстановительный процесс, то работа по переносу заряда соответствует энергии процесса формирования наночастиц в реагирующем слое. Тогда уравнение сохранения энергии для нанореактора при образовании моля наночастиц будет выглядеть следующим образом:

$$nF\Delta\phi = RT\ln N_p/N_r, \quad (1)$$

где n – число, отражающее заряд химических частиц, которые двигаются внутрь «нанореактора»; F – число Фарадея; $\Delta\phi$ – разность потенциалов между стенками нанореактора и потоком химических частиц; R – газовая постоянная; T – температура процесса; N_p – мольная доля получаемых наночастиц; N_r – мольная доля исходных реагентов, из которых получают наночастицы.

Пользуясь вышеприведенным уравнением, можно определить значения констант равновесия при достижении определенного выхода наночастиц, размеры наночастиц и при соответствующей модификации уравнения формы образующихся наночастиц. Размеры внутренней полости или реакционной зоны нанореактора и ее геометрия существенно влияют на размеры и форму наноструктур.

Последовательность протекающих процессов обусловлена составом и параметрами (энергетическими и геометрическими) нанореакторов. Для осуществления таких процессов целесообразно предварительно сделать выбор полимерной матрицы, в которой в виде нанопор или крейзов будут соответствующие процессу нанореакторы. Такой выбор может быть осуществлен с помощью компьютерной химии. В последующем вычислительный эксперимент проводится непосредственно с реагентами, помещенными в нанореактор с соответствующими геометрическими и энергетическими параметрами. Примеры таких расчетов в гелях поливинилового спирта были приведены в работе [5]. Экспериментальное подтверждение правильности выбора полимерных матриц и нанореакторов для получения углеродметаллсодержащих наноструктур есть в работах [6, 7]. Для таких процессов широко используются уравнения Авраами, которые отражают обычно долю возникающей новой фазы. Доля наноструктур (W) в ходе окислительно-восстановительного процесса может быть зависима от потенциала взаимодействия

стенок нанореактора с реагентами, а также числа участвующих в процессе электронов. При этом ионы металла в нанореакторе восстанавливаются, а его внутренние стенки частично окисляются (превращения углеводородных фрагментов в углеродные). Тогда изохорно-изотермный потенциал (ΔF) пропорционален произведению $zF\Delta\phi$ и уравнения Авраами будет выглядеть как –

$$W = 1 - k_1 \exp[-\tau^n \exp(zF\Delta\phi/RT)], \quad (2)$$

где k_1 – коэффициент пропорциональности, учитывающий температурный фактор, n – показатель направленности процесса в сторону образования определенных форм наноструктур; z – число электронов, участвующих в процессе; $\Delta\phi$ – разность потенциалов на границе «стенка нанореактора – реакционная смесь»; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная. При значении n , равном 1, получаются одномерные наноструктуры (линейные наносистемы, нановолокна). Если n равно 2 или меняется от 1 до 2, то образуются плоские наноструктуры (нанопленки, круги, лепестки, широкие наноленты). Если n меняется от 2 до 3 и более, то имеют место пространственные наноструктуры, поскольку n означает еще число степеней свободы. Выбор соответствующей формы записи уравнений зависит от формы и размеров нанореактора (наноструктуры) и определяет рост наноструктуры в нанореакторе.

В случае взаимодействия наноструктуры с молекулами среды самоорганизация среды происходит эффективно при близости или совпадении колебаний отдельных фрагментов наноструктуры и химических связей молекул среды. Эта гипотеза влияния наноструктур на самоорганизацию сред была высказана в статье [8]. При этом возможно использование квантово-химического вычислительного эксперимента с применением известных программных продуктов. В качестве примера приведем квантово-химическое моделирование влияния гидрокси-фуллерена, фторфуллерена и аминофуллерена на водородные связи в воде. Моделирование проводилось с применением PM3 в программном комплексе NuregChem. Модель приведена на рис. 1.

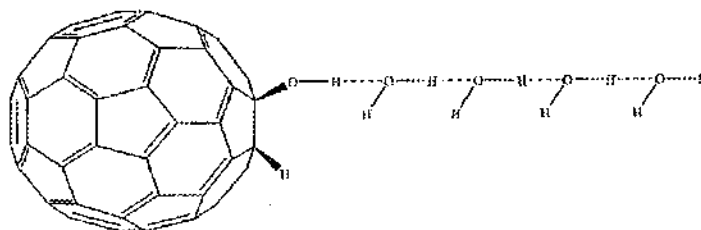


Рис. 1. Модельная система «гидроксифуллерен – кластер молекул воды»

Энергии водородных связей оценивались по формуле:

$$E_{\text{bond}} = E - \sum E_i, \quad (3)$$

где E – энергия оптимизированной по геометрии системы, E_i – энергия неоптимизированных фрагментов, между которыми вычислялась энергия связи. Результаты расчетов приведены в табл.1.

Таблица 1

Энергии водородных связей (кДж/моль) в кластерах «вода-замещенные фуллерены»

Кластер	1-я связь	2-я связь	3-я связь	4-я связь
SH_2O	20,155	25,110	24,761	19,910
$\text{C}_{60}\text{NOH}-4\text{H}_2\text{O}$	165,580	40,837	165,720	42,241
$\text{C}_{60}\text{HF}-4\text{H}_2\text{O}$	14,393	12,950	16,207	- 34,538
$\text{C}_{60}\text{HNNH}_2-4\text{H}_2\text{O}$	17,522	6,4267	- 27,963	19,358

Из приведенных данных видно, что введение гидроксифуллерена вместо молекулы воды существенно, в 2 – 8 раз увеличивает энергии водородных связей. В сравнении с гидроксифуллереном фторфуллерен и аминофуллерен при введении в воду уменьшают энергию водородной связи, что может свидетельствовать о резонансном эффекте гидроксильной группы фуллерена на колебания водородной связи в кластерах воды.

Процессы самоорганизации в средах и в композициях можно уподобить процессам зарождения и роста кристаллических фаз. При этом рост может быть одно-, двух- и трехмерным. Для таких процессов широко используются уравнения Аврами, которые отражают обычно долю возникающей новой фазы.

В рассматриваемом случае степень влияния наноструктуры на активные среды и композиции определяется количеством наноструктур, их активностью в данной композиции и продолжительностью взаимодействия. Рост температуры при образовании новых фаз в самоорганизующейся среде препятствует развитию процесса. Для определения степени влияния наноструктур на процессы самоорганизации композиций предлагается следующая формула –

$$W = n/N \exp(a n \tau^\beta / T), \quad (4)$$

где W – степень влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды, n – число наночастиц в среде, N – число «ветвлений», обусловленных «перекрестными» влияниями на среду, a – активность наночастицы, τ – продолжительность процесса модификации среды, T – температура структурирования, степень β – показатель направленности процесса в сторону образования определенных форм микроструктур, образующихся в композициях. Для описания данного процесса целесообразно ввести такие критические параметры, как критическое содержание наночастиц, критическое время и критическая температура. Экспериментальная проверка выдвинутых положений проведена на композициях для получения пенобетонов, материалов на основе эпоксидных смол холодного отверждения или поливинилхлорида. Согласно проведенным расчетам содержание наночастиц для пенобетонов может быть 0,001–0,003 % (медьсодержащие нанопленки) или 0,003–0,007 % (никельсодержащие нанопленки), а для эпоксидных смол – 0,001–0,005 % (медьсодержащие нанопленки).

Эксперимент и обсуждение результатов

На основании полученных результатов вычислительных экспериментов выбраны в качестве полимерных матриц: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилхлорид (ПВХ), поливинил-

ацетат (ПВА), смесь ПВС с полиэтиленполиамином (ПЭПА), производные поливанадиевой кислоты и соединения таких d металлов, как железо, кобальт, никель и медь. При этом после смещения и в ряде случаев механохимической обработки получались гели, насыщенные соответствующими металлами. При поэтапном контроле процессов в нанореакторах использовался набор методов: спектрофотометрия; оптическая просвечивающая микроскопия; ИК спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); атомная силовая микроскопия (АСМ); ДТА-ТГ исследование.

При этом устанавливается направление процесса образования наноструктур, форма и размер нанореакторов, а также будущих наноструктур, температурный режим термохимической обработки ксерогелей.

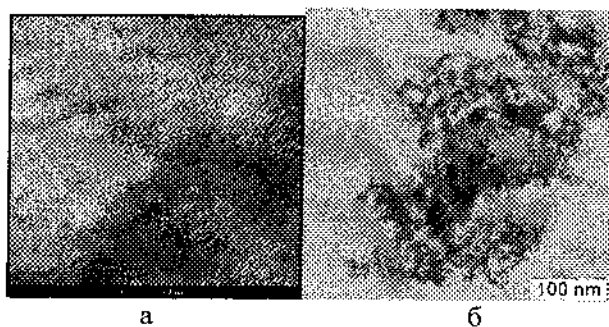
Таблица 2

Размеры нанореакторов, найденные с помощью атомной силовой микроскопии

Состав	Размеры образований АСМ				
	Длина	Ширина	Высота	Площадь	Плотность
ПВС:ПЭПА: CoCl ₂ = 2:1:1	400 – 800	150 – 400	30 – 40	60 – 350	5,5
ПВС:ПЭПА: NiCl ₂ = 2:1:1	80 – 100	80 – 100	25 – 35	6 – 12	120
ПВС:ПЭПА: CuCl ₂ = 2:1:1	80 – 100	80 – 100	20 – 30	6 – 20	20
ПВС:ПЭПА: CoCl ₂ = 2:2:1	600 – 900	300 – 600	100 – 120	180 – 500	3,0
ПВС:ПЭПА: NiCl ₂ = 2:2:1	40 – 80	40 – 60	10 – 30	2 – 4	350

Температурные интервалы для получения различных по форме наноструктур установлены по ДТА-ТГ данным: а) получение нанополенок в температурном интервале не выше 200 °С;

б) получение шаровидных или цилиндрических наноструктур в температурном интервале не выше 400 °С. Температурные интервалы, установленные с помощью ДТА-ТГ исследований, отличаются для разных смесей (соединение металла – полимер). При температуре 200 °С обычно формируются слоистые нанопленки толщиной не более 5 нм с металлосодержащими нанокристаллами между слоями. Полученные наноструктуры можно отнести к металлуглеродным или, в случае синтеза в нанореакторах ПВС-ПЭПА, металлуглеродполимерным нанокомпозитам. Металл/углеродный нанокомпозит представляет собой наночастицы металла, стабилизированные в углеродных нанопленочных структурах. В этих образцах углеродная фаза может быть в виде пленочных структур или волокон. Частицы металла ассоциированы с углеродной фазой. Наночастицы металла в композите размером от 7 до 25 нм (размер определяется природой металла) в основном имеют сферическую форму. При этом для наночастиц никеля характерно образование цилиндрических структур, а для наночастиц меди характерна правильная форма, например додекаэдр. На рис. 2 приведены микрофотографии Cu/C, Ni/C, Co/C и Fe/C нанокомпозитов.



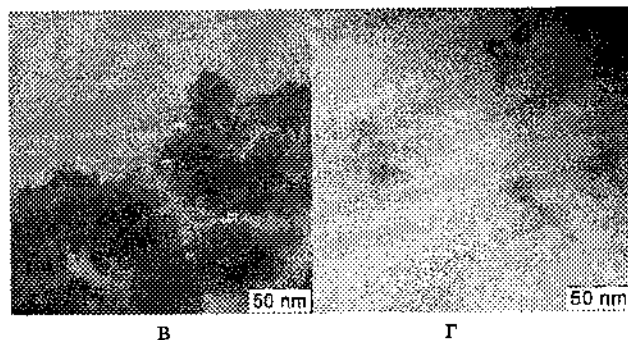


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, Cu/C (а), Ni/C (б), Co/C (в) и Fe/C (г) нанокompозитов

Для равномерного распределения наноструктур в массе композиции получены тонкодисперсные суспензии углеродных металлсодержащих наноструктур. Для получения пенобетонов разработана водная тонкодисперсная суспензия, для получения материалов на основе эпоксидных смол холодного отверждения создана тонкодисперсная суспензия медьсодержащих наноструктур в полиэтиленполиамине, для получения искусственных кож на основе поливинилхлорида разработана тонкодисперсная суспензия наноструктур в ацетоне (или дихлорэтаноле). Для повышения устойчивости тонкодисперсных суспензий в них добавляли поверхностно-активные или подобные им вещества. Например, для водной суспензии, используемой для модификации бетонных композиций, применяли лигносульфонат натрия. Эффективность использования сверхмалых количеств углерод-металлсодержащих наноструктур для модификации пенобетонов иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3.

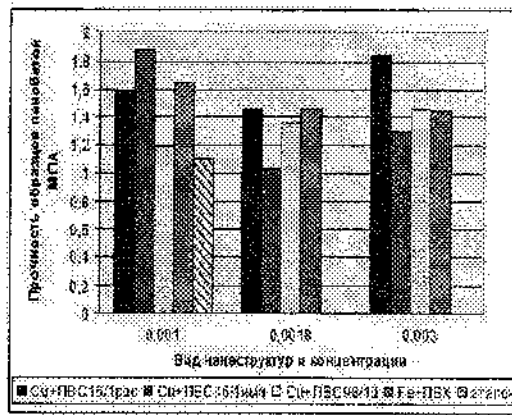


Рис. 3. Изменение прочности образцов пенобетонов в зависимости от вида нанокompозитов и их количества в цементной композиции, рассчитанного на массу цемента

При модификации эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной полиэтиленполиамином с введенными в него медьсодержащими наноструктурами, в материале содержится 0,005 % наноструктур. При этом модифицированный материал начинает разрушаться с повышением температуры более 200 °С, в то время, как отвержденная ЭД-20 теряет массу, начиная с 125 °С. Вместе с тем модифицированный материал выдерживает 28 кВ и имеет высокие адгезионные характеристики.

Модификация медь/углеродными и никель/углеродными наноструктурами клея горячей вулканизации для увеличения уровня адгезионных характеристик осуществлена с использованием тонкодисперсных суспензий, изготовленных на основе толуола. В результате испытаний образцов четырех различных схем получено увеличение прочности при отрыве $\sigma_{отр}$ до 50 % и при сдвиге $\tau_{сдв}$ до 80 %, концентрация введенного металла/углеродного нанокompозита составила 0,0001– 0,0003 % (рис. 4).

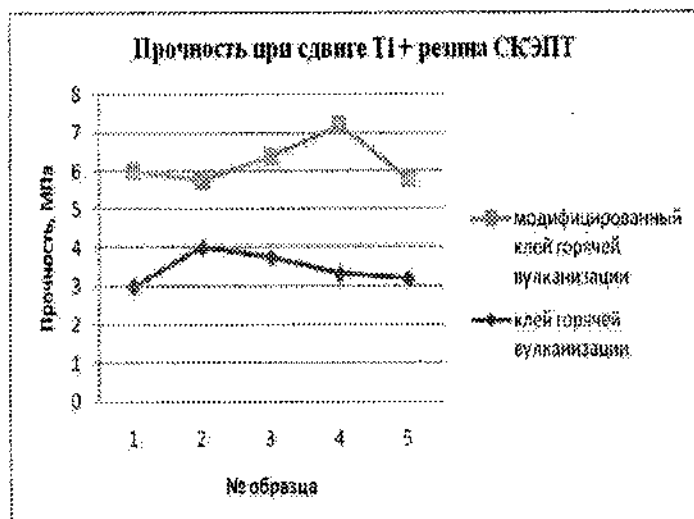


Рис. 4. Результаты модификации клеевых соединений при введении 0,0001 % медь/углеродного нанокompозита

Для модификации композиций на основе поликарбоната создана тонкодисперсная суспензия наноструктур в дихлорэтаноле и растворах поликарбоната в дихлорэтаноле. Отмечено, что введение 0,01 % медь/углеродных наноструктур приводит к существенному снижению температуропроводности материала (в 1,5 раза) при значительном изменении оптических свойств. Отмечено увеличение пропускания в области 400–500 нм и уменьшение пропускания видимого света в области 560–760 нм.

При модификации поливинилхлоридной пленки с помощью тонкодисперсной суспензии, содержащей железо/углеродный нанокompозит, отмечено увеличение кристаллической фазы в материале. Модифицированная ПВХ пленка на поверхности не накапливает электростатический заряд (поверхностная электропроводность увеличивается в 3 раза). Наблюдается увеличение прочности на разрыв в продольном направлении на 13 % по сравнению с эталонным образцом. В настоящее время ведутся работы связанные с разработкой новых материалов со специальными свойствами, модифицированных нанокompозитами: 1) пенобетоны и тяжелые бетоны; 2) эпоксидные компаунды; 3) клеевые композиции; 4) материалы на основе

ПВХ; 5) стеклопластики и углепластики; 6) силикатные материалы, вспененное стекло, силикатные краски; 7) огнезащитные краски, покрытия и вспучивающиеся огнезащитные клеи.

Литература

1. Кодолов, В.И. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем / В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков. – Ижевск: изд-во ФГОУ ВПО ИжГСХА, 2009. – Т. 1. 361 с. – Т. 2. 415 с.
2. Бронштейн, Л.М. Наночастицы в дендримерах: от синтеза к применению / Л.М. Бронштейн Л.М., З.Б. Шифрина // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4., № 9 – 10. – С. 32 – 54.
3. Кодолов, В.И. Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах / В.И. Кодолов [и др.] // ХФМ. – 2008. – Т. 10, № 4. – С. 448 – 460.
4. Кодолов, В.И. Комментарий к ст. В.И. Кодолова / В.И. Кодолов [и др.] // ХФМ, 2009. Т. 11. № 1. С. 134 – 136.
5. Хохряков, Н.В. Квантово-химическое моделирование формирования наноструктур / Н.В. Хохряков, В.И. Кодолов // Нанотехника. – 2005. – № 2. – С. 108 – 112.
6. Кодолов, В.И. Низкотемпературный синтез медных наночастиц в углеродной оболочке / В.И. Кодолов [и др.] // Изв. Вузов Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 1. – С. 27– 30.
7. Липанов, А.М.. Проблемы создания нанореакторов для синтеза металлических наночастиц в углеродных оболочках / А.М. Липанов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. –Т. 22, № 2. – С. 58–63.
8. Кодолов, В.И. Перспективы применения наноструктур и наносистем при создании композитов с прогнозируемым поведением / Кодолов В.И.[и др.] // Space challenges in 21 century. – Vol. 3. – М.: Торус пресс, 2007. – С. 201–205.
9. Крутиков, В.А. Композиционный материал с наноармированием / В.А. Крутиков // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – Т.24, № 4. – С. 36 – 41.
10. Кодолов В.И. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов / В.И. Кодолов, Н.В. Хохря-

ков, А.П. Кузнецов // Нанотехника. – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 27–35.

11. Хохряков Н.В. Квантово-химическое моделирование формирования наноструктур / Н.В. Хохряков, В.И. Кодолов // Нанотехника. – 2005. – № 2. – С. 108–112.

**СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

**Г.Н.Губанова¹, Р.В.Кремнев¹, В.К.Лаврентьев¹,
Т.Е.Суханова¹, Г.Б.Мельникова², С.В.Кононова¹**

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия, e-mail: gubanovagn@yandex.ru

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

В настоящее время первапорация является наиболее технологичным методом разделения смесей ароматических и алифатических углеводородов (например, бензола и циклогексана, толуола и н-гептана) по сравнению ректификацией, азеотропной дистилляцией, экстрактивной дистилляцией, а также экстракцией растворителей [1]. В работе [2] был предложен способ оптимизации селективно транспортных свойств первапорационных мембран для разделения смесей толуол – н-гептан путем формирования композиционных материалов из поливинилового спирта и полиакриловой кислоты, существенно различающихся структурной организацией и, соответственно, транспортными характеристиками.

Цель настоящей работы - изучение морфологии, структуры и теплофизических свойств первапорационных мембран на основе смесей поливинилового спирта и полиакриловой кислоты и влияние на структуру и транспортные свойства углеродных нанотрубок, введенных в вышеназванные композиционные смеси.

В качестве компонентов композиционной мембраны использовали поливиниловый спирт (ПВС, Polysciences, Inc.; степень омыления 99.7 мол%, Mw ~ 78000) и полиакриловую кислоту (Mw > 100000). Композиционные материалы готовили в результате перемешивания в двух режимах (композиции 1,2 и 3,4 соответствуют менее и более интенсивному

перемешиванию) водных растворов названных полимеров в различных соотношениях компонентов (композиции 1,3, и 2,4 соответствуют 20 и 50 мас% ПАК в смеси). Подробное описание формирования композиционных пленок приведено в [3]. Непористые пленки из исследуемых полимеров и их композиций были изучены в процессе первапорации при разделении смесей толуола и н-гептана. На рис.1 показано различие в транспортных свойствах композиционных пленок, сформированных в двух режимах смешения компонентов (композиции 1 и 3). При разделении при 40°C смеси толуол – н-гептан, содержащей 50 мас% толуола, мембраной на основе композиции 1, концентрация толуола в пермеате увеличивается до 68 мас%, а мембраной на основе композиции 3 – уменьшается до 17 мас%. Полученные данные показывают, что в зависимости от условий совмещения

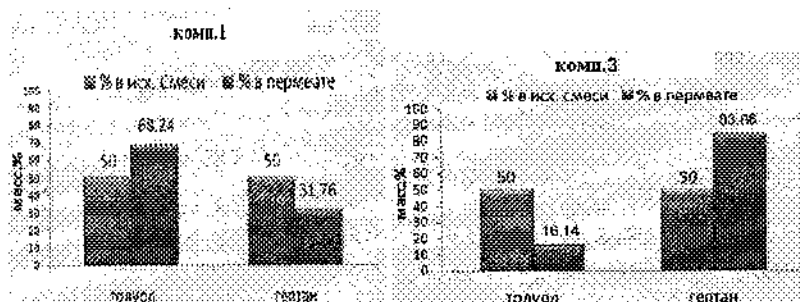


Рис. 1. Сравнение транспортных свойств первапорационных непористых мембран на основе комп. 1 (а) и комп. 3 (б).

компонентов, возможно образование композиционных материалов, принципиально различающихся механизмом первапорационного переноса толуола и н-гептана. С учётом представленных выше рассуждений об особенностях транспорта смесей ароматических и алифатических углеводородов, можно предположить, что в случае гомополимеров, а также композиции 1 разделение преимущественно происходит по диффузионному механизму (выделение толуола), а в случае композиции 3 превалирует сорбционный фактор разделения (выделение н-гептана). Данные результаты косвенно

свидетельствуют о различии в структурной организации композиционных материалов 1 и 3.

Рентгеноструктурные исследования (РСА) проводились на дифрактометре ДРОН-3 в области углов рассеяния $2\theta = 2 \div 37^\circ$ с использованием CuK_α -излучения с использованием Ni-фильтра. Дифрактограмма пленки ПВХ (Рис.2) содержит ряд рефлексов при углах $2\theta = 10^\circ, 19^\circ 30'$ и 41° , что характеризует его кристаллическое строение. В случае композиции 1 вид дифрактограммы практически не отличается от такового у ПВХ, и композицию можно рассматривать как механическую смесь ПВХ и ПАК, что также подтверждается данными ДСК (ПВХ и Комп.1 имеют одинаковую энтальпию плавления (66.9 и 66.4 Дж./г, соответственно). Введение в композицию 50 вес% ПАК (композиция 2) приводит к аморфизации образца: на дифрактограмме присутствуют два аморфных гало при углах $2\theta = 8^\circ$ и $19^\circ 30'$. Отметим, что дифрактограмма чистого ПАК также имеет аморфное гало при угле рассеяния $2\theta = 19^\circ$.

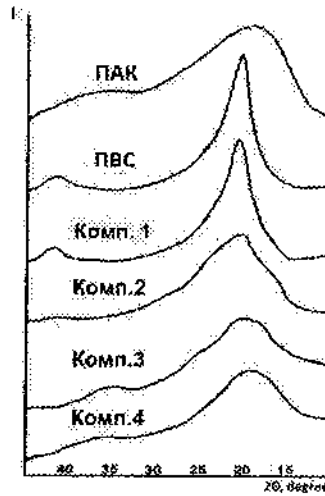


Рис.2. Результаты рентгенографических исследований пленок ПВХ, ПАК, а также композиций на их основе.

Характерная композициям 3 и 4 аморфизация образцов как для соотношения ПВХ-ПАК 80:20 (композиция 3), так и для соотношения 50:50 (композиция 4), свидетельствует о

практически полной гомогенизации образующихся композитов. В этом случае, по данным ДСК, наблюдается только одна температура стеклования каждой композиции (106.7 и 112.3 °С, соответственно) в отличие от гетерогенной композиции I, для которой характерно наличие двух температур стеклования (80.4 и 111.4 °С)

В последние годы появилось достаточно большое количество работ, посвященных модификации органо-неорганических композитов мембранного назначения путем введения наполнителей различной природы, в том числе и углеродных нанотрубок. В данной работе введение многостенных углеродных нанотрубок-УНТ (без поверхностной обработки) в крайне низких концентрациях в состав композиции I существенно изменило транспортные свойства мембран. Так, фактор разделения для мембраны ПВС/ПАК (Рис.3а) возрастает более, чем в два раза, а проницаемость - на порядок (рис.3б) что свидетельствует о появлении нового канала транспорта.

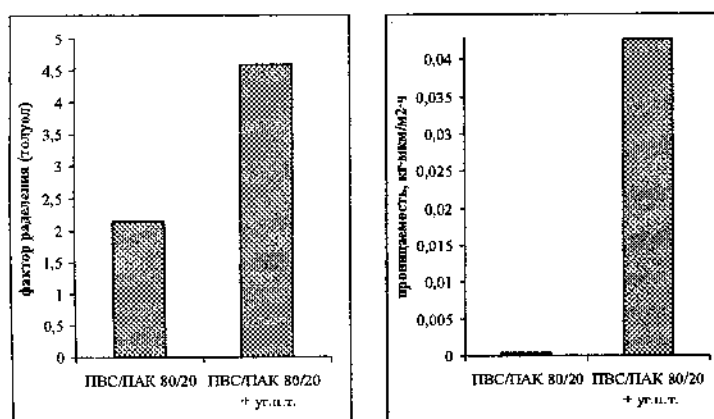


Рис. 3. Сравнение значений проницаемости (а) и фактора разделения (б) для мембран на основе смеси ПВС/ПАК и ПВС/ПАК с У.Н.Т. при разделении смеси толуола и н-гептана (50/50масс.%).

Данные рентгенофазового анализа образцов ПВС/ПАК (комп.1) и образцов нанокомпозитов ПВС/ПАК (комп.1) с углеродными

нанотрубками свидетельствуют о равномерном распределении наночастиц в смеси ПВС/ПАК, так как отсутствует рефлекс при угле рассеяния $2\theta = 25.9^\circ (d=0.343\text{Å})$, характерный для структуры графита. По данным ДСК наблюдается снижение температуры плавления композиции 1 при введении нанотрубок. Существенные отличия наблюдались для упругих свойств вышеперечисленных образцов, определенных методом статической силовой спектроскопии (табл.1). Для расчета модуля упругости использовали модель Герца. Силу адгезии определяли на основании значений отклонения консоли при отрыве острия зонда от поверхности образца. Как следует из табл. при введении необработанных УНТ модуль упругости композита увеличился в два раза относительно исходной полимерной композиции 1. Значения силы адгезии изменяются в пределах ошибки. Сила адгезии существенно увеличивается, если на поверхности углеродных трубок присутствуют карбоксильные группы, что свидетельствует об увеличении гидрофильных свойств поверхности образца. Обработка нанотрубок приводит к дальнейшему повышению прочностные характеристик нанокompозита.

Таблица 1

Результаты механических исследований пленок ПВС-ПАК

Образец	E, МПа	F _{adh} , nN
ПВС-ПАК	388,9	231,8
ПВС-ПАК+УНТ	721,8	209,3
ПВС-ПАК +УНТ(СООН)	867,5	283,3

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что при формировании композиционных пленок ПВС-ПАК в зависимости от степени гомогенизации концентрированных растворов могут быть сформированы микрогетерогенные или гомогенные полимерные пленки, система водородных связей в которых, точнее – наличие несвязанных полярных групп, а также участков непрерывной фазы кристаллического ПВС, и определяют механизм и направление переноса жидкостей.

Введение углеродных нанотрубок способствует повышению транспортных свойств композиционных пленок ПВС-ПАК.

Литература

1. Семенова, С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов: II Выделение и разделение углеводородов с использованием мембран на основе стеклообразных и высокоэластических полимеров / С.И. Семенова // Крит. технол. Мембраны. – 2002. – № 13. – С. 37–51.
2. Bruschke, H.E.A. State of the art of the pervaporation process in chemical industry / H.E.A. Bruschke // Membrane Technology, Weinheim, 2001. – Chap. II-3. – P. 127 – 172.
3. Kremnev, R. PVA Containing Composite Membranes: Influence of Structure on Pervaporation Properties / R. Kremnev, S. Kononova, P. Uchytel // International Scientific Conference on Pervaporation and Vapor Permeation Toruń, 18 – 21 April 2010. – P. 51 – 52.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА**

**О.В. Алексеева¹, Н.А. Багровская¹, А.В. Агафонов¹,
О.Г. Ситникова², С.Б. Назаров²**

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов РАН, г. Иваново, Россия, e-mail: ova@isc-gas.ru

²ФГУ «Ивановский НИИ материнства и детства
им. В.Н. Городкова Росмедтехнологий», г. Иваново, Россия

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является получение композиционных полимерных материалов, которые могут быть использованы в биологии, медицине и фармакологии. Особое внимание уделяется фуллеренсодержащим полимерам, объединяющим необычные свойства фуллерена со свойствами полимеров. В настоящее время синтезированы различные производные фуллерена, проявляющие обширный спектр биологической активности: противоопухолевой, антивирусной, антибактериальной, нейропротекторной и антиоксидантной.

Биологическая активность наноуглеродных частиц определяется их липофильностью, благодаря которой молекулы фуллеренов легко проникают в мембрану клетки, электронодефицитностью, способностью молекулы взаимодействовать со свободными радикалами, а также способностью молекулы фуллерена передавать энергию молекуле обычного кислорода и превращать его в синглетный кислород.

Среди полимеров, способных связывать наноуглеродные частицы, следует отметить полистирол, который выпускается крупнотоннажно и находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Можно предположить, что введение фуллеренов в полимерную матрицу приведет к созданию

биокомпозитов, которые могут найти практическое применение в качестве матриц для внутренней адресной доставки лекарств, антисептических препаратов и антиоксидантов, применяемых для нормализации свободнорадикальных процессов окисления липидов в живых организмах.

В настоящее время для регулирования скорости свободнорадикального окисления используют не только природные, но и синтетические препараты. Однако у некоторых антиоксидантов, как и у любого лекарственного препарата, обнаружено побочное действие. Поэтому возникает необходимость поиска соединений различного назначения, обладающих высокой антиоксидантной активностью и безвредных для человека.

Целью работы явилось исследование влияния фуллеренсодержащих нанокомпозитов на основе полистирола на свободнорадикальные процессы *in vitro*.

В качестве объекта исследования был выбран полистирол («Aldrich», Германия) с $M = 1,4 \cdot 10^6$ и полидисперсностью $M_w/M_n = 1,64$, который хорошо растворяется в *o*-ксилоле – общем с фуллереном растворителе. Смесь фуллеренов (продукт фирмы «Фуллереновые технологии», Санкт-Петербург) предварительно очищали.

Фуллеренсодержащие полистирольные композиты готовили, растворяя отдельно навески исходного полимера и смеси C_{60} – C_{70} в *o*-ксилоле, смешивая затем эти растворы в необходимой пропорции. Концентрацию смеси фуллеренов в композите варьировали от 0,03 % до 1 % масс. Композиционные пленки получали методом полива раствора полимера на стеклянную подложку. Толщина пленки составила 70 мкм.

Для исследования перекисного окисления липидов (ПОЛ) использовали «сливную» сыворотку крови от 10 пациенток, проходивших лечение в клиниках ФГУ «Ив. НИИ материнства и детства им. В.Н. Городкова Росмедтехнологий». В пробирку, содержащую 1 мл «сливной» сыворотки крови, помещали образец исходной или модифицированной пленок

с определенной концентрацией фуллерена (0,03 %, 0,1 % и 1 %) размером $1,5 \text{ см}^2$ и массой 5 мг. Системы инкубировали в течение одного часа при $t = 4 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве контроля служила «сливная» сыворотка крови.

Для количественной оценки ПОЛ в работе использовали метод хемилюминесцентного анализа. В качестве индукторов хемилюминесценции (ХЛ) применяли перекись водорода с сульфатом железа. Для регистрации ХЛ в измерительную кювету вносили 0,1 мл сыворотки крови, 0,4 мл фосфатного буфера (рН 7,5), 0,4 мл 0,01 М раствора сульфата железа и 0,2 мл 2 % раствора перекиси водорода. Интенсивность ХЛ измеряли в течение 40 с на приборе БХЛ-06М. Регистрировали светосумму свечения (S), максимальную амплитуду (I_{max}), тангенс угла наклона кривой ХЛ ($\text{tg } \alpha$). Концентрацию одного из конечных продуктов ПОЛ, малонового диальдегида (МДА), и показатель суммарной антиоксидантной активности (АОА) определяли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 532 нм. Для сравнения исследуемых образцов все показатели «сливной» сыворотки (контроль) были приняты за 100 %.

Результаты исследований обрабатывали методом вариационной статистики с использованием критерия Стьюдента (t).

Результаты хемилюминесцентного исследования перекисного окисления липидов и спектрофотометрического анализа продуктов ПОЛ (малонового диальдегида) дают представление о потенциальной способности биологического объекта к свободнорадикальному окислению липидов. В табл. 1 приведены показатели свободнорадикальной активности сыворотки крови человека в присутствии полимерных материалов с различным содержанием наночастиц.

Таблица 1

**Показатели хемилюминесценции «сливной»
сыворотки крови под действием полистирольной пленки и
фуллеренсодержащих композитов**

Показатели ХЛ	«Сливная» сыворотка (контроль)	ПС	0,03 % C ₆₀	0,1 % C ₆₀	1 % C ₆₀
S, %	100±0	101,0 ±0,1	107,2±4,7	105,0±6,3	100,0±4,
I _{max} , %	100±0	100±0,3*	111,2±3,9*	107,2±1,8	109,3±5,
tg α, %	100 ± 0	100±0,5	128,4±17,	107,2±15	120,3±4,
K, %	100 ± 0	101,6±0,1	102,8±3,6	99,6±4,9	107,3±1,

Примечание: здесь и далее звездочками отмечены достоверные отличия по отношению к контролю, таким образом: *p < 0,05; **p < 0,01.

Как видно из табл. 1, фуллеренсодержащие композиты, инкубированные с сывороткой крови, в первые секунды измерения увеличивают интенсивность быстрой вспышки (I_{max}) (p < 0,05) по сравнению с исходной полистирольной пленкой, что свидетельствует об образовании в системе свободных радикалов липидов и активных форм кислорода (HO₂^{*}, O₂^{*}, O₂⁻, OH). В то же время в присутствии пленки, содержащей 0,1 % фуллерена, концентрация свободных радикалов в образце уменьшается (интенсивность хемилюминесценции сыворотки крови несколько понижается) по сравнению с интенсивностью сигнала в исходном образце. Повышение концентрации фуллерена в композиционной пленке до 1 % масс. приводило к увеличению только показателей антиокислительной активности – tg α и K по сравнению со «сливной» сывороткой крови, взятой за 100 % (p < 0,05).

Определение концентрации одного из конечных продуктов ПОЛ – малонового диальдегида было проведено

спектрофотометрическим методом. Результаты данных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели перекисного окисления липидов (МДА, АОА) «сливной» сыворотки крови в присутствии полистирольной пленки и фуллеренсодержащих композитов

Показатели ПОЛ, %	«Сливная» сыворотка (контроль)	ПС	0,03% C ₆₀	0,1 % C ₆₀	1 % C ₆₀
МДА	100 ±0	96,8 ±	113,0±2,7	94,0±5,3	93,3±8,1
АОА %	100 ±0	100,0±0.3	114,8±3,5	104,0±7,3	107,7±18

Показано, что в «сливной» сыворотке крови под воздействием композита, содержащего 0,03 % масс. фуллерепа происходит увеличение уровня МДА ($p < 0,01$). Дальнейшее повышение содержания фуллерепа в композите приводит к понижению значений этого показателя. При этом наибольшее значение суммарной антиоксидантной активности (АОА) выявлено в присутствии в сыворотке крови полимерных композитов с концентрациями фуллерепа 0,03 % ($p < 0,01$) и 1 % ($p < 0,05$), что свидетельствует об антиоксидантном эффекте данных систем по отношению к контрольной сыворотке крови (табл. 2). По-видимому, введение фуллерепа в полимерную пленку приводит к увеличению числа активных центров, способных эффективно захватывать и инактивировать свободные радикалы.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что полимерные композиты в зависимости от концентрации наночастиц обладают способностью как активировать, так и подавлять процессы свободнорадикального окисления липидов сыворотки крови.

**ГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО И
АКУСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЙ В РЕШЕТЧАТЫХ
УПАКОВКАХ НАНОСФЕР SiO₂**

**М.И. Самойлович¹, Н.В. Чернега², А.Ф. Белянин¹,
А.Д. Кудрявцева², С.М. Клещева¹**

¹Центральный научно-исследовательский технологический
институт «Техномаш», г. Москва, Россия,
e-mail: samoylovich@technomash.ru

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва,
Россия

Материалы с запрещенными фотонными зонами, получившие название фотонных кристаллов, являются в настоящее время объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. В последние годы были начаты работы по получению и изучению акустических метаматериалов на основе таких фотонных сред, получивших по аналогии название фотонно-фононных кристаллов [1–4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования особенностей взаимодействия импульсного лазерного излучения (наносекундного диапазона длительности) с трехмерными фотонно-фононными средами – решетчатыми упаковками наносфер SiO₂ (диаметр наносфер D = 250 – 310 нм) – опаловыми матрицами. Особенности реального строения опаловых матриц представлены на рис. 1. При исследованиях применялись просвечивающий (JEM 200C) и растровый (CARL ZEISS LEO 1430 VP) электронные микроскопы. Схема использованной экспериментальной установки приведена на рис. 2. В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер на рубине с длиной волны генерации 694,3 нм, работающий в режиме модуляции добротности. Длительность одиночных импульсов составляла 20 нс. Излучение лазера фокусировалось на образец, расположенный на медной подложке, помещенной в кювету с жидким азотом.

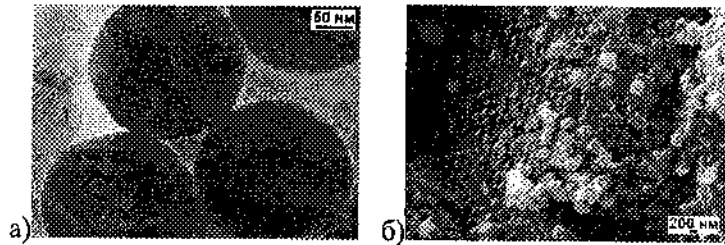


Рис. 1. Структура решетчатых упаковок наносфер SiO_2 : а) участок контакта наносфер SiO_2 (просвечивающая электронная микроскопия), б) поверхность образца опаловой матрицы (растровая электронная микроскопия)

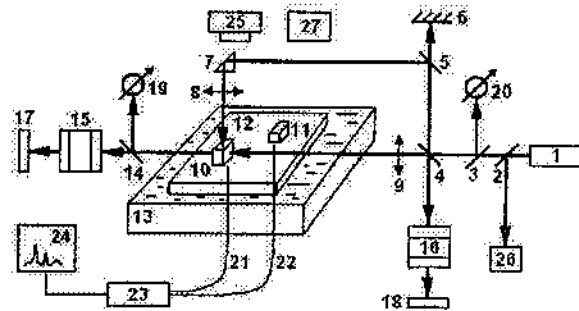


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер; 2, 3, 4, 5, 14 – стеклянные пластины; 6 – зеркало; 7 – поворотная призма; 8, 9 – линзы, фокусирующие возбуждающее излучение на образец; 10, 11 – образцы; 12 – медная подложка, 13 – кювета с жидким азотом; 15, 16 – интерферометры Фабри—Перо; 17, 18 – системы регистрации интерферограмм; 19, 20 – системы измерения рассеянного света в прямом и обратном направлениях; 21, 22 – волоконные световоды; 23 – спектрометр; 24 – компьютер; 25 – цифровая камера; 26 – система регистрации характеристик возбуждающего излучения; 27 – кассета с рентгеновской пленкой

Установлено, что по крайней мере треть (по интегральной энергии) акустических волн выходит за пределы образца, на

который направляется импульс, что проявляется в возникновении характерной акустолюминесценции в образцах, находящихся на расстоянии до нескольких сантиметров от облучаемого [5]. Во всех исследуемых образцах и нанокompозитах при достижении порогового значения энергии лазерного излучения возбуждалось вынужденное рассеяние света (ВР). Размерный характер эффекта определяется зависимостью частоты рассеянного света от диаметра (D) наносфер используемых образцов, также как и положение максимума в спектре отражения (а именно, положение стоп-зоны). Результаты измерения частоты первой стоксовой компоненты ВР «вперед» и положение максимума в спектре отражения в зависимости от размера сфер приведены в табл. 1.

Таблица 1

Частотные сдвиги (ν_i) излучения ВР «вперед» и положение максимума в спектре отражения в зависимости от диаметра наносфер ($D \pm 5$ нм) для нанокompозита (при заполнении опаловой матрицы этанолом)

Образец	ν_i , ГГц (экспериментальные значения)	Размеры наносфер, D, нм (по данным электронной микроскопии)	Положение максимума (λ) в спектре отражения, нм (Экспериментальные значения)
Нано-композит	6,6	315	656
	7,8	290	628
	11,1	270	575
		245	540

Одновременно с возбуждением акустических волн в образцах метаматериалов при интенсивностях лазерного излучения, превышающих пороги возникновения свечения и ВР ($0,12$ ГВт/см² для опаловой матрицы), помимо люминесценции в видимом диапазоне, вызванной акустическими колебаниями,

наблюдается генерация направленного рентгеновского излучения (расходимость излучения $\approx (3-8) \cdot 10^{-3}$ рад) [6, 7].

При интенсивностях лазерного излучения, превышающих пороги возникновения свечения и ВР ($0,12 \text{ ГВт/см}^2$ для опаловой матрицы; для матриц, межсферические нанополости которых заполнены этанолом, – $0,05 \text{ ГВт/см}^2$; ацетоном – $0,03 \text{ ГВт/см}^2$) на кассете регистрировалось рентгеновское излучение в виде отдельной вспышки («выстрела»).

В отдельных случаях при повышенном уровне накачки наблюдалось характерное распределение пятен на рентгеновской пленке. Рентгеновская пленка закреплялась на краю кюветы, заполненной жидким азотом, на расстоянии 120 мм от образца, размещенного на медной подложке. Образец опаловой матрицы с диаметром наносфер кремнезема 250 нм не имел геометрической формы, а его поверхность, образованная частично скалыванием и механической обработкой, была сформирована небольшими участками, включая монодоменные области, чьи размеры превышают 10 мкм. Наблюдаемая картина на рис. 3 в определенном смысле аналогична таковой при использовании метода точечного источника (проекция света, прошедшего образец, на экран с использованием интенсивного источника малых размеров) или рентгеновского микроскопа при изучении однородности оптических сред.

На рентгеновских пленках формируется изображение монодоменных областей упаковки наносфер SiO_2 , при этом контраст достигается за счет прохождения части излучения по каналам с максимальной плотностью межсферических полостей (рис. 3, а). На рис. 3, в просматриваются ряды октаэдрических и тетраэдрических полостей вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, что соответствует картине, наблюдаемой с использованием растрового электронного микроскопа (рис. 3, б).

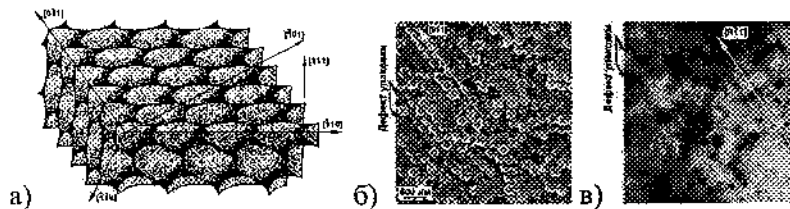


Рис. 3. а) Объемная модель полостей, образованных наносферами SiO_2 б) Изображение образца опаловой матрицы, полученное с использованием растровой электронной микроскопии в) Вид рентгеновской пленки при воздействии на образец опаловой матрицы импульсов (10–12) рентгеновского излучения, генерируемых лазерной накачкой

Полученные экспериментальные результаты не только отражают особую роль инвертированных состояний в метаматериалах (в условиях эксперимента опаловых матриц), но и демонстрируют возможность их использования в качестве эффективного источника различных видов излучений при импульсном лазерном возбуждении. Показано, что при определенных условиях имеет место (как результат появления конденсата Бозе-Эйнштейна) генерация направленного рентгеновского излучения, а также характерное когерентное акустическое возбуждение среды в гигагерцовом диапазоне частот, сопровождаемое длительным свечением. Среди возможных необычных свойств акустических метаматериалов следует отметить их способность фокусировать акустические волны, селективность частот, определяемых их внутренним стрессом, и наличие новых типов упругих колебаний, в частности, определяемых дисперсией (в наноразмерном масштабе) плотности или упругих характеристик. К этому следует добавить, что при определенных условиях в рассматриваемых системах имеет место необычно большое взаимодействие между фононными и фотонными подсистемами, а также образование поверхностных плазмонов в неоптической области частот, поэтому для последовательного обоснования

физического механизма обнаруженных явлений необходимо дальнейшее проведение экспериментальных исследований.

Литература

1. Fok, L. Acoustic Metamaterials / Lee Fok, Muralidhar Ambati, Xiang Zhang // MRS Bulletin. — 2008. — Vol. 33. — P. 931–938.
2. Plum, E. Metamaterial with negative index due chirality / E. Plum // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. — 035407.
3. Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц / ред. М.И. Самойлович. — М.: Техномаш, 2007. — 303 с.
4. Чернега, Н.В. Морфологически зависимый акустический резонанс в тонких пленках / Н.В. Чернега [и др.] // Наука и технологии в промышленности. — 2009. — № 3. — С. 69–75.
5. Tcherniega, N.V. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance / N.V. Tcherniega [al. et.] // Optics Letters. — 2010. — Vol. 35, -- Issue 3. — P. 300–302.
6. Чернега, Н.В. Генерация электромагнитного и акустического излучений в наноструктурированных системах / Н.В. Чернега [и др.] // Нано- и микросистемная техника. — 2011. — № 4.
7. Чернега, Н.В. Опаловые матрицы как метаматериал: оптико-акустические эффекты в решетчатых упаковках / Н.В.Чернега // Нано- и микросистемная техника. — 2010. — № 5. — С. 5–17.

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
ОКСИД – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**А.А. Володин¹, Д.В. Чихирев¹, А.Д. Золотаренко²,
Д.В. Щур², Б.П. Тарасов¹**

¹Институт проблем химической физики РАН,

г. Черноголовка, Россия, E-mail: alexvol@icp.ac.ru

²Институт проблем материаловедения НАН Украины,

г. Киев, Украина, E-mail: zolotareno@ipms.kiev.ua

Введение

Благодаря высокой тепло- и электропроводности, значительной химической стабильности и уникальной механической прочности углеродные нанотрубки (УНТ) представляют большой научный и практический интерес. Одним из перспективных направлений материаловедения является создание углерод-керамических композитов на основе оксидов металлов и углеродных нанотрубок [1–4]. Такие композиты могут быть использованы в электрокатализе, а также для создания конструкционных материалов с целью повышения их прочности, тепло- и электропроводности и износостойкости [5]. Например, армирование нанотрубками поликристаллического оксида алюминия позволяет заметно увеличить трещиностойкость таких композитов [6], повысить их твердость [7] и износостойкость [8], а также десятикратно увеличить электропроводность [9, 10].

Целью данной работы является разработка методик формирования углерод-керамических композитов на основе оксида алюминия или титана и исследование их функциональных характеристик для выявления перспектив их использования в качестве носителей катализаторов и создания конструкционных изделий.

Методика эксперимента

Для формирования композитов были синтезированы углеродные нанотрубки каталитическим пиролизом метана при 900 °С на биметаллическом катализаторе Fe-Mo, нанесенном на MgO. Полученные УНТ были очищены от металлов и оксида ультразвуковой обработкой в концентрированной соляной кислоте при 70 °С в течение 3 ч.

Углерод—керамические композиты были получены двумя способами. В первом варианте композиты получали смешиванием порошков Al_2O_3 или TiO_2 с углеродными нанотрубками в разных весовых пропорциях с последующей механохимической обработкой в планетарной шаровой мельнице при 100 об/мин в течение 30 мин. Приготовленные таким образом композиты УНТ- TiO_2 содержали 1, 2 и 3 % масс. УНТ, а УНТ- Al_2O_3 – 1, 2, 3, 4 и 5 % масс. УНТ.

Во втором способе формирования оксид-углеродных композитов углеродные нанотрубки специально выращивали каталитическим пиролизом метана на Al_2O_3 или TiO_2 с использованием Fe-катализатора с последующим удалением железа обработкой соляной кислотой.

Полученные углеродные материалы и композиты были исследованы и аттестованы комплексом методов физико-химического анализа. Микрофотографии получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопов ЭМВ-100Б и JEOL JEM-100 CX. Окислительную термогравиметрию проводили на синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализаторе STA 409 LUXX «Netzsch». Химический анализ композитов проводили на элементном анализаторе «Vario Micro Cube». Удельную поверхность материалов определяли методом БЭТ на приборе NOVA Quantachrome 3200. Рентгенофазовый анализ порошков проводили с помощью дифрактометров ДРОН-1 и ARL X'TRA «Thermo Fisher Scientific». Удельную проводимость материалов

определяли двухзондовым методом на потенциостате Р-30S «Элинс».

Результаты и обсуждение

Исходные порошки оксидов алюминия и титана представляют собой гранулы различных форм. Размеры гранул TiO_2 находятся в пределах от 10 до 100 нм, а размер частиц Al_2O_3 – в интервале 20–200 нм. Гранулы образуют агломераты размерами от 1 до 10 мкм (рис. 1а). Полученные в ходе пиролиза углеродные нанотрубки имеют диаметры 3–5 нм и достаточно узкое распределение по диаметрам. В ряде случаев наблюдались трубки с диаметрами 8–10 нм (рис. 1б). После окисления очищенных от металла и носителя УНТ содержание золы не превышает 0,3 % масс.

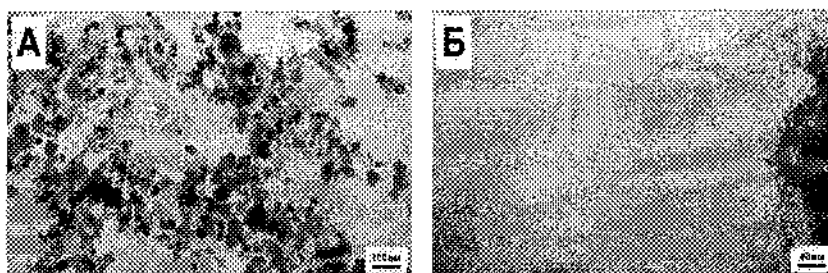


Рис. 1. Микрофотографии: А – порошка TiO_2 ; Б – УНТ, полученных пиролизом метана при $900^{\circ}C$ на Fe-Mo/MgO катализаторе

Сформированные из смесей TiO_2 и УНТ обработкой в планетарной шаровой мельнице композиты были однородными. При малом содержании УНТ (1 и 2 % масс.) в композите их не удалось зафиксировать с помощью электронного микроскопа в смесях, а при содержании УНТ более 3 % масс. можно было наблюдать как пучки нанотрубок, так и отдельные трубки, находящиеся в окружении оксида титана. Та же картина наблюдалась и в случае со смесями УНТ Al_2O_3 .

В процессе синтеза углеродных трубок на Fe-катализаторе, нанесенном на порошок TiO_2 , происходит агломерация частиц оксида до 500 нм, возможно, из-за высокой температуры. Образующиеся УНТ имеют множество дефектов, в ряде случаев обладают «бамбукообразной» структурой (рис. 2а). Несколько иная картина наблюдается при использовании в качестве носителя оксида алюминия: агломерация частиц Al_2O_3 выражена более слабо, а в ходе пиролиза образуются углеродные трубки диаметрами 5–10 нм (рис. 2б). По данным элементного анализа содержание углерода в продуктах пиролиза составляет 4,5 % масс. для TiO_2 -носителя и 5,2 % масс. для Al_2O_3 -носителя.

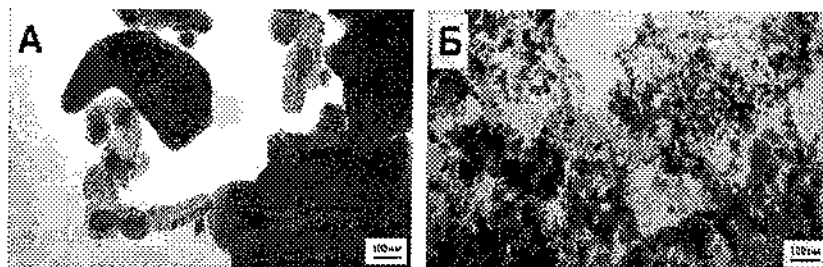


Рис. 2. Микрофотографии УНТ, полученных пиролизом метана при 900 °С на Fe/TiO_2 (А) и $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ (Б) катализаторах

Предварительные исследования удельного сопротивления композитов при разном содержании углеродных нанотрубок показали, что в случае использования TiO_2 сопротивление изменяется от 10 Мом · см для чистого оксида до 20 Ом·см для композита, содержащего 3% масс УНТ. При использовании Al_2O_3 это изменение составило от 16 Мом · см для чистого оксида до 8,5 Ом · см для композита, содержащего 5 % масс УНТ.

Выводы

1. Формирование композитов обработкой в шаровой мельнице из смесей оксидов алюминия или титана и

- углеродных нанотрубок приводит к однородному распределению нанотрубок в матрице оксида.
2. Формирование композитов путем выращивания нанотрубок непосредственно на Al_2O_3 и TiO_2 также приводит к однородному распределению, но происходящая агломерация оксидов может в дальнейшем затруднять приготовление прессованных изделий из композитов.
 3. Добавка углеродных нанотрубок к керамическим материалам резко уменьшает удельное сопротивление композитов, что позволяет придавать электропроводящие свойства композиционным материалам.

Литература

1. Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // Успехи физ. наук. – 2009. – Т. 179. – С. 225–242.
2. Lee, J. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations / J. Lee, Sh. Mahendra, P.J.J. Alvarez // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 3580–3590.
3. Благовещенский, Ю.В. Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами / Ю.В. Благовещенский [и др.] // Композиты и наноструктуры. – 2010. – № 1. – С. 30–39.
4. Singh, V. Cr_3C_2/CNT nanocomposites with enhanced mechanical properties / V. Singh [et al.] // Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – P. 335–344.
5. Xiang, C. Microwave attenuation of multiwalled carbon nanotube-fused silica composites / C. Xiang [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 123103.

6. Ahmad, I. Carbon nanotubes toughened aluminium oxide nanocomposite / I. Ahmad, H. Cao, H. Chen // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 865–873.
7. Cha, S.I. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process / S.I. Cha [et al.] // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 793–797.
8. Keshri, A.K. Synthesis of aluminum oxide coating with carbon nanotube reinforcement produced by chemical vapor deposition for improved fracture and wear resistance / A.K. Keshri [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 431–442.
9. Zhan, G-D. Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes / G-D. Zhan [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 1228–1230.
10. Fan, Y. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites / Y. Fan [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 1743–1749.

**ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
ЗАГОТОВОК СПЛАВА ВТ6 НА КАЧЕСТВО
ТВЕРДОФАЗНОГО СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО
В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ**

М.Х. Мухаметрахимов

Учреждение Российской академии наук «Институт
проблем сверхпластичности металлов РАН», г.Уфа,
Россия, e-mail: msia@mail.ru

Аннотация

Изучено влияние шероховатости поверхности листовых заготовок из титанового сплава ВТ6 на качество твердофазного соединения (ТФС) в условиях низкотемпературной сверхпластичности (СП). Полученные результаты показывают, что наименьшая относительная протяженность пор в зоне соединения достигается после полировки соединяемых поверхностей, наибольшая относительная протяженность пор в зоне соединения наблюдается после зачистки металлической щёткой. Вакуумный отжиг сваренных заготовок из титанового сплава ВТ6 при температуре 750 °С не устраняет пористость ТФС и отрицательно влияет на механические свойства.

Введение

Условия формирования ТФС во многом определяются состоянием поверхности соединяемых листовых материалов, в том числе и микрогеометрией поверхности, возникшей в процессе сверхпластической деформации, предшествующей твердофазной сварке. В работе [1] приведены данные об увеличении шероховатости поверхности образцов с микрокристаллической структурой (МК) при сверхпластической деформации (СПД) и высказаны предположения об

отрицательном влиянии шероховатости на механические свойства ТФС.

Однако на момент постановки работы отсутствовали результаты по влиянию шероховатости поверхности на свариваемость нанокристаллических материалов. В этой связи представлялось интересным проведение прямых экспериментов по влиянию шероховатости поверхности на качество ТФС в условиях низкотемпературной СП.

Материал и методика исследования

Материалом для исследования был выбран промышленный двухфазный титановый сплав ВТ6 стандартного химического состава по ГОСТ 19807-91. Исходные заготовки сплава имели МК структуру со средним размером зерен 3–5 мкм (рис. 1, а). В результате всестороннейковки исходных заготовок в них была сформирована нанокристаллическая (НК) структура со средним размером зерен около 0,2 мкм [2] (рис. 1, б).

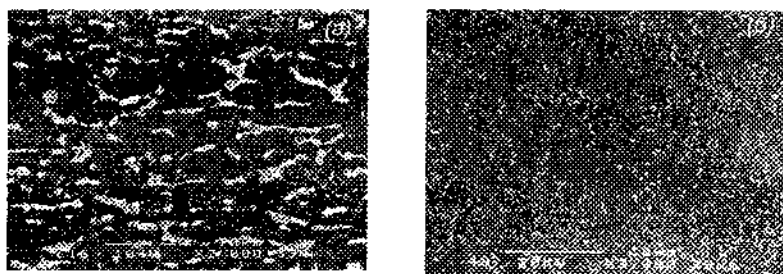


Рис. 1. Микроструктура сплава ВТ6 в исходных состояниях: а) МК; б) НК

При сварке давлением используется специальная операция — подготовка качества соединяемых поверхностей. В табл. 1 приведены данные по шероховатости после подготовки поверхности сплава ВТ6 в двух состояниях — МК и НК — различными методами: механической полировкой на алмазной

пасте, шлифовкой на шкурке нулевой зернистости, травлением в растворе плавиковой кислоты и обработкой металлической щёткой.

Таблица 1

**Шероховатость поверхности (Ra) титанового листа ВТ6
после различных обработок**

Ra, мкм	полировка	шкурка	травление	щетка
МК	0,06	0,08	0,26	0,53
НК	0,04	0,06	0,15	0,43

Шероховатость поверхности измеряли на профилографе-профилометре типа ME-10 на пяти базовых длинах.

Как мы видим из таблицы, минимальная шероховатость поверхности наблюдается после механической полировки, а максимальная – после зачистки металлической щёткой.

Соединение листовых заготовок с различными структурными состояниями, собранных в пакет, выполняли в штамповом блоке, включающем силовые плиты и крепежные элементы [3]. Полученную таким образом сборку стягивали силовыми элементами штампа, а затем устанавливали в вакуумную печь СНВЭ-1,3.1/16-ИЗ-УХЛЧ.1.

Сварку в твердом состоянии осуществляли при температуре 750 °С в течение 120 мин приложением газообразного аргона (давление 2 МПа) из штуцера через гибкую мембрану на свариваемые образцы. Глубину вакуума в процессе эксперимента поддерживали не хуже $2,0 \cdot 10^{-3}$ Па.

Качество ТФС оценивали по механическим испытаниям на сдвиг по методике, подробно представленной в [4], а также металлографически с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 по относительной объемной доле (протяженности) пор в поперечном сечении зоны соединения как:

$$L_p = \frac{L_{pi}}{L_0}, \text{ где } L_{pi} - \text{ суммарная протяженность пор вдоль}$$

линии соединения в плоскости шлифа;

L_0 – длина исследуемого участка вдоль линии соединения в плоскости шлифа.

Результаты и их обсуждение

Для исследований были изготовлены пакеты двух типов: первый пакет состоял из листовых заготовок с НК структурами, а второй пакет с НК и МК структурой.

На рис. 2 показана зона ТФС пакета из титанового сплава ВТ6 с НК структурами после механической полировки и после зачистки металлической щёткой.

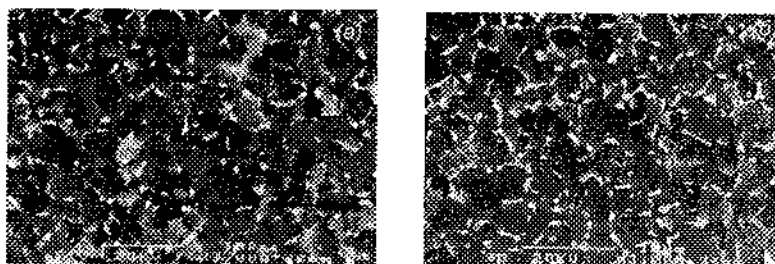


Рис. 2. Зона ТФС пакета из титанового сплава ВТ6 с НК структурами: а) после механической полировки; б) после зачистки металлической щёткой

На рис. 3 показана зона ТФС пакета из титанового сплава ВТ6 с МК и НК структурами после механической полировки и после зачистки металлической щеткой.

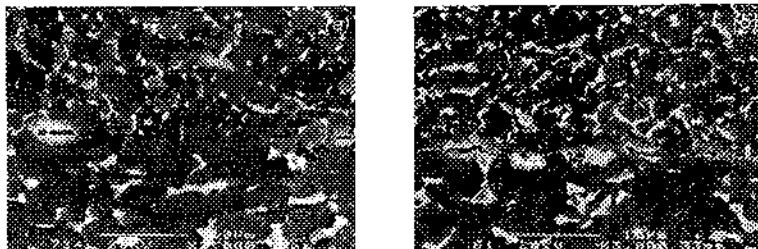


Рис. 3. Зона ТФС пакета из титанового сплава ВТ6 с НК и МК структурами: а) после механической полировки; б) после зачистки металлической щеткой

Металлографический анализ зоны ТФС из титанового сплава ВТ6 с МК и НК структурами после механической полировки и после зачистки металлической щеткой позволил выявить закономерности микроструктурных изменений.

В табл. 2 и 3 приведены данные по влиянию шероховатости поверхности сплава ВТ6 на протяженность и на среднюю площадь пор в зоне ТФС в двух состояниях (МК и НК) после сварки давлением при температуре 750 °С.

Таблица 2

Влияние шероховатости поверхности на пористость (L_p) в зоне ТФС после сварки давлением при температуре 750 °С

L_p , %	полировка	шкурка	травление	щетка
МК	16	18	42	46
НК	6	16	26	32

Таблица 3

Влияние шероховатости поверхности на среднюю площадь микропор (S_p) в зоне ТФС после сварки давлением при температуре 750 °С

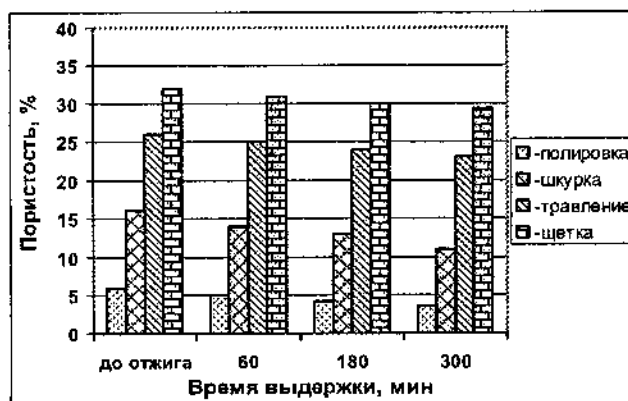
S_p , мкм	полировка	шкурка	травление	щетка
МК	3,2	5,5	7,6	10
НК	1,4	2,1	3,5	5,3

Как показали результаты обработки данных, наименьшая относительная объемная доля (протяженности) пор в зоне соединения достигается после полировки соединяемых поверхностей, наибольшая относительная объемная доля (протяженности) пор в зоне соединения наблюдается после зачистки металлической щеткой. Использование НК сплава для сварки давлением определяет существенное уменьшение параметров шероховатости поверхности заготовок по сравнению с использованием МК заготовок из сплава ВТ6.

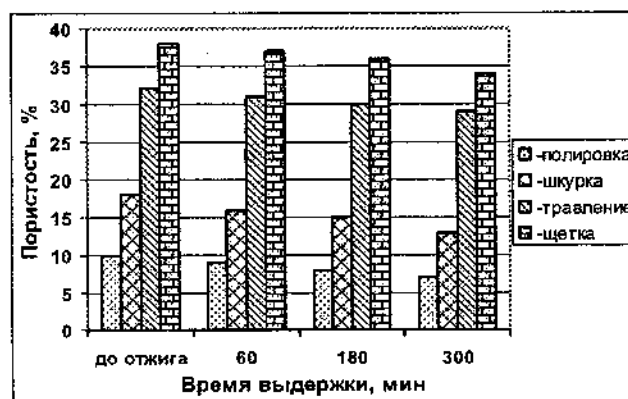
Перевод сплава в наноструктурное состояние приводит к уменьшению среднего размера зерен и к увеличению суммарных протяженностей неравновесных границ, что обеспечивается значительной активизацией диффузионных процессов [5]. Поэтому для оценки влияния диффузионных процессов на качество ТФС провели эксперименты с вакуумным отжигом образцов, содержащих как единичные поры, так и цепочки пор в зоне ТФС.

Экспериментальные данные показали, что вакуумный отжиг при температуре 750 °С и времени выдержки в течение от 60 до 300 мин не приводит к заметному уменьшению количества и размера пор за исключением очень мелких пор, которые существенно меньше, чем размер зерна в зоне соединения заготовок из сплава ВТ6. Эта закономерность характерна как для твердофазной сварки сплава ВТ6 с МК структурой, так и для листов сплава ВТ6 с НК структурой.

Изменения относительной объемной доли (протяженности) пор в зависимости от времени вакуумного отжига титанового сплава ВТ6 с различными структурными состояниями показаны на рис. 4, а, б.



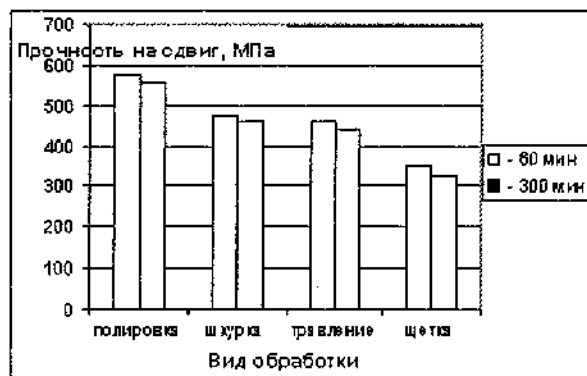
а



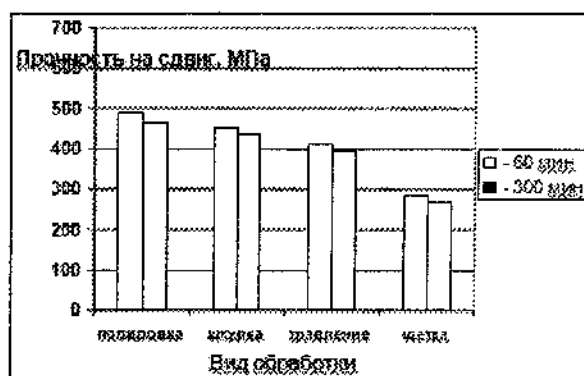
б

Рис. 4. Относительная объемная доля (протяженности) пор в зоне соединения после сварки давлением в зависимости от состояния поверхности титанового сплава ВТ6 между: а) НК + НК; б) МК + НК

Механические испытания на сдвиг показали, что после вакуумного отжига в течение 60 мин прочностные свойства снижаются (рис. 5, а, б). С увеличением времени вакуумного отжига до 300 мин прочностные характеристики сваренных заготовок продолжают снижаться. Это приводит к потере уникального комплекса физико-механических свойств НК сплава ВТ6.



а



б

Рис. 5. Механические свойства на сдвиг сварных заготовок сплава ВТ6 после вакуумного отжига в течение 60 и 300 мин между: а) НК + НК; б) МК + НК

Таким образом, экспериментально показано, что вакуумный отжиг при температуре 750 °С практически не влияет на снижение пористости и не приводит к повышению прочности в зоне твердофазного соединения.

Выводы

Проведены исследования микроструктуры ТФС с различной шероховатостью поверхности. Установлено, что с уменьшением шероховатости улучшается качество ТФС за счет уменьшения протяженности и размера микропор в условиях низкотемпературной СП.

Вакуумный отжиг при температуре 750 °С и времени выдержки от 60 до 300 мин не приводит к заметному уменьшению количества и размера пор в зоне соединения и отрицательно влияет на механические свойства материала из НК сплава ВТ6.

Литература

1. Partridge, P.G., Dislocation images in the grain boundary and their behavior at elevated temperatures. / P.G. Partridge, D.S. McDermid, A.W. Bowen // Acta Metall. – 1985, № 4. P. 571–577.
2. Patent PCT/US97/18642, WO 9817836, Kaibyshev O.A., Salishchev G.A., Galeev R.M., Lutfullin R.Ya. and Valiakhmetov O.R. 30.04.1998.
3. Казачков, И.В. Методика оценки качества диффузионного соединения тонколистовых металлических материалов. / И.В. Казачков, В.К. Бердин // Заводская лаборатория, – 1989, – 55, № 7, С. 82–84.
4. Образец для испытания металлического соединения на сдвиг: Авт. свид. №1619112. Бердин В.К., Лутфуллин Р.Я., Казачков И.В. Бюл. изобрет. № 1, 1991.
5. Валиев, Р.З. Низкотемпературная сверхпластичность металлических материалов. / Р.З. Валиев, О.А. Кайбышев, Р.И. Кузнецов // ДАН СССР, – 1988, – 301, № 4, С. 864–866.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТА ВОЛЬФРАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИДЕНТИФИКАТОРОВ

С.В. Алексеев, А.А. Павлов, М.Л. Таубин, А.А. Ясколко
ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ», г. Подольск, Россия,
e-mail: taubin@sialuch.ru

Известно, что при высокотемпературном отжиге ($T > 2100$ °С) проволоки из модифицированного вольфрама (с добавками SiO_2 , K_2O , Al_2O_3) в материале формируется структура с крупными, вытянутыми вдоль оси проволоки зёрнами [1]. Аналогичный эффект наблюдается и при отжиге прокатанных пластин из модифицированного вольфрама (рис. 1). В работе [2] авторами показано, что материал с такой структурой имеет существенно более высокое сопротивление ползучести даже по сравнению с монокристаллическим сплавом W-4Ta.



Рис. 1. Структура материала после отжига при температуре 2400 °С

В данной работе структура с вытянутыми зёрнами в пластинах из модифицированного вольфрама формировали путем отжига при температуре 2400 °С в течение 1 часа. Для определения термической стабильности такого материала образец с нанесенной на поверхность меткой подвергался дополнительным отжигам при температуре 2400

°С. Показано, что дополнительный отжиг при температуре 2400 °С не приводит к заметным изменениям структуры (рис. 2)

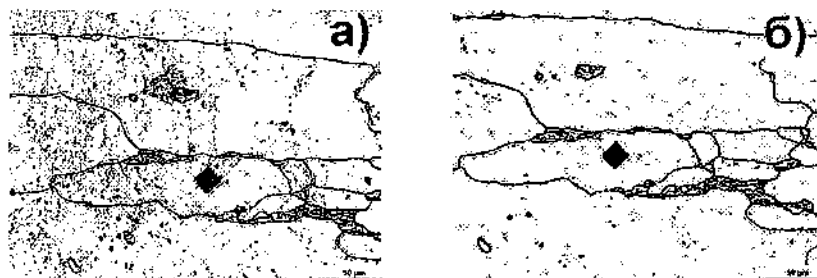


Рис. 2. Структуры пластин из модифицированного вольфрама: а – отжиг 1,5 ч; б – отжиг 3 ч

Причиной возникновения структуры с неравноосными зернами в модифицированном вольфраме является наличие в вольфраме калия, который практически нерастворим в вольфраме.

При прокатке заготовок до необходимой толщины сферические поры, заполненные калием, приобретают эллиптическую форму, вытянутую в направлении прокатки. При повышенных температурах эта форма, по-видимому, становится нестабильной и распадается на поры меньшего размера, выстроенные в ряды в направлении прокатки. В процессе рекристаллизации эти ряды пор препятствуют росту зерна в направлении, перпендикулярном направлению прокатки. В результате в материале формируется структура нанокompозита, характеризующаяся сеткой наноразмерных пор по границам крупных неравноосных зерен (рис. 3). Средний размер пор составляет около 100 нм.

Интересным является вопрос стабильности структуры нанокompозита при повышенных температурах. На рис.4

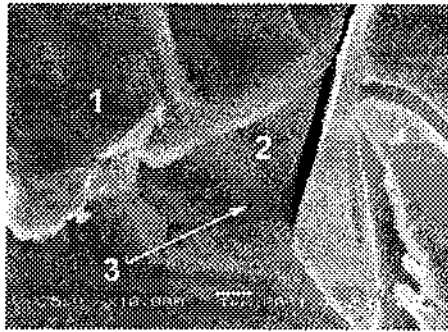


Рис.3. Фотографии излома образца: 1 – область транскристаллитного излома; 2 – область интеркристаллитного излома; 3 – поры

представлено распределение пор по размерам в образцах, прошедших термообработку при температуре 2400 °С.

Из рисунка видно, что при увеличении времени отжига увеличивается средний размер наноразмерных пор (3 ч отжига – 100 нм, 7 ч отжига – 150 нм). Также стоит отметить небольшое изменение

характера распределения. В результате отжига происходит коагуляция и укрупнение включений, и их размер и количество напрямую зависят от времени отжига образца.

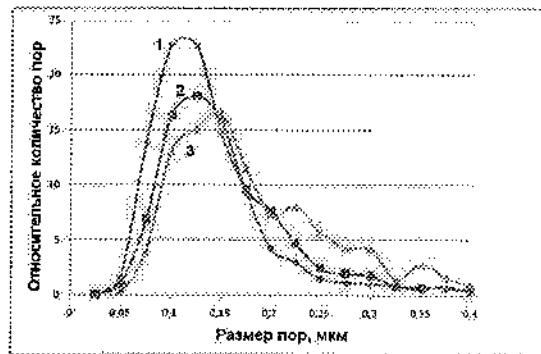


Рис. 4. Статистическое распределение размеров пор в образце: 1 – 3 часа отжига; 2 – 5 ч отжига; 3 – 7 ч отжига

По результатам проведенных исследований стоит отметить высокую температурную стабильность нанокompозита вольфрама при температурах, достигающих 2400 °С. Отмечено,

что в результате термообработки не нарушается структура нанокompозита, а лишь немного повышается размер пор.

Литература

1. Shade, P. Bubble evolution and effects during tungsten processing / P. Shade // *Inter. J. of Refractory Metals & Hard Materials*. — 2002. — № 20. — P. 301.
2. Алексеев, С.В. Применение наноструктурированных материалов в рентгенодиагностической технике / С.В. Алексеев, М.Л. Таубин, А.А. Ясколко // *Мед. физика*. — 2008. — Т.38, № 2. — С. 53–56.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ВНУТРЕННИХ
НАПРЯЖЕНИЙ****Н.М. Власов**Региональный образовательный научный центр МГОУ,
г. Подольск, Россия, e-mail: chelyapina@pochta.ru

Наноструктурные материалы представляют интерес для перспективных направлений новой техники. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации и тематические конференции. Решение практических задач нанотехнологии требует осознанного понимания физических механизмов протекающих процессов. Превалирующая роль среди последних принадлежит диффузионным явлениям. Именно они определяют поведение наноструктурных материалов в условиях повышенных температур и облучения. Это обусловлено тем, что характерной особенностью наноматериалов является наличие разветвленной сети деформационных границ и их тройных стыков. В окрестности структурных дефектов наноматериалов, а также в окружающей матрице около наночастиц возникают внутренние напряжения. Их появление обусловлено ориентационной зависимостью упругих и теплофизических характеристик материала соприкасающихся зерен. Внутренние напряжения изменяют характер протекания процесса диффузии. Так, например, атомы примеси большого атомного радиуса мигрируют в область напряжений растяжения, а соответствующие примеси малого атомного радиуса мигрируют в область напряжений сжатия. Так происходит расслоение твердого раствора из атомов примеси разного сорта. Целью данного сообщения является математическое моделирование диффузионных процессов в наноматериалах с использованием внутренних напряжений.

Кинетика диффузии атомов примеси в поле внутренних напряжений зависит от первого инварианта их тензора. В общем случае этот параметр имеет сложную координатную зависимость. Такая зависимость приводит к математическим трудностям при решении краевых задач диффузионной кинетики. Приятным исключением из общего правила являются внутренние напряжения с логарифмической зависимостью от радиальной координаты. Эта особенность позволяет получить точное аналитическое решение краевых задач диффузии с учетом полей внутренних напряжений. Математическая простота решения обусловлена тем, что в цилиндрической системе координат логарифмическая функция является гармонической, а ее градиент обратно пропорционален радиальной координате. Упругой моделью тройного стыка границ зерен служит клиновья дисклинация. Первый инвариант тензора напряжений для этого структурного дефекта имеет логарифмическую зависимость от радиуса [1].

$$\sigma_{rr} = \frac{\omega\mu(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \left\{ 1 - 2 \ln \frac{R}{r} - \frac{2 \ln \frac{R}{r_0}}{\left(\frac{R}{r_0}\right)^2 - 1} \right\}, \quad (1)$$

где r_0 и R – внутренний и внешний радиусы тройного стыка границ зерен (линейный дефект), μ – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, ω – модуль вектора поворота клиновья дисклинации. Энергия связи (потенциал взаимодействия) атома примеси с полем внутренних напряжений определяется известным соотношением [2]

$$V = -\frac{\sigma_{rr}}{3} \delta v, \quad (2)$$

где δv – изменение объема материала при размещении атома примеси. Для $\sigma_{rr} > 0$ (положительная дилатация) и $\sigma v > 0$ (атом

примеси увеличивает параметр кристаллической решетки) потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению атома примеси к области напряжений растяжения и его вытеснению из области напряжений сжатия.

Кинетика диффузии атомов примеси в окрестности тройного стыка границ нанозерен с учетом потенциала V математически формулируется следующим образом [3, 4]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} &= \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT}, r_0 < r < R, \\ C(r, 0) &= C_0, C(r_0, t) = C_p^1, C(R, t) = C_p^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии атомов примеси, C_p^1 и C_p^2 – равновесные концентрации атомов примеси на границах области, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, C_0 – исходная концентрация атомов примеси. Остальные обозначения соответствуют принятым ранее. Физический смысл начальных и граничных условий задачи (3) вполне очевиден. В начальный момент времени концентрация атомов примеси равна среднему значению. Краевые условия на границах области означают, что там мгновенно устанавливается и далее сохраняется равновесная концентрация в соответствии с потенциалом V .

Задача (3) для принятого значения потенциала V имеет точное аналитическое решение. Это позволяет математически моделировать диффузионные процессы в наноструктурных материалах с привлечением внутренних напряжений. Логарифмическая координатная зависимость потенциала V упрощает задачу (3)

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1+\alpha}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, r_0 < r < R, \\ C(r, 0) &= C_0, C(r_0, t) = C_p^1, C(R, t) = C_p^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где
$$\alpha = \frac{\omega\mu(1+\nu)\delta\nu}{3\pi(1-\nu)kT}.$$

Безразмерный параметр α определяет отношение энергии связи атома примеси с полем внутренних напряжений к энергии теплового движения. Оценки показывают, что для реальных систем (например, Zr–H) $|\alpha| \approx 1$. Для принятой схемы внутренних напряжений $\omega < 0$ (растяжение на внутренней поверхности и сжатие на внешней) $\alpha = -1$. Теперь уравнение (4) запишется весьма просто:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad r_0 < r < R, \quad (5)$$

$$C(r, 0) = C_0, \quad C(r_0, t) = C_p^1, \quad C(R, t) = C_p^2.$$

Решение этой задачи хорошо известно. Отчетливо видно, что при определенных условиях внутренние напряжения преобразуют уравнение диффузии. Кинетика сегрегации атомов примеси в цилиндрической системе координат протекает по закону для полосы. Диффузионный процесс изменяется не только количественно, но и качественно. Это приводит к более высокой скорости формирования концентрационного профиля из атомов примеси за счет поля внутренних напряжений.

В заключение отметим, что точное аналитическое решение задач диффузионной кинетики возможно использовать в качестве тестового примера при моделировании массопереноса в наноматериалах с более сложной координатной зависимостью полей внутренних напряжений.

Литература

1. Владимиров, В.И. Дислинации в кристаллах / В.И. Владимиров, А.Е. Романов. – Л.: Наука, 1986. – 221 с.
2. Теодосиу, К. Упругие модели дефектов в кристаллах / К. Теодосиу; пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 351 с.
3. Власов, Н.М. Фазовые превращения в окрестности тройных стыков специальных границ зерен / Н.М. Власов, В.А. Зазноба // ДАН. – 1998. – Т. 363, № 4. – С. 472 – 474.
4. Драгунов, Ю.Г. Самоуравновешенные внутренние напряжения / Ю.Г. Драгунов [и др.]. – М.: МГОУ, 2010. – 390 с.

ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОКРЫТИЙ НАНОЧАСТИЦ**О.И. Челябинна**Региональный образовательный научный центр МГОУ,
г. Подольск, Россия, e-mail: chelyapina@pochta.ru

Выделения новой фазы наноразмерного диапазона используются для улучшения прочностных характеристик материала. Структурная стабильность наночастиц определяется диффузионными процессами при повышенных температурах. Покрытия наночастиц улучшают рабочие характеристики наноматериалов. Диффузионная проницаемость покрытий наночастиц существенно зависит от уровня и характера распределения внутренних напряжений. Для математического моделирования последних приемлемы дисклинационные представления [1]. Так, например, клиновые дисклинации достаточно правдоподобно моделируют поля внутренних напряжений в окрестности тройных стыков границ зерен [2]. Привлекательность использования клиновых дисклинаций обусловлена тем, что первый инвариант тензора напряжений этого структурного дефекта имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты. Подобная зависимость позволяет получать точные аналитические решения задач диффузионной кинетики, поскольку логарифмическая функция является гармонической, а ее градиент обратно пропорционален радиусу в цилиндрической системе координат.

Схема образования клиновых дисклинаций (дисклинации Франка) весьма прозрачна. Из двусвязной области (покрытие в виде полого цилиндра) вырезают клин с углом ω и совмещают берега разреза. В результате такой операции происходит образование внутренних напряжений, первый инвариант тензора которых имеет вид

$$\sigma_{II} = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \left(1 + 2 \ln \frac{r}{R}\right), \quad r_0 \leq r \leq R, \quad (1)$$

где μ – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, r_0 и R – внутренний и внешний радиусы клиновой дисклинации, $\frac{\omega}{2\pi}$ – мощность клиновой дисклинации (угол ω измеряется в радианах).

По аналогии с клиновой дисклинацией происходит образование стереодисклинаций (дисклинации Маркса–Иоффе) [3]. Из двусвязной сферической области (покрытие в виде полый сферы) вырезают конус с телесным углом Ω и совмещают берега разреза. При такой операции внешняя поверхность полый сферы находится в состоянии растяжения, а внутренняя – в состоянии сжатия. Первый инвариант тензора внутренних напряжений имеет вид

$$\sigma_{II} = \frac{\mu\Omega(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \left(1 + 3 \ln \frac{r}{R}\right), \quad r_0 \leq r \leq R, \quad (2)$$

где все обозначения соответствуют принятым ранее.

Диффузионная проницаемость цилиндрических и сферических покрытий наночастиц зависит от потенциала взаимодействия атомов примеси с полем σ_{II} [4]:

$$V = -\frac{\sigma_{II}}{3} \delta v, \quad (3)$$

где δv – изменение объема материала при размещении атома примеси. Не нарушая общности, рассмотрим стереодисклинацию в сферическом покрытии и ее влияние на диффузионную проницаемость последней. Соответствующая задача математически формулируется следующим образом:

$$\frac{1}{D} \frac{dC}{dt} = \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT}, \quad r_0 < r < R, \quad (4)$$

$$C(r,0) = 0, \quad C(r_0,t) = C_0, \quad C(R,t) = 0,$$

где D – коэффициент диффузии атомов примеси, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, r_0 и R – внутренний и

внешний радиусы покрытия, C_0 – концентрация атомов примеси на внутренней поверхности покрытия. Физический смысл начального и краевых условий задачи (4) вполне очевиден. В начальный момент времени концентрация атомов примеси во всей области равна нулю. Такая же концентрация поддерживается на внешней границе. Это означает, что атомы примеси покидают внешнюю границу покрытия по мере их поступления. Принятие этого условия позволяет более зримо оттенить роль поля напряжений стереодисклинации. На внутренней границе покрытия сохраняется постоянная концентрация атомов примеси. Подобные задачи возникают при анализе диффузионной проницаемости сферических оболочек тепловыделяющих элементов. В качестве атомов примеси рассматривают продукты деления ядерных реакций или примеси внедрения при выгорании керамического ядерного топлива. С учетом (2) и (3) после несложных преобразований получим вариант задачи (4)

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{(2-\alpha)}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\alpha C}{r^2}, \quad r_0 < r < R,$$

$$C(r,0) = 0, \quad C(r_0,t) = C_0, \quad C(R,t) = 0, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{\Omega \mu (1+\nu) \delta v}{3\pi (1-\nu) kT}.$$

Все обозначения соответствуют принятым ранее. Безразмерный параметр α характеризует отношение энергии связи атома примеси с полем напряжений стереодисклинации к энергии теплового движения. Оценки показывают, что для некоторых систем (например, Zr-H) величина α близка к единице.

Рассмотрим установившийся диффузионный поток атомов примеси через внешнюю границу покрытия в зависимости от поля напряжений стереодисклинации. Такой подход физически оправдан, поскольку при фиксированных граничных условиях через определенное время возникает квазистационарный режим. Решение задачи (5) в исходной постановке приводит к громоздким соотношениям (различные комбинации функций Бесселя),

что не вносит ясности в физический смысл рассматриваемого процесса. Концентрация атомов примеси для стационарного режима с учетом поля напряжений стереодисклинации имеет вид

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\frac{r_0^{1-\alpha}}{R} - \frac{R^\alpha r_0^{1-\alpha}}{r}}{\frac{r_0}{R} - \left(\frac{R}{r_0}\right)^\alpha}. \quad (6)$$

Отсюда находим диффузионный поток атомов примеси через единицу площади внешней поверхности покрытия в единицу времени:

$$|\bar{J}|_1 = \frac{DC_0 N_0}{R} \left\{ \frac{(1+\alpha)\frac{r_0}{R}}{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^{1+\alpha}} \right\}, \quad (7)$$

где N_0 — число атомов в единице объема. Если $\alpha = 0$ (не учитывается поле напряжений стереодисклинации), то соответствующий поток атомов примеси равен

$$|\bar{J}|_2 = \frac{DC_0 N_0}{R} \left\{ \frac{\frac{r_0}{R}}{1 - \frac{r_0}{R}} \right\}. \quad (8)$$

Отношение соотношений (7) и (8) показывает влияние поля напряжений стереодисклинации на диффузионную проницаемость сферических покрытий.

$$\frac{|\bar{J}|_1}{|\bar{J}|_2} = \frac{(1+\alpha)\left(1 - \frac{r_0}{R}\right)}{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^{1+\alpha}}. \quad (9)$$

Для произвольных значений $\frac{r_0}{R}$ при $\alpha > 0$ это отношение всегда больше единицы. Физически это означает, что поле напряжений стереодисклинации увеличивает диффузионную проницаемость сферического покрытия. При изменении знака поля напряжений стереодисклинации диффузионная проницаемость сферического покрытия уменьшится. Таким образом, поле напряжений стереодисклинации является параметром управления, который позволяет регулировать диффузионную проницаемость сферических покрытий.

Литература

1. Владимиров, В.И. Дисклинации в кристаллах / В.И. Владимиров, А.Е. Романов. – Л.: Наука, 1986. – 221 с.
2. Власов, Н.М. Фазовые превращения в окрестности тройных стыков специальных границ зерен / Н.М. Власов, В.А. Зазноба // ДАН. – 1998. – Т. 363, № 4. – С. 472–474.
3. Теодосиу, К. Упругие модели дефектов в кристаллах: пер. с англ. / К. Теодосиу. – М.: Мир, 1985. – 351 с.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА
ПРОТЕКАЮЩИЕ В НИХ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ****В.В. Левданский¹, В.Л. Драгун¹, В. Здimal², П. Моравец²**¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail: vlev5@yahoo.com²Институт химических процессов АН ЧР, Чехия

Процессы, связанные с химическими реакциями в наночастицах, представляют интерес, в частности, для современной химической технологии, микроэлектроники и бионанотехнологии. Известно, что физико-химические явления в системах с наноразмерными объектами и в самих нанообъектах в ряде случаев характеризуются специфическими особенностями [1, 2]. Некоторые вопросы, связанные с влиянием размерного эффекта на критический диаметр аэрозольных частиц и на скорость газофазной гомогенной нуклеации, рассмотрены в [2]. Изменение ряда свойств наночастиц может быть обусловлено уменьшением энергии когезии со снижением размера частицы [1]. Ниже теоретически исследуется влияние размера наночастиц на протекающие в них химические реакции.

Рассмотрим размерную зависимость скорости химической реакции, протекающей в наночастице. Скорость бимолекулярной реакции в наночастице $j_{\text{пр}}$ с учетом [3] может быть записана в виде

$$j_{\text{пр}} = k_{\text{эф}} n_A n_B, \quad (1)$$

где n_A и n_B – числовые плотности реагирующих компонентов, а эффективная константа скорости химической реакции $k_{\text{эф}}$ с учетом диффузии реагирующих компонентов в наночастице имеет вид

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{дп}} k_{\text{тп}}}{k_{\text{дп}} + k_{\text{тп}}}, \quad (2)$$

где $k_{\text{дп}} = 4\pi D_p R_0$, $D_p = D_{\text{Ап}} + D_{\text{Вп}}$, $D_{\text{Ап}}$ и $D_{\text{Вп}}$ – коэффициенты диффузии соответственно для компонентов А и В в наночастице, R_0 – эффективный радиус, при котором может реализоваться химическая реакция между молекулами (атомами) реагирующих компонентов, $k_{\text{тп}}$ – константа скорости реакции в наночастице (без учета диффузии компонентов). С учетом экспоненциальной зависимости величин $D_{\text{Ап}}$, $D_{\text{Вп}}$, $k_{\text{тп}}$ от энергий активации диффузии компонентов А и В в наночастице $E_{\text{Ап}}$, $E_{\text{Вп}}$ и энергии активации химической реакции $E_{\text{тп}}$ в предположении связи $E_{\text{Ап}}$, $E_{\text{Вп}}$, $E_{\text{тп}}$ с температурой плавления наночастицы по аналогии с [1] и размерной зависимости температуры плавления согласно [4] для значения k_{eff} имеем:

$$k_{\text{eff}} = \frac{4\pi R_0 \left[D_{\text{А0}} \exp\left(-\frac{\beta E_{\text{А0}}}{kT}\right) + D_{\text{В0}} \exp\left(-\frac{\beta E_{\text{В0}}}{kT}\right) \right]}{1 + k_{\text{т0}}^{-1} \exp\left(\frac{\beta E_{\text{т0}}}{kT}\right) 4\pi R_0 \left[D_{\text{А0}} \exp\left(-\frac{\beta E_{\text{А0}}}{kT}\right) + D_{\text{В0}} \exp\left(-\frac{\beta E_{\text{В0}}}{kT}\right) \right]}, \quad (3)$$

где предэкспоненциальные множители $D_{\text{А0}}$ и $D_{\text{В0}}$ в выражениях для коэффициентов диффузии $D_{\text{Ап}}$ и $D_{\text{Вп}}$, а также предэкспоненциальный множитель $k_{\text{т0}}$ в выражении для константы скорости химической реакции $k_{\text{тп}}$ предполагаются величинами постоянными, а значение β имеет вид

$$\beta = \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + d_p}\right), \quad (4)$$

где d_p – диаметр наночастицы, δ – длина Толмена (имеющая порядок десятых долей нанометра [5]).

Из (3) следует, что в случае, когда второе слагаемое в знаменателе (3) много меньше единицы, реализуется диффузионно-контролируемый режим протекания реакции. В противоположном случае имеет место кинетически-контролируемый режим реакции. При этом размерная зависимость энергии активации для диффузии компонентов в наночастице и энергии активации химической реакции ведет к увеличению k_{eff} в обоих отмеченных выше случаях.

На рис. 1 представлена зависимость безразмерной величины $k^* = k_{\text{eff}}/k_{\text{eff}\infty}$, где $k_{\text{eff}\infty}$ – значение k_{eff} для массивного материала ($d_p \rightarrow \infty$), от безразмерного диаметра наночастицы $d = d_p/\delta$ для случая, когда реагирующие частицы (атомы или молекулы) идентичны (т. е. $E_{A\infty} = E_{B\infty} = E_\infty$). В частности, такая реакция реализуется при рекомбинации атомов с образованием молекул [3]. Для простоты рассматривается случай диффузионно-контролируемой химической реакции.

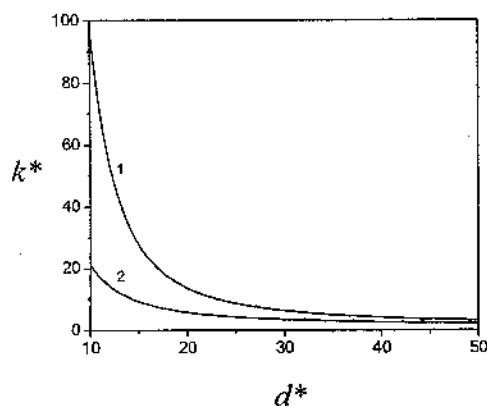


Рис. 1. Зависимость k^* от d^* : 1– $E_\infty/kT = 15$; 2– $E_\infty/kT = 10$

Из рис. 1 видно, что k^* увеличивается с уменьшением d^* и возрастанием параметра E_∞/kT . Заметим, что при гомогенной

нуклеации в наночастицах на скорость нуклеации будет влиять размерная зависимость коэффициента диффузии мономеров в наночастицах, а также вероятности встраивания мономеров в критический кластер. Влияние размерной зависимости коэффициента диффузии атомов в наночастицах влияет также на их коалесценцию, что важно для оценки стабильности наноструктур, состоящих из отдельных наночастиц.

Таким образом, в работе теоретически показано, что на скорость химической реакции в наночастицах может оказывать влияние размерная зависимость коэффициентов диффузии реагирующих веществ в частице и константы скорости химической реакции.

Работа поддержана GAAVCR, проекты IAA400720804, IAA200760905; GACR, проект 101/09/1633, и БРФФИ, проект T10MC-014.

Литература

1. Vanithakumari, S.C. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles / S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda // *Phys. Lett. A.* – 2008. – Vol. 372, no. 46. – P. 6930–6934.
2. Levdansky, V.V. Size effects in physicochemical transformations in aerosol systems with nanoparticles / V.V. Levdansky, J. Smolik, P. Moravec // *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* – 2010. – Vol. 37, №. 1. – P. 593–595.
3. Keizer, J. Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reaction / J. Keizer // *Chem. Rev.* – 1987. – Vol. 87, no. 1. – P. 167–180.
4. Рехвиашвили, С.Ш. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32, вып. 10. – С. 50–55.
5. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension/ R.C. Tolman // *J. Chem. Phys.* – 1949. – Vol. 17, no. 3. – P. 333–337.

**МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ**

**В.И. Овчинников¹, А.Ф. Ильющенко²,
Э.М. Шпилевский³**

¹ ОХП НИИ ИП с ОП ГНУ ИПМ, г. Минск, Беларусь,
e-mail: OvchinnikovVI@yandex.ru

² ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

³ Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail:
eshpilevsky@rambler.ru

Введение

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является создание новых композиционных материалов, у которых высокая прочность, высокая вязкость разрушения и химическая инертность сочетаются с высокой стойкостью в агрессивных средах в широком температурном интервале. К таким материалам можно отнести наноматериалы, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств. В настоящее время ученые многих стран мира занимаются получением таких материалов.

Проблемы, существующие в создании конструкционных материалов с высоким уровнем технических свойств, переносятся на создание изделий из них, в частности при получении средств защиты для элементов микроэлектроники, применяемой в космических летательных аппаратах, от воздействия ряда поражающих факторов, в том числе импульсного электромагнитного излучения.

Воздействие различных факторов, в особенности импульсного электромагнитного и ионизирующего излучения, связанных со взаимодействием высокоскоростных потоков микрочастиц и солнечной активностью, на элементы микроэлектроники, применяемой в КЛА, является актуальной задачей

и требует разработки средств для их защиты. Как одно из решений данной задачи авторами работы предлагается комплексный подход, включающий разработку систем защиты, экранирования и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) с разработкой технологии получения защитных композиционных материалов для корпусной части интегральных микросхем и защитных экранов на основе многослойных композиций из полимерных связующих и порошковых наполнителей.

1. Получение многослойных композиционных материалов

Технологические основы получения корпусной части интегральных микросхем заключаются в создании многослойных композиций, где каждый слой выполняет определенную защитную функцию. Основой композита является полимерная матрица с введенными порошковыми наполнителями. За счет защитных свойств материала наполнителя, увеличения количества границ раздела обеспечиваются: снижение влияния электромагнитного излучения на 20–30 %, звукового высокочастотного воздействия на 10–15 % (до 60 Дб), ударной волны, уменьшается число механических повреждений, проникающая способность микро-частиц.

Для проведения исследований были изготовлены экспериментальные образцы композиционных материалов, состоящие из нескольких слоев (рис. 1).

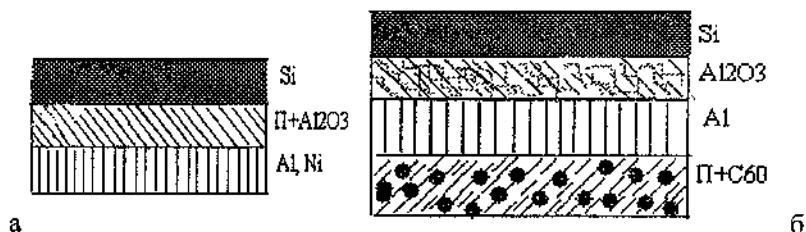


Рис. 1. Схема расположения слоев в композиционном материале: Si – кремниевая подложка; П – полимер + наполнитель

Исследованы структура и свойства полученных многослойных композиционных материалов в виде пластин размером $Ш \times Т \times Д = 20 \times 1 \times 40$ мм, которые изготовлены из полимерной матрицы (эпоксидная смола, пластмасса) 55–60 масс. % и порошкового наполнителя различного состава (Al_2O_3 , SiO_2 , C_{60}), металлической фольги из Ni, Al, аморфной ленты.

Порошки оксидов алюминия, кремния, фуллеренов вводились в основу из полимерных материалов. Соотношение порошков и связующего материала варьировалось от 15 % до 50 % в композиции. Оптимальным с точки зрения обеспечения максимальной однородности композиции является содержание порошковой компоненты в пределах 30–45 %. Дисперсность порошков составляла: фуллерена C_{60} – 50–500 нм, оксида алюминия – 0,1–1 мкм, вермикулита – 0,1–1 мм. В качестве металлического отражающего слоя использовалась аморфная лента $Fe_{60}-Ni_{20}-B_{14}-P_6$ толщиной 50–100 мкм. Образцы представляли собой до четырех слоев полимеризованного связующего материала с наполнителем из порошков. Чередование слоев представлено в табл. 1.

Таблица 1

Чередование слоев

	Образец I	Образец II	Образец III	Образец IV
	серый	а	а	г
	а	б	в	б
	б	в	б	в
	в	серый	серый	а

а) «Черный» – нанотрубки, фуллерен – защита от ионизирующего излучения (поглощающий слой);

б) аморфная лента $Fe_4Ni_{20}B_{14}P_6$ – защита от электромагнитного излучения (отражающий слой);

в) Al_2O_3 – для прочности (ударные нагрузки, отражающий слой) белый;

г) Al < 100 мкм – электропроводящий слой (сток зарядов).

Каждый слой композиционного материала имеет свое значение для защиты интегральной микросхемы. В качестве отражающих слоев использовались фольги из алюминия,

никеля, аморфной ленты $Fe_{60}-Ni_{20}-B_{14}-P_6$. Слой с наполнителем из вермикулита, имеющего низкий коэффициент теплопроводности $\chi = 0,05-0,09$ ккал/м·ч·град, служит для защиты от тепловых воздействий. Слой с фуллереном и углеродными нанотрубками служит для защиты от воздействия ионизирующего излучения. Слой с оксидами кремния, алюминия служит упрочняющим и поглощающим слоем электромагнитного излучения. Внешний вид образцов многослойных композиционных материалов представлен на рис. 2.

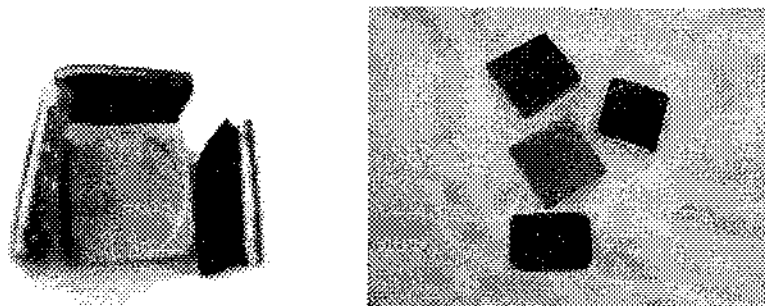


Рис. 2. Внешний вид образцов многослойных композиционных материалов

Поглощение электромагнитной энергии происходит за счет диэлектрических, магнитных потерь и потерь на проводимости, которые увеличивают для достижения максимума эффективности экранирования.

2. Электрофизические характеристики образцов многослойных композиционных материалов

В соответствии со стандартными методиками определены: удельное электросопротивление, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Для измерений использовали мост переменного тока Р5083, который позволил

получить основные электрофизические характеристики при разных частотах. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Электрофизические характеристики
экспериментальных образцов многослойных
композиционных материалов**

Параметр	Условия	I	II	III
S, см ²		3,54	3,12	2,97
d, мм		4,04	7,83	3,76
C, нФ	1 МГц	6,67	3	13,32
	100 кГц	7,083	3,47	15,03
	10 кГц	7,47	4,2	17,46
tg D	1 МГц	0,038	0,092	0,112
	100 кГц	0,39	0,114	0,096
	10 кГц	0,34	0,134	0,122
ε	1 МГц	8,60	3,87	17,17
	100 кГц	9,13	4,47	19,37
	10 кГц	9,63	5,41	22,51
ρ ₀ , Ом·см	1 В	6,82·10 ¹¹	1,42·10 ¹¹	7,41·10 ⁹
	10В	4,52E·10 ¹¹	1,13·10 ¹¹	8,03·10 ⁹
	100 В	4,84E·10 ¹¹	2,99·10 ¹⁰	1,03·10 ¹⁰

Кроме электрофизических свойств исследовались деградационные характеристики под действием потоков микрочастиц при ударно-волновом нагружении. Показано, что воздействие ударно-волнового нагружения потоком микрочастиц зависит от процентного соотношения наполнителя и матрицы, также от их состава и количества слоев. Оптимальным является следующая последовательность расположения слоев: теплозащитный слой с наполнителем из вермикулита толщиной 0,8–1 мм, далее находится отражающий

металлический слой в виде фольги одного из металлов алюминия, меди, никеля, аморфной ленты Fe₆₀-Ni₂₀-B₁₄-P₆ толщиной 0,2–0,4 мм, далее следует слой с наполнителем из фуллеренов и углеродных нанотрубок толщиной 50–500 нм и слой с наполнением оксидами алюминия, кремния, на котором размещается интегральная микросхема. Влияние электромагнитного излучения на изменение выходных параметров при этом уменьшилось на 15–20 %.

Выводы

1. Разработана методика получения многослойных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы и углеродных и оксидных нанонаполнителей, позволяющих управлять их механическими и электрическими свойствами.

2. Выявлены последовательность чередования слоев и их состав, обеспечивающие низкую их деградацию.

3. Исследованные материалы по своим электрофизическим характеристикам могут быть рекомендованы для защитных экранов и корпусов интегральных микросхем.

Литература

1. Овчинников, В.И. Наноструктурирование металлов фуллеренами и углеродными нанотрубками методом взрыва / В.И. Овчинников, Э.М. Шпилевский // Порошковая металлургия: респ. межведомствен. сб. – Минск: Беларус. наука, 2009. – Вып. 32. – С. 99–102.
2. Белоус, А.И. Моделирование процессов воздействия высокоскоростных частиц космической пыли на электронную аппаратуру интегрированных навигационных систем аэрокосмических объектов / А.И. Белоус [и др.] // Сб. материалов юбилейной 15-й С.-Петербур. междунар. конф. по интегрированным навигационным системам. – СПб., 2008. – С. 338–340.
3. Овчинников, В.И. Об эффектах, возникающих в процессе сверхглубокого проникания микрочастиц в металлы / В.И. Овчинников, А.Ф. Ильющенко // Порошковая металлургия: респ. межведомствен. сб. – Минск: Беларус. наука, 2009. – Вып. 33. – С. 59–72.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХИРАЛЬНЫХ И ВЫРОЖДЕННЫХ НАНОТЮБУЛЯРНЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО БОРА

Л.С. Чхартишвили

Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия,
e-mail: chkharti2003@yahoo.com

Введение

В трехмерных структурах элементарного бора, а также богатых бором твердотельных соединениях атомы бора занимают узлы с различными координационными числами. Но у их большей части по шесть ближайших соседей (см., например, [1]). По этой причине усредненное координационное число атомов бора в этих материалах всегда близко к 6. Исходя из данного факта и основываясь на теоретическом рассмотрении проблемы, Ихсан Боустани предсказал существование устойчивых двумерных структур бора – фрагментов плоских и волнистых листов, поверхностей нанотрубок и пустых клеточных молекул, – в которых атомы б-координированы, находясь не только в вершинах, но и в центрах атомных колец в виде плоских или соответствующим образом изломанных правильных гексагонов [2–5]. В настоящее время имеется целый ряд теоретических и экспериментальных подтверждений стабильности подобных наносистем бора, а также предложений по их применениям в технике (ссылки см. в обзоре [6]).

Для нанотехнологии важно на атомном уровне контролировать структуру материала. Благодаря существенной анизотропии механических свойств исходного листа, из фрагментов которого сворачиваются трубки, нанотюбулярный бор относится к числу материалов, позволяющих подобный контроль [7]. Тем самым он обладает важным преимуществом перед нанотюбулярным углеродом – наиболее известным

наноматериалом, – для которого трудно определять хиральность составляющей нанотрубки с данным диаметром. В настоящей работе геометрическую модель структуры, разработанную нами ранее для регулярных нанотрубок бора, мы распространяем на хиральные и вырожденные формы нанотюбулярного бора.

Геометрические модели нанотрубок бора

Важным этапом в определении структуры любой наносистемы является построение адекватной геометрической модели и его расчет. Такие характеристики, как диаметр цилиндрической поверхности, на которой лежат атомные узлы, постоянная одномерной кристаллической решетки, число атомов в элементарной ячейке и т. д., для нанотрубок бора могут быть аналитически найдены в рамках адаптированного на случай бора варианта [8] обычной модели, рассматривающей трубку как результат сворачивания фрагмента соответствующего листа (обратим внимание, что введенное в этой работе правило деления нехиральных нанотрубок бора на зигзагообразные и креслообразные противоположно тому стандартному правилу, которое принято для углеродных нанотрубок и которому мы здесь следуем, как и во всех наших прежних работах). Однако эта модель непригодна для ультрамалых нанотрубок, для которых отличие реальной полиэдрической формы от идеальной цилиндрически искривленной более чувствительно.

Основываясь на допущениях, что в нанотрубках бора (1) длины всех связей равны и (2) все атомы лежат на одной и той же цилиндрической поверхности, была предложена так называемая идеализированная геометрическая модель Ли–Кокса–Хилла [9, 10]. Она для нанотрубки с произвольными хиральными индексами приводит к системе точных, но трансцендентных соотношений, и поэтому вычисление с их помощью значений геометрических параметров затруднительно. Одновременно автор по полиэдрической

модели рассчитал структуры нехиральных – зигзагообразных и креслообразных – нанотрубок бора [11–13]. Была продемонстрирована возможность аналитического представления диаметров $D_{(n,0)}$ и $D_{(n,n)}$, и постоянных одномерной решетки $L_{(n,0)}$ и $L_{(n,n)}$, этих нанотрубок через длины связей, $d_{(n,0)}$ и $d_{(n,n)}$, и индекс $n = 1, 2, 3, \dots$:

$$\frac{D_{(n,0)}}{d_{(n,0)}} = \frac{\sqrt{3}}{2 \sin \pi / 2n},$$

$$\frac{D_{(n,n)}}{d_{(n,n)}} = \frac{1 - \delta_{n1}}{\sin \pi / n},$$

$$\frac{L_{(n,0)}}{d_{(n,0)}} = 1,$$

$$\frac{L_{(n,n)}}{d_{(n,n)}} = \sqrt{4 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2 \pi / 2n}}.$$

Здесь для устранения расходимостей при $n = 1$ введен символ Кронекера δ_{n1} . В обоих случаях число атомов в элементарных ячейках, $N_{(n,0)}$ и $N_{(n,n)}$, одинаково:

$$N_{(n,0)} = 2n = N_{(n,n)}.$$

Для нехиральных нанотрубок также в аналитической форме вычисляются координаты атомных узлов и межатомные расстояния. По этой причине нашу модель мы называем аналитической полиэдрической моделью.

Хиральные нанотрубки бора

Чтобы сохранить аналитичность формы выражения геометрических параметров и в случае хиральных нанотрубок бора, из приведенных выше соотношений мы построим

интерполяционные формулы их диаметра $D_{(n,m)}$ и постоянной одномерной решетки $L_{(n,m)}$:

$$\frac{D_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \frac{1}{2 \sin \pi / 2n} \sqrt{3 - \frac{m}{n} \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2 \pi / 2n} \right)},$$

$$\frac{L_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \sqrt{1 - \frac{m}{n} \left(1 - \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2 \pi / 2n} \right) \right)},$$

которые совпадают с точными при предельных значениях $m = 0$ и $m = n$ другого индекса нанотрубки $0 \leq m \leq n$. Здесь $d_{(n,m)}$ – длина связей в хиральной нанотрубке.

Очевидно и то, что число атомов в элементарной ячейке нанотрубки бора любой хиральности $N_{(n,m)}$ не зависит от индекса m и определяется лишь индексом n :

$$N_{(n,m)} = 2n.$$

Вырожденные формы нанотрубок бора

Заметим, что для ряда «нанотрубок» бора с малыми диаметрами координационное число атомов меньше 6, что противоречит условиям геометрической модели.

Зигзагообразная «нанотрубка» (1, 0) представляет собой плоскую зигзагообразную атомную цепочку, в которой углы излома точно равны $\pi/3$. Благодаря этому каждый атом помимо двух связей с соседями по цепочке образует еще 2 параллельные оси трубки связи. Так что координационное число атомов этой структуры составляет 4. Это по сути есть лента, представляющая собой плотноупакованную пару линейных атомных цепочек. Креслообразная «нанотрубка» (1, 1) по идее также является плоской зигзагообразной атомной цепочкой, в которой, однако, углы излома превосходят $\pi/3$. Следовательно, в этом случае 2 дополнительные связи не образуются и координационное число атомов остается равным

2. Нетрудно догадаться, что наиболее устойчивое состояние будет соответствовать простой прямолинейной цепочке (т. е. предельному углу излома π). Креслообразную «нанотрубку» (2, 2) можно себе представить как линейную цепочку правильных тетраэдров с атомами бора в вершинах, которые сращены друг с другом перпендикулярными к оси трубки ребрами. Координационное число атомов в этой структуре равно 5.

Несмотря на то что координированность этих вырожденных форм снижена, для них приведенные выше формулы работают. Атомы всех остальных нанотрубок бора характеризуются координационным числом 6.

Заключение

Вырожденные формы, конечно же, не смогут реализовываться уединенно. Однако совместно они могут образовывать ультрананомасштабные волокна, в которых будут восстановлены недостающие связи. Кроме того, вырожденные структуры могут служить сердцевинной многостенных нанотрубок бора. Приведенная выше формула для диаметра $D_{(n,m)}$ нанотрубки бора определяет диаметр цилиндра, на котором располагаются ядра составляющих атомов. При расчете геометрии комплексных нанотрубчатых форм бора следует учитывать, что внутренний диаметр нанотрубки меньше на $d_{(n,m)}$, а внешний диаметр – больше на $d_{(n,m)}$.

Литература

1. Цагарейшвили, Г.В. Получение и структура бора / Г.В. Цагарейшвили, М.Е. Антадзе, Ф.Н. Тавадзе. – Тбилиси. Мецниереба, 1991.
2. Boustani, I. Systematic LSD investigation on cationic boron clusters B_n^+ ($n = 2 - 14$) / I. Boustani // Int. J. Quantum Chem. – 1994. – Vol. 52, no. 4. – P. 1081–1111.

3. Boustani, I. Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study / I. Boustani // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 240, no. 1–3. – P. 135–140.
4. Boustani, I. New convex and spherical structures of bare boron clusters / I. Boustani // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 133, no. 1. – P. 182–189.
5. Boustani, I. New quasi-planar surfaces of bare boron / I. Boustani // *Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 370, no. 2–3. – P. 355–363.
6. Chkhartishvili, L. Micro- and nano-structured boron. / L. Chkhartishvili // *Boron – Compounds, Production and Application* / yd. G.L. Perkins. – NY: Nova Sci. Publ. Inc., 2010. – Ch. 6.
7. Kunstman, J. An approach to control the radius and the chirality of nanotubes / J. Kunstman, A. Quandt, I. Boustani // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18, no. 155703. – 3 p.
8. Gindulyte, A. Proposed boron nanotubes / A. Gindulyte, W.N. Lipscomb, L. Massa // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37, no. 25. – P. 6544–6544.
9. Lee, R.K.F. An exact polyhedral model for boron nanotubes / R.K.F. Lee, J. Cox, J.M. Hill. // *J. Phys. A: Math. & Theor.* – 2009. – Vol. 42, no. 065204. – 23 p.
10. Lee, R.K.F. The geometric structure of single-walled nanotubes / R.K.F. Lee, J. Cox, J.M. Hill // *Nanoscale.* – 2010. – Vol. 2, no. 6. – P. 859–872.
11. Chkhartishvili, L. On quasi-classical estimations of boron nanotubes ground-state parameters / L. Chkhartishvili // *J. Phys.: CS.* – 2009. – Vol. 176, no. 012013. – 9 p.
12. Chkhartishvili, L. Molar binding energy of the boron nanosystems / L. Chkhartishvili // *Proc. 4th Int. Boron Symp.* / eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. İphar. – Eskişehir: OGU, 2009. – P. 153–160.
13. L. Chkhartishvili. Nanotubular boron: Ground-state estimates / L. Chkhartishvili // *New Develop. Mat. Sci.* / eds. E. Chikoidze, T. Tchelidze. – NY: Nova Sci. Publ. Inc. – 2010. – Ch. 8.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ZnO,
ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКЕ GaAs (100) МЕТОДОМ
ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ**

А. В. Коваленко, К. Ю. Полозов

Днепропетровский Национальный Университет имени Олеся
Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010, Украина,
e-mail: polozovk@yandex.ru

Оксид цинка как материал для микроэлектроники исследуется на протяжении нескольких десятилетий. За это время интерес к получению и исследованию структур на его основе не только не уменьшился, но и возрос. Это обусловлено тем, что ZnO имеет сравнительно большую ширину запрещенной зоны (3,4 эВ), большую энергию связи экситона (60 мэВ при комнатной температуре), что позволяет рассматривать его как весьма перспективный материал для различных оптоэлектронных устройств, работающих в ближнем УФ диапазоне спектра. Среди прочих особенностей следует отметить, что оксид цинка прозрачен в видимой области спектра, обладает высокой радиационной стойкостью, пьезоэлектрическими, ферромагнитными свойствами [1].

Монокристаллические пленки ZnO высокого качества выращиваются в основном при помощи методов молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазной эпитаксии, в том числе с использованием металлоорганических соединений.

Наиболее качественные пленки ZnO получают методом молекулярно-лучевой эпитаксии, которая позволяет синтезировать монокристаллическую пленку на поверхности большой площади. Перспективным методом синтеза является и метод газофазной эпитаксии. Эта технология характеризуется

сравнительно низкими температурами роста ($T_p=150 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$) и рабочим давлением газов, близким к атмосферному, что позволяет упростить конструкцию ростовой установки и удешевить технологию выращивания пленок, сохраняя возможность получения достаточно качественных структур. Следует отметить еще ряд преимуществ этой технологии перед другими методами, а именно: в данном методе создаются широкие возможности для введения в пленку легирующих добавок, коррекции стехиометрии состава выращиваемой пленки, создания квантоворазмерных структур – тонких пленок, одиночных квантовых ям, сверхрешеток и квантовых точек [2].

Целью данной работы является изучение оптических свойств и структуры пленок ZnO, выращенных на подложке GaAs (100) методом газофазной эпитаксии.

Для получения эпитаксиальных структур была использована установка, схема реактора которой приведена на рис. 1.

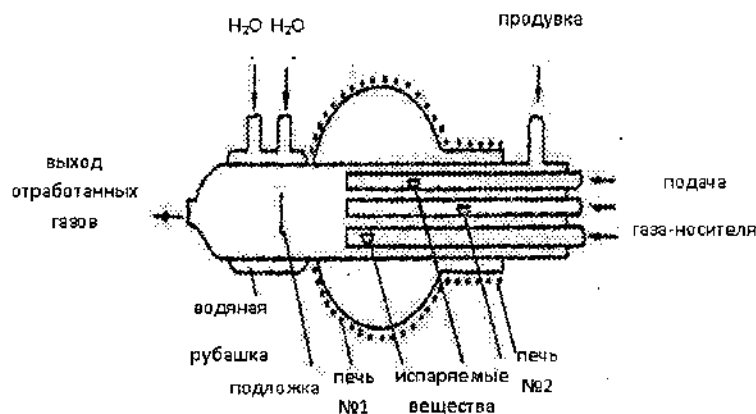


Рис. 1. Схема реактора установки для выращивания эпитаксиальных структур методом газофазной эпитаксии

Основным функциональным элементом установки является горизонтальный реактор проточного типа из кварцевого стекла, условно разделенный на три зоны: зону испарения (испаряемые вещества, расположенные в соответствующей кварцевой трубке при определенной температуре), зону реакции испаряемых компонентов (место перед подложкой) и зону роста (поверхность подложки). В зонах испарения и реакции с помощью двух независимых печей могут поддерживаться необходимые температуры. Температура ростовой зоны обычно гораздо ниже температуры зон испарения и реакции. Для эффективного охлаждения вокруг нее сформирована водяная рубашка. Такая конструкция позволяет создать область большого градиента температуры на границе ростовой зоны и зоны реакции компонент, ослабить процессы термодиффузии, тем самым обеспечивая резкие границы между пленкой и подложкой и отдельными полупроводниковыми слоями при выращивании сложных структур. Располагая подложку в различных участках этой области, можно производить рост пленок при различных температурах. Для задания необходимых температур используются блоки регуляторов мощности печей, позволяющие с достаточной точностью задавать, контролировать и стабилизировать температурный режим. Для подвода газообразных компонентов и осуществления их дозированной подачи служит блок коммутации газовых потоков, управляемый персональным компьютером.

Ростовой эксперимент производился следующим образом. До нагрева в зоне роста устанавливалась подложка и в течение 10–15 секунд производилась продувка азотом для вытеснения воздуха из реактора. Далее одновременно с подачей водяного охлаждения включался нагрев электрических печей. В ходе эксперимента в зоне реакции поддерживалась температура 930 °С, что несколько выше температуры кипения цинка (906,2 °С).

После выхода печи на требуемый температурный режим включалась продувка реактора слабым потоком азота. В области наибольшей температуры в кварцевой трубке располагался источник цинка. Через эту трубку в заданной пропорции подавалась смесь азота и воздуха. Подложки в ходе эксперимента располагались при разных температурах в диапазоне $T_p = 200 - 500$ °С.

Исследование полученных образцов производилось с помощью фотолюминесцентной спектроскопии, рентгенодифракционного анализа и электронной микроскопии. Спектры фотолюминесценции и типовая штрих-диаграмма рентгенодифракционного анализа полученных пленок ZnO на подложке GaAs (100) представлены на рис. 2.

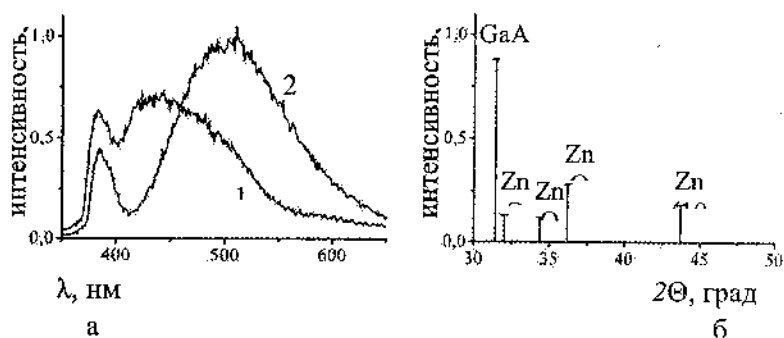


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции при $T = 300$ К пленки ZnO, выращенной на подложке GaAs (100) (а), полученной при температуре роста $T_p = 320$ °С (1) и $T_p = 200$ °С (2), и штрих-диаграмма рентгенодифракционного анализа (б)

В спектрах фотолюминесценции полученных образцов наблюдается УФ полоса с максимумом вблизи $\lambda_{max} = 380$ нм и полосы в видимой части спектра: $\lambda_{max} \sim 450$ нм для кривой 1 и $\lambda_{max} \sim 515$ нм для кривой 2. Полосу в ультрафиолетовой области спектра приписывают рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар, а полосы в видимой части спектра —

различным дефектам структуры оксида цинка. Наиболее часто наблюдаемые полосы $\lambda_{max} = 450 - 550$ нм связывают обычно с наличием кислородных вакансий [3–5]. Следует отметить, что кривые 1 и 2 соответствуют структурам, сформированным при разных технологических условиях роста. Пленка № 1 была выращена при температуре $T_p \sim 350$ °С и составе подаваемой газовой смеси воздух: $N_2 = 5:1$, а пленка № 2 — при температуре $T_p \sim 200$ °С и соотношении воздух: $N_2 = 1:1$.

Дифракционный спектр показывает наличие максимумов при значениях углов $2\Theta = 31,8^\circ; 34,4^\circ; 36,2^\circ$, которые характерны для плоскостей ZnO (100), (002) и (101) соответственно, а также максимум при угле $2\Theta = 43,6^\circ$, свидетельствующий о наличии избыточного Zn (101). Полученные данные хорошо согласуются с результатами других работ по изучению кристаллических структур оксида цинка [4, 5].

Типичная морфология поверхности полученных пленок приведена на рис. 3.

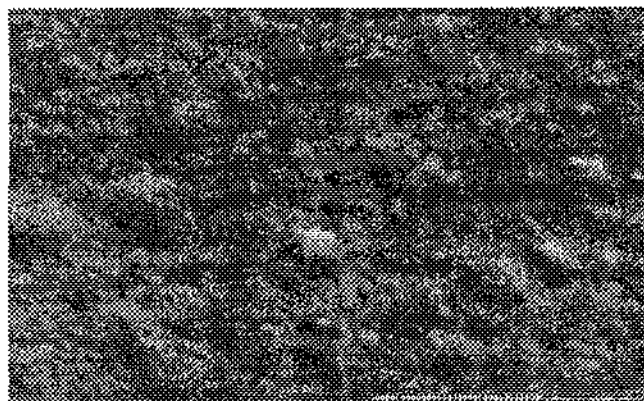


Рис. 3. Изображение поверхности пленки ZnO, полученной методом газовой эпитаксии на подложке GaAs (100)

Исходя из полученной информации и результатов дифракционного анализа, можно сказать, что выращенные пленки имеют поликристаллическую структуру.

Путем подбора технологических параметров роста с помощью данной ростовой технологии возможно получение на подложках GaAs (100) также и монокристаллических пленок ZnO, а использование импульсной подачи ростового материала в зону роста при одновременном уменьшении времени роста позволит получать квантовые точки ZnO.

Литература

1. Кузьмина, И.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. – М.: Наука, 1984. – С. 165–203.
2. Tischchenko, V. Characterization of ZnSe nanocrystals grown by vapor phase epitaxy / V. Tischchenko, A. Kovalenko // *Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2006. – Vol. 32, no. 12. – P. 1545–1550.
3. Yao, B.D., Chan, V.F., Wang, N. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, no. 4. – P. 757–759.
4. Kumari, L. Synthesis, structure and optical properties of zinc oxide hexagonal microprisms / L. Kumari, W. Z. Li // *Cryst. Res. Technol.* – 2010. – Vol. 45, no. 3. – P. 311–315.
5. Бураков, В.С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления / В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько // *Журн. техн. физики.* – 2011. – Т. 81, вып. 2. – С. 89–97.

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $\text{CoSb}_{1,82-3,5}$ (30 нм)/ SiO_2 (100
нм)/ $\text{Si}(001)$ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

**Ю.Н. Макогон¹, Е.П. Павлова¹, С.И. Сидоренко¹,
Г. Беддис², Т.И. Вербицкая¹, М. Даниэль²,
Р.А. Шкарбань^{1(*)}**

¹Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
03056, проспект Победы, 37, Киев, Украина

²Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, 70,
Reichenhainer Street, 09126, Germany

*R_Shkarban@ukr.net

Вступление

В последние годы из-за всемирной энергетической проблемы все больше внимания уделяется исследованию термоэлектрических материалов, которые используются для преобразования отработанного тепла в электричество. Наноразмерные пленки имеют значительно большую термоэлектрическую эффективность ZT , чем объемные материалы [1]. Среди известных термоэлектрических наноматериалов перспективными являются пленки на основе скуттерудита CoSb_3 [2]. Термоэлектрическая эффективность этих материалов рассчитывается по формуле $ZT = S^2\sigma T/k$, где T , S , σ и k – абсолютная температура, коэффициент Зеебека, электрическая проводимость и коэффициент теплопроводности (k включает k_e – теплопроводность, обеспечиваемую электронами, и k_ϕ – теплопроводность, обеспечиваемую фононами) [3]. Высокие значения ZT требуют высокого энергетического фактора ($S^2\sigma$) и низкой теплопроводности k . В значительной мере термоэлектрическая эффективность зависит не только от фазового состава, а и от структуры – размера зерен, присутствия пор в структуре пленки [4].

Целью работы является определение влияния условий осаждения и термической обработки на структурно-фазовый состав и электропроводящие свойства наноразмерной пленочной композиции (НПК) $\text{CoSb}_{1,82-3,5}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$.

Получение образцов

НПК $\text{CoSb}_{1,82-3,5}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ получены осаждением в высоком вакууме ($9,3 \cdot 10^{-10}$ Па) пленок составов $\text{CoSb}_{1,82-3,5}$ толщиной 30 нм на подложку монокристаллического кремния $\text{Si}(001)$ со слоем диоксида SiO_2 толщиной 100 нм в высоком вакууме ($9,3 \cdot 10^{-10}$ Па). Температура подложки ($T_{\text{п}}$) – 290 К и 470 К. Образцы отжигались в атмосфере азота в интервале температур 720 – 970 К в течение 30 с при каждой температуре, а также в вакууме $\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в интервале температур 290 – 720 К. Скорость нагрева при отжиге в вакууме составляла 0,5 град/с. Исследования фазового состава и структуры НПК проводились с помощью методов физического материаловедения: рентгеноструктурного фазового анализа (методом Дебая-Шерера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей и дифрактометрическим методом), резистометрии (четырёхзондовый метод), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный фазовый анализ НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ показал, что после осаждения в пленках наблюдается двухфазное состояние – фазы CoSb_2 с моноклинной кристаллической решеткой и CoSb_3 с кубической кристаллической решеткой скуттерудита.

После отжигов в атмосфере азота в интервале 720 – 970 К в НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ двухфазный состав сохраняется. При этом интенсивности дифракционных максимумов фаз CoSb_2 и CoSb_3 уменьшаются и наблюдается появление точечных рефлексов, что связано с ростом зерен этих фаз.

Исследование морфологии поверхности НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ методами РЭМ и АСМ показало,

что после осаждения и отжига в интервале температур 720 – 970 К пленки сплошные с равномерно распределенными фазами.

Структурные изменения в НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при отжигах связаны в первую очередь с процессами коагуляции зерен и их ростом. Размеры зерен антимонидов CoSb_2 и CoSb_3 в исследованных композициях после осаждения составляют порядка 100 нм и увеличиваются после отжига приблизительно до 500 нм.

В зависимости от химического состава НПК и температуры отжига, кроме роста зерен, возможно образование пор, их рост и исчезновение. Так, например, в НПК $\text{CoSb}_{2,4}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ с концентрацией Sb – 70,6 ат. % после отжига при температуре 820 К наблюдается появление пор размером 70 – 80 нм. Поры равномерно распределены и занимают 6 % поверхности пленки. При повышении температуры отжига с 870 до 920 К и активизации диффузионных процессов поры увеличиваются в размере до 350 нм. Площадь, которую они занимают на поверхности пленки, увеличивается до 15 %. Увеличение количества сурьмы приводит к тому, что в НПК $\text{CoSb}_{2,51}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ наличие пор, равномерно распределенных по поверхности, наблюдается после осаждения. Размер пор составляет 120 нм.

Как наличие пор в пленке, так и уменьшение размера зерен способствуют уменьшению теплопроводности за счет рассеивания фононов на границах зерен и пор. Таким образом, образование и присутствие пор при отжигах в НПК $\text{CoSb}_{(2,4-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ способствуют увеличению безразмерного коэффициента ZT , так как приводят к уменьшению коэффициента теплопроводности. Как установлено в [4], в пленочной системе $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ ($x = 0,1$ и $x = 0,2$) присутствие пор увеличивает термоэлектрическую эффективность в 2 раза. Таким образом, можно предположить, что наличие пор и сравнительно незначительный размер зерен соответствующих фаз способствуют уменьшению фоновой составляющей теплопроводности за счет рассеивания фононов на границах зерен кристаллической структуры и увеличению ZT .

Температурная зависимость электросопротивления исследована в НПК $\text{CoSb}_{(3,3,5)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, которые были осаждены при $T_{\text{п}} = 290 \text{ К}$ и 470 К .

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что фазовый состав в пленках химических составов CoSb_3 и $\text{CoSb}_{3,5}$ зависит от температуры подложки при осаждении. При повышении температуры подложки до 470 К кристаллизация происходит при осаждении и в пленках формируется скуттерудит CoSb_3 . Кроме того, фиксируется небольшое количество фазы CoSb_2 . В процессе термического нагрева в вакууме до температуры 720 К фазовый состав остается неизменным.

При уменьшении температуры подложки до 290 К при осаждении пленки составов CoSb_3 и $\text{CoSb}_{3,5}$ находятся в рентгеноаморфном состоянии. При нагреве до температуры 720 К происходит кристаллизация. Формируется фаза CoSb_3 и порядка 2–3 % фазы CoSb_2 .

Установлено, что электропроводящие свойства НПК при нагреве и охлаждении зависят от структурно-фазового состава пленки. Электросопротивление НПК $\text{CoSb}_3(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, осажденной при температуре подложки 470 К , с повышением температуры нагрева от комнатной до 720 К уменьшается приблизительно в 7,5 раз с $0,62$ до $0,08 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ (рис. 1, кривая 1).

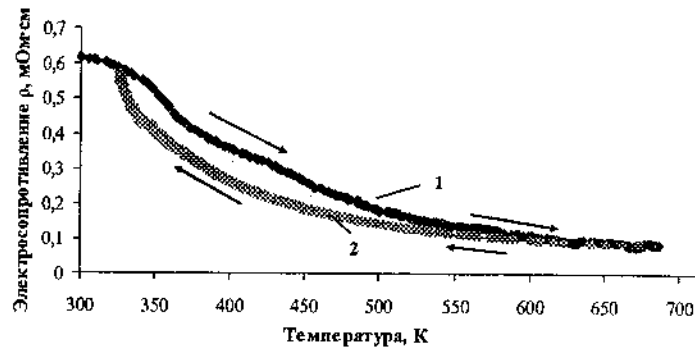


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления НПК $\text{CoSb}_3(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при нагреве и охлаждении. Температура подложки при осаждении – 470 К .
1 – кривая нагрева, 2 – кривая охлаждения

При охлаждении и уменьшении температуры до комнатной происходит увеличение электросопротивления, значения которого как при нагреве, так и при охлаждении совпадают, что связано с неизменным фазовым составом в процессе термического нагрева и наличием в пленке ионного типа проводимости, так как фаза CoSb_3 является узкозонным полупроводником (рис. 1, кривая 2).

Электросопротивление НПК $\text{CoSb}_{3,5}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, осажденной при температуре подложки 290 К, с ростом температуры нагрева до 720 К увеличивается с 0,08 до 0,6 мОм·см (рис. 2, кривая 1). При охлаждении до комнатной температуры уже при 470 К происходит увеличение электросопротивления приблизительно до 5 мОм·см (рис. 2, кривая 2).

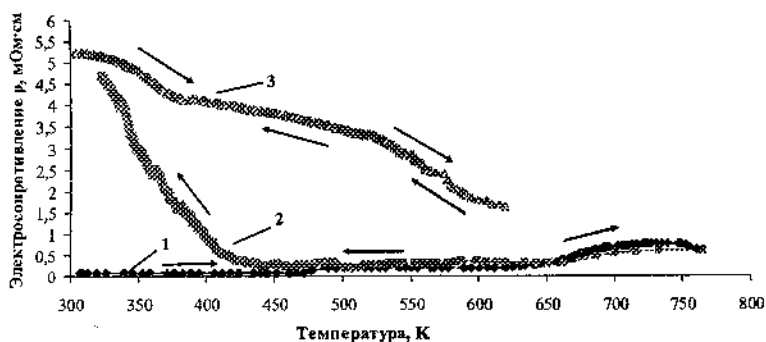


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления НПК $\text{CoSb}_{3,5}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при нагреве и охлаждении. Температура подложки при осаждении – 290 К. 1 – кривая нагрева, 2 – кривая охлаждения, 3 – повторная кривая при нагреве и охлаждении

Это объясняется формированием фазы CoSb_3 из аморфного состояния при повышенных температурах. После повторного нагрева НПК $\text{CoSb}_{3,5}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ наблюдается уменьшение, а при охлаждении – увеличение значения электросопротивления (рис. 2, кривая 3).

Это свидетельствует о том, что уже после первого нагрева из аморфного состояния в НПК сформировалась фаза CoSb_3 , и поэтому поведение кривой электросопротивления при нагреве и охлаждении аналогично рис. 1. В пленке наблюдается наличие йонного типа проводимости.

Выводы

Установлено, что в наноразмерных пленочных композициях $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ после осаждения и после отжига формируется двухфазное состояние – антимониды CoSb_2 с моноклинной кристаллической решеткой и CoSb_3 с кубической кристаллической решеткой типа скуттерудита.

Образование, рост и исчезновение пор в НПК $\text{CoSb}_{(2,4-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ зависят не только от химического состава, а и от температуры отжига.

Фазовый состав НПК $\text{CoSb}_{(3,3,5)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ зависит от температуры подложки при осаждении. При $T_p = 290 \text{ К}$ в пленке наблюдается рентгеноаморфное состояние. При $T_p = 470 \text{ К}$ происходит кристаллизация антимонида CoSb_3 .

Температурная зависимость электросопротивления НПК $\text{CoSb}_{(3,3,5)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ зависит от фазового состава пленки и имеет полупроводниковый характер.

Литература

1. Епремян, А.О. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов / А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян. – [Б.м.], 2005. – С. 10.
2. Безносиков, Б.В. Кристаллохимия и прогноз соединений со структурой типа скуттерудита / Б.В. Безносиков, К.С. Александров. – // Красноярск, 2005. – С. 4–6.
3. Макогон, Ю.М. Формування фазового складу і структури в нанорозмірних плівкових композиціях $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2/(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ – функціональних елементах термоелектрики / Ю.М. Макогон [та інші.] // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – Київ, –2010. – С. 40–44.
4. He, Q. The great improvement effect of pores on ZT in $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ system / Q. He, Sh. Hu, X. Tang // Applied physics letters. – 2008. – Vol. 93. – P. 042108.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

**В.В. Воропаев¹, Г.Н. Горбацевич², В.А. Струк¹,
С.В. Авдейчик¹**

¹Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,
г. Гродно, Беларусь, e-mail: aleks@grsu.by

²Гродненский механический завод, г. Гродно, Беларусь

Политетрафторэтилен (фторопласт-4), модифицированный наполнителями, широко применяют для изготовления герметизирующих и триботехнических изделий для статических и подвижных соединений с повышенными техническими требованиями [1–5].

Главным недостатком фторопластовых нанокompозитов, полученных по традиционным технологиям, остается относительно рыхлая, пористая структура, особенно характерная при содержании наполнителя, превышающем 10 % мас. Поэтому большинству промышленно выпускаемых фторкомпозитов свойственен негативный эффект снижения исходных показателей деформационно-прочностных характеристик матрицы (ПТФЭ) при введении в состав наполнителей различной природы, состава и технологии получения, в том числе высокопрочных и наноразмерных [6].

В значительной степени этот негативный эффект обусловлен недостаточной гомогенностью композита, получаемого механическим перемешиванием порошкообразных и коротковолокнистых компонентов, который является полуфабрикатом для получения изделий и заготовок.

На рис. 1, а представлена характерная структура композита на основе ПТФЭ, наполненного углеродным волокном (УВ), которое при определенных режимах обработки приобретает характерные признаки нанонаполнителя [2, 3]. Выделены участки материала, на которых наблюдается повышенная концентрация УВ. При нагружении образца из композиционного материала в этих областях наблюдается

концентрация напряжений, вследствие чего они становятся источниками появления трещин и приводят к разрушению изделия.

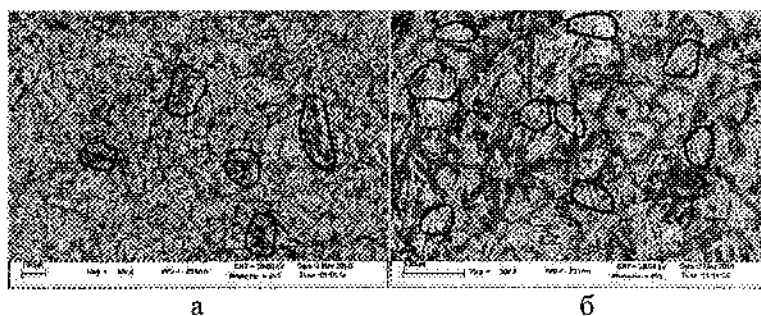


Рис. 1. Низкотемпературный скол образца нанокomпозиционного материала из фторопласта-4, наполненного УВ: а – при увеличении $\times 200$; б – при увеличении $\times 500$

Характерной особенностью нанокomпозитов, содержащих УВ, является низкая прочность граничных слоев, которая не позволяет наполнителю в полной мере реализовать свои армирующие характеристики. На рис. 1, б показаны участки разрушения композита по границе раздела «матрица-наполнитель», свидетельствующие о низком уровне адгезионного взаимодействия компонентов. Поэтому важнейшей задачей для производителей фторопластовых композитов является поиск эффективных методов улучшения параметров их эксплуатационных характеристик путем повышения монолитности композита и увеличения адгезионного взаимодействия на границе раздела «матрица-наполнитель».

При разработке технологий использовали принцип механохимической активации, который реализовывали по двум основным направлениям:

- 1) повышение степени монолитизации заготовок при специальной термообработке;
- 2) повышение степени межфазного взаимодействия компонентов материала.

По первому направлению использовали технологию

всестороннего сжатия [3–6], усовершенствованную на основе данных о фазовых превращениях ПТФЭ, свойствах полимера в различных состояниях, а также информации об особенностях теплового расширения заготовок полуфабрикатов из фторкомпозитов. В исходном варианте эта технология предполагала заключение заготовок из композиционного материала в специальную оснастку и создание перед термообработкой предварительного натяга или режима «жесткого заневоливания».

Для уменьшения потерь от брака и получения стабильно высоких параметров деформационно-прочностных характеристик запатентованный способ был доработан следующим образом. Перед спеканием заготовки устанавливали зазоры между внутренней поверхностью оправки и внешней поверхностью заготовки для ограничения объема ее теплового расширения при температуре свыше 300 °С, когда материал матрицы находится в высокоэластическом состоянии.

Использование оснастки с технологическими зазорами обеспечивает механохимическое модифицирование компонентов, увеличивает монолитность заготовки и приводит к повышению показателей ее деформационно-прочностных характеристик (рис. 2).

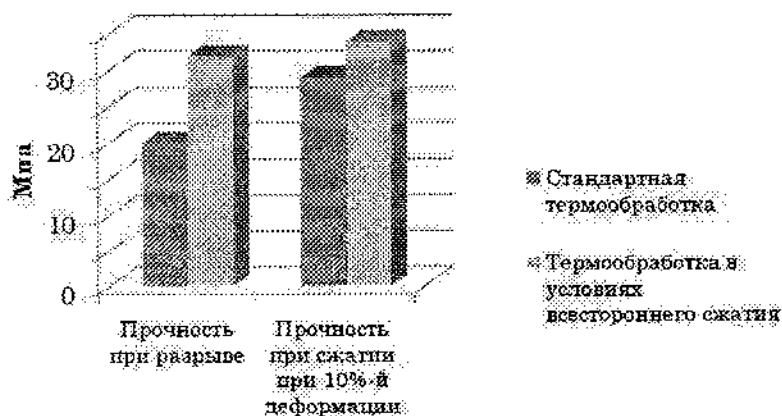


Рис. 2. Сравнительные характеристики нанокompозитов на основе ПТФЭ, полученных по различным способам термообработки. Содержание наполнителя 20 % масс.

Эффект упрочнения, вероятно, обусловлен следствием суммарного действия нормальных и тангенциальных напряжений на границе раздела матрица-наполнитель, приводящего к взаимодействию макрорадикальных продуктов механокрекинга матрицы ПТФЭ с активными центрами наполнителя и снижению дефектности граничного слоя вследствие заполнения микронеровностей поверхности частиц модификатора матричным полимером благодаря механохимическому пластифицированию.

Повышение степени межфазного взаимодействия компонентов материала осуществляли по двум направлениям:

– предварительной обработкой наполнителя функциональными компонентами;

– дополнительной механоактивацией композиции.

Предварительную обработку углеродной ленты осуществляли путем трибостатического напыления ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). Использование УПТФЭ обусловлено специфическим строением макромолекул, характеризующихся наличием двойных связей, боковых ответвлений, концевых группировок различного состава, проявляющимся в способности при термодеструкции образовывать активные фторуглеродные фрагменты. Эти радикалы могут вступать во взаимодействие с активными центрами на поверхности частиц наполнителя, обеспечивая формирование граничного слоя между фторопластовой матрицей и наполнителем, обладающего минимальным количеством дефектов.

Известно, что при получении нанопополнителей путем измельчения углеродного волокна в дисмембраторе, смешивании композиции происходит активация частиц вследствие соударения их между собой и об элементы смесителя либо измельчителя [1–4, 7]. Однако в некоторых случаях эффект недостаточен для того, чтобы обеспечить высокие прочностные характеристики композиционного материала, например при более высоких степенях наполнения.

В целях уменьшения пористости изделия или заготовки из нанокompозита и повышения эффективности процесса монолитизации при спекании целесообразно производить

предварительную механоактивацию (МА) приготовленной композиции путем пропускания ее между двумя вращающимися валками.

При использовании технологии МА компонентов достигаются следующие эффекты:

1) частицы фторопластовой матрицы приобретают характерную волокнообразную форму, что повышает способность нанокompозита к образованию монолитных блоков холодным прессованием;

2) частицы композиционного материала приобретают трибоэлектрический заряд, что улучшает взаимодействие наполнителя с фторопластовой матрицей при последующем смешивании, прессовании и термообработке.

Применение технологии МА позволяет повысить прочностные характеристики высоконаполненных нанокompозитов на 40–50 % по сравнению с композитами, переработанными по традиционным технологиям (рис. 3). Сочетание различных технологий, например МА и ВС, дополнительно повышает значение прочностных характеристик композитов на 20–30 %, что косвенно свидетельствует об активизации процессов межфазного взаимодействия в композиционном материале и повышении степени монолитизации заготовок.



Рис. 3. Прочностные характеристики нанокompозитов на основе ПТФЭ, содержащих 25 % масс. UV

Таким образом, при использовании разработанных технологических решений достигается заметный прогресс в совершенствовании технологии нанокomпозиционных материалов на основе фторопласта. Как следствие, снижастся зависимость показателей полуфабрикатов и изделий от качества исходного фторопласта.

Разработанные элементы технологии ВС используют при изготовлении заготовок из материалов «Флувис», «Вакофлувис» и «Суперфлувис», которые применяют для изготовления изделий триботехнического и герметизирующего назначения.

Литература

1. Сиренко, Г.А. Антифрикционные карбопластики / Г.А. Сиренко. – К.: Техника, 1985. – 195 с.

2. Охлопкова, А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе полимеров и ультрадисперсных керамик: дис. д-ра техн. наук. / А.А. Охлопкова. – Якутск, 2000. – 269 л.

3. Горбацевич, Г.Н. Структура и технология углеродных герметизирующих материалов для статических и подвижных уплотнений: дис. канд. техн. наук. – Гродно, 2002. – 138 л.

4. Горбацевич, Г.Н. Самосмазывающиеся материалы в машиностроении, химической промышленности: прошлое, настоящее, будущее / Г.Н. Горбацевич // Нефтехим. комплекс. – № 5. – 2010. – С. 1–5.

5. Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе полимеров пат. Рос. Федерации на изобретение № 2266925, МПК С08I 5/00, В29С 43/56. / В.А. Струк, Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, Е.В. Овчинников, С.В. Авдейчик, Г.Н. Горбацевич.

6. Способ изготовления изделия из композиционного материала на основе высоковязкого полимера пат. Респ. Беларусь на изобретение № 9396, МПК С08I 5/00, В29С 43/00. – 2004./ В.А. Струк, Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, Е.В. Овчинников, С.В. Авдейчик, Г.Н. Горбацевич.

7. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов / С.В. Авдейчик [и др.]; под ред. В.А. Струка, Ф.Г. Ловшенко. – Гродно: ГГАУ, 2008. – Ч. 2. – 399

**ОСЛАБЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
СВЧ-ДИАПАЗОНА БУМАГОЙ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

Ф.Ф. Комаров¹, О.В. Мильчанин¹, Е.Муноз²,

В.Н. Родионова³, В.Б. Карпович¹, Р.М. Кривошеев¹

¹Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, г. Минск, Республика Беларусь,
e-mail: KomarovF@bsu.by

²Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018, Zaragoza, Spain

³Институт прикладных ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Республика Беларусь

Сформирован материал на основе углеродных нанотрубок, исследованы размерные и структурные характеристики исходных нанотрубок и изготовленной бумаги. Получены характеристики взаимодействия электромагнитного излучения с бумагой из углеродных нанотрубок в диапазоне от 25.5 ГГц до 73.3 ГГц. Обнаружено сильное отражение и сильное ослабление излучения в исследуемой области.

1. Методики формирования бумаги из УНТ и ее характеристики

Для выращивания углеродных нанотрубок использовался метод HiPCO, описанный в работах [1, 2] и представляющий собой разновидность CVD-метода синтеза УНТ.

Полученные УНТ исследовались с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для определения размерных и структурных характеристик. Исследования выполнялись на электронном просвечивающем микроскопе Hitachi-H800 (Япония) с действующим ускоряющим напряжением до 200 кВ. При исследованиях использовались как режим светлого поля, так и многопучковый режим формирования изображения (ПЭМ высокого разрешения). Для

проведения исследований УНТ методом ПЭМ небольшие порции материала углеродных нанотрубок наносились на медные сеточки с помощью клеевого состава, а затем высушивались и помещались в колонну микроскопа.

Бумага из углеродных нанотрубок формировалась путем диспергирования ОУНТ в водном растворе поверхностно-активного вещества Triton X-100 с помощью ультразвуковой обработки и последующей вакуумной фильтрации [2, 3]. Под действием вакуума дисперсия УНТ пропусклась через политетрафторэтиленовый мембранный фильтр (Millipore LS, диаметр пор 5 мкм). В результате на поверхности фильтра из нанотрубок были сформированы тонкие листы бумаги из УНТ толщиной 25–30 мкм. Далее высушенные листы бумаги снимались с фильтра и тщательно промывались в больших количествах воды и метанола для удаления поверхностно-активных веществ, после чего снова высушивались. По завершению процесса сушки бумага отжигалась при температуре до 1000 °С в течение 9 ч в потоке Ar для удаления остатков растворителя и поверхностно-активных веществ.

Исследования структурного состояния и топологии поверхностей бумаги из УНТ выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-806.

Для исследования взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) с бумагой из углеродных нанотрубок бумага помещалась между фланцами волновода, внутри которого возбуждалась стоячая волна. Выполнялось два измерения: сначала без бумаги, а после помещения бумаги в волновод измерялось рассогласование электромагнитного излучения с волноводом. Блок-схема измерений приведена на рис. 1. В качестве параметров, характеризующих взаимодействие излучения с веществом, измерялись величина ослабления электромагнитного излучения и коэффициент стоячей волны (КСВ).

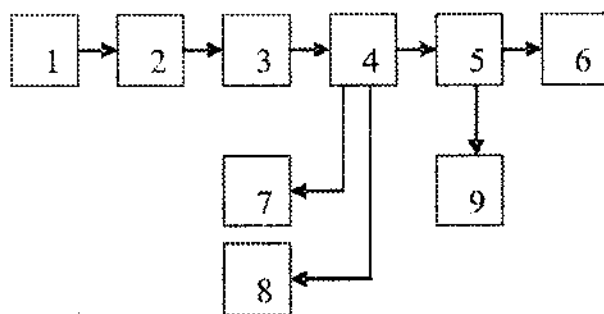


Рис. 1. Блок-схема измерений параметров наноматериалов в СВЧ диапазоне.

1 – генератор, 2 – вентиль, 3 – поляризационный аттенюатор, 4 – направленный ответвитель, 5 – измерительная линия, 6 – резонатор, 7 – электронно-счетный частотомер, 8 – измеритель мощности, 9 – детекторная секция

Измерения проводились в диапазонах частот СВЧ – излучения: 25,5 – 37,8 ГГц, 36,3 – 55,7 ГГц и 53,7 – 73,7 ГГц.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

Полученные методом ПЭМ микрофотографии углеродных нанотрубок, синтезированных методом NiPCO, приведены на рис. 2. На изображениях видно, что отдельные УНТ объединяются в связки, в результате чего материал представлен жгутами, которые насчитывают до нескольких десятков единичных нанотрубок. Точно измерить длину этих связок из-за характерных особенностей материала (объединение и скрученность УНТ) не представлялось возможным. По приблизительным оценкам, она находится в диапазоне от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров. Также видно, что материал содержит включения – углеродные нанокластеры и фуллерены, находящиеся на поверхности нанотрубок, хотя отдельные включения наблюдаются также внутри УНТ. Провести точный статистический анализ диаметра

индивидуальных нанотрубок практически невозможно из-за формирования параллельных связок.

Однако на основании спектров комбинационного рассеяния света, полученных для исходных нанотрубок [1], диаметр УНТ составлял: для линии, определяемой волновым числом 249 см^{-1} , – 0,9 нм и для линии 267 см^{-1} – 0,84 нм. Показано также [1], что массивы УНТ состояли в основном из трубок с металлическим типом проводимости.

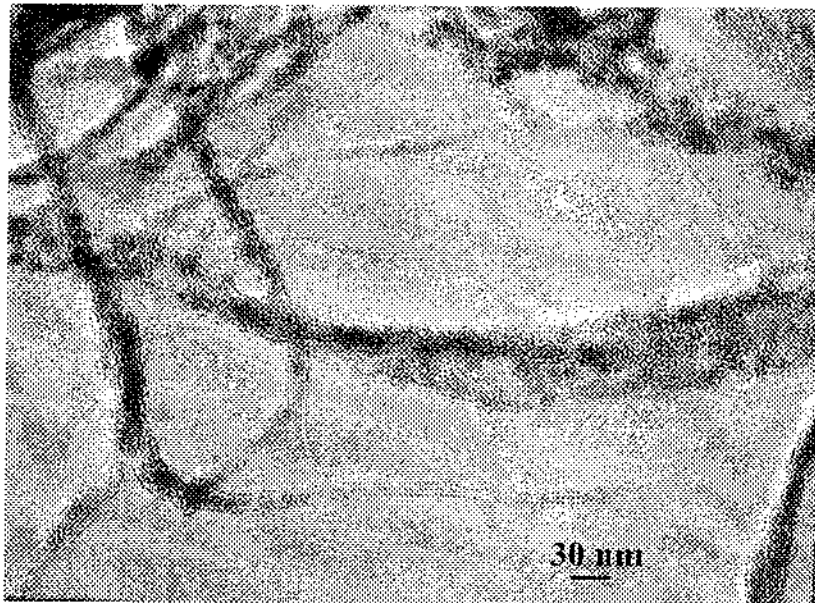


Рис. 2. ПЭМ – микрофотографии углеродных нанотрубок, полученных методом HiPCO в двухпучковом режиме

РЭМ-изображения поверхности бумаги из УНТ представлены на рис. 3. Отличия двух поверхностей бумаги обусловлены методом ее изготовления. В процессе осаждения материала УНТ на фильтры нижняя сторона бумаги имела более гладкую однородную поверхность. На поверхности наблюдаются включения сферической формы с диаметром несколько десятков нанометров, по-видимому, представляющие

собой углеродные кластеры, а также нанокластеры железа. Также видно, что связки углеродных нанотрубок переплетаются между собой, за счет чего обеспечивается механическая прочность бумаги.

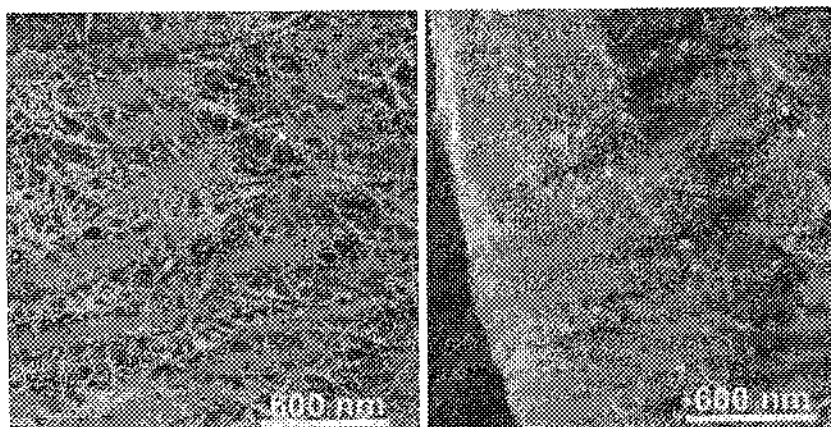


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности бумаги из углеродных нанотрубок

Графики зависимостей коэффициента стоячей волны и отражения от частоты, иллюстрирующие взаимодействие бумаги из углеродных нанотрубок с ЭМИ в различных диапазонах длин волн, приведены на рис. 4, 5. Величина ослабления электромагнитного излучения бумагой из нанотрубок приведена в таблице.

Таблица 1

Величина ослабления электромагнитного излучения бумагой из углеродных нанотрубок в различных диапазонах

№	Диапазон, ГГц	Средняя величина ослабления электромагнитного излучения, дБ
1	25,5 – 36,8	20
2	36,3 – 53,42	37
3	53,41 – 74,3	41

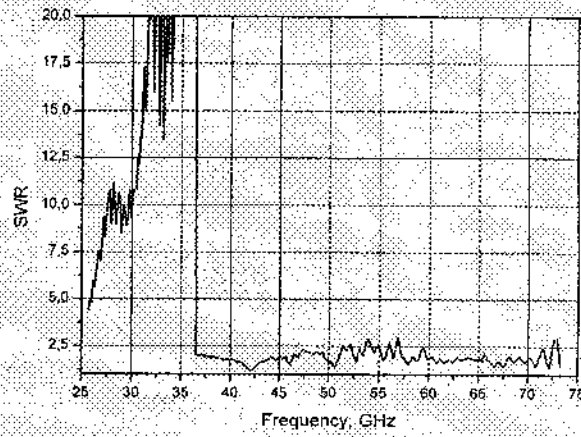


Рис. 4. Коэффициент стоячей волны для бумаги из углеродных нанотрубок в диапазоне частот ЭМИ 25,5 – 73,3 ГГц

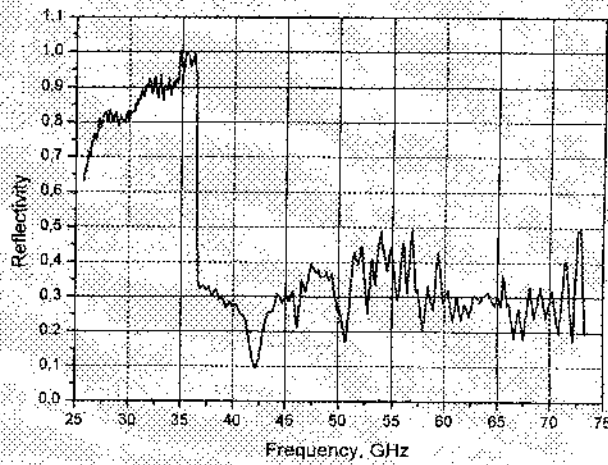


Рис. 5. Величина коэффициента отражения электромагнитного излучения для бумаги из углеродных нанотрубок в диапазоне частот 25,5 – 73,3 ГГц

Согласно результатам работы [5], эффективность экранировки бумагой из УНТ на частоте 10 ГГц составила ~ 28 дБ и ~ 16 дБ – композитом, состоящим из полиуретана с УНТ на этой же частоте [6].

Измеренная эффективность экранировки ЭМИ с частотой в диапазоне 50 МГц – 13,5 ГГц композитом «многостеночные УНТ – полиметилметакрилат» [4] увеличивалась с увеличением массовой фракции МУНТ от 0,1 до 40 вес. %. Толщина пленок находилась в пределах от ~ 60 до ~ 165 мкм. Наивысшая эффективность экранировки толстой пленкой композита достигала ~ 27 дБ. Авторы [4] отмечают коммерческую полезность созданного материала для экранировки ЭМИ.

Представленные результаты с учетом толщины сформированных образцов бумаги из УНТ (~ 30 мкм) свидетельствуют о сильном взаимодействии этого материала с ЭМИ. Это можно объяснить на основе естественных характеристик углеродных нанотрубок, которые обладают высокой электропроводностью. Таким образом, бумага из нанотрубок также является электропроводящим материалом и взаимодействует с излучением как система из очень тонких переплетенных проводников (нанопроволочек). Как обсуждалось выше, в массиве УНТ, использованных для изготовления бумаги, преобладают трубки с металлическим типом проводимости. Для рассматриваемого диапазона длин волн ЭМИ характер взаимодействия также похож на ослабление излучения металлическими тонкими слоями – при этом основная часть излучения отражается поверхностью материала. Особенно это характерно для ЭМИ с частотами в диапазоне 25,5–36,8 ГГц.

3. Заключение

С использованием метода изготовления УНТ за счет декомпозиции СО с применением карбонила железа в качестве катализатора создан массив одностеночных УНТ

с преобладанием трубок металлического типа с диаметром от 0,8 до 0,9 нм.

Материал, полученный при осаждении углеродных нанотрубок из раствора на фильтр, по своей структуре очень похож на обыкновенную бумагу черного цвета. При осаждении связки из УНТ переплетаются между собой, образуя плотную и устойчивую сетку. При комнатной температуре наблюдается эффект сильного взаимодействия бумаги с электромагнитным излучением в диапазоне частот 25,5–73,3 ГГц. Ослабление интенсивности достигает 40 дБ, что позволяет рассматривать данный материал как перспективное защитное покрытие от ЭМИ для чувствительных приборов и систем, особенно работающих в условиях повышенных механических и тепловых нагрузок.

Литература

1. Комаров, Ф.Ф., Самцов, М.П., Карлович, В.Б., Лещенко, Е.Ю., Кирина, И.К. // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2005. – № 3. – С. 18–22.
2. Комаров, Ф.Ф., Мильчанин, О.В., Муноз, Э., Ювченко, В.Н., Гречный, С.С. // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 39–42.
3. Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. // Appl. Phys. A. – 1998. – Vol. 67. – P. 29–37.
4. Kim H.M., Kim K., Lee C.Y., Joo J., Cho S.J., Yoon H.S., Pejakovic D.A., Yoo J.W., Epstein A.J. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 589–591.
5. Xu H., Anlage S.M., Hu L., Gruner G. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 183119 (1–3).
6. Liu Z., Bai G., Huang Y., Ma Y., Du F., Li F., Guo T., Chen Y. // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 821–824.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ
НА ОСНОВЕ BiFeO_3**

**А.И. Галяс¹, О.Ф. Демиденко¹, А.С. Мазур²,
Г.И. Маковецкий¹, И.И. Макоед³, А.Н. Погорелый⁴,
А.Ф. Ревинский³, Т.Н. Тарасенко², А.И. Товстолыткин⁴,
К.И. Янушкевич¹**

¹ ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
НАН Украины, г. Донецк, Украина, e-mail: tntar@fti.dn.ua

³ Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
г. Брест, Беларусь

⁴ Институт магнетизма НАН Украины, г. Киев, Украина

Введение

В последнее время возрос интерес к материалам, сочетающим одновременное существование электрического и магнитного упорядочения [1, 2]. В связи с этим актуальной является задача синтеза и исследования веществ с повышенным взаимодействием магнитной и электрической подсистем, позволяющих создавать устройства на их основе, обладающие принципиально новыми функциональными возможностями.

Существует немного однофазных материалов, которые одновременно обладают взаимозависимым сочетанием электрических и магнитных свойств. Композиты с таким сочетанием свойств могут быть изготовлены, но это достаточно трудная задача, поскольку для этого оба типа материалов должны иметь совместимые кристаллические структуры с близкими постоянными элементарных ячеек и эффективно взаимодействовать друг с другом. Перспективными исходными компонентами, используемыми для получения таких материалов, являются сильномагнитные ионные кристаллы со структурой перовскита.

Тонкие пленки являются удобными модельными объектами для решения фундаментальных задач по

исследованию поведения доменной структуры в веществах с различным характером магнитной и диэлектрической анизотропии. Несмотря на достаточно большое число экспериментальных и теоретических исследований мультиферроиков, многие важные вопросы, связанные с физикой процессов, происходящих в таких материалах, еще не решены. Поэтому актуальной является задача по обобщению и сопоставлению экспериментальных и теоретических результатов, относящихся к получению и исследованию свойств мультиферроиков – перспективных веществ для спинтроники.

Цели работы:

1. Разработка оптимальных условий синтеза объемных и тонкопленочных сегнетомагнетиков заданной структуры и состава.

2. Исследование магнитных свойств пленок мультиферроиков наноразмерной толщины.

Эксперимент

Поликристаллические порошки $Re_xBi_{1-x}FeO_3$ ($Re - La, Nd$) различного состава синтезированы методом твердофазных реакций. Тонкие пленки толщиной 80–120 нм на их основе получены методом «вспышки» на установке УВМ–71Р–2 при температуре тапталового испарителя выше 2000 °С. Подложки из стекла, находящиеся на расстоянии 100 мм от испарителя, разогревали до температуры 300 °С. Кристаллическая структура и состав изучены рентгеновским анализом в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Морфология поверхности изучена с помощью электронной микроскопии. Магнитные свойства образцов исследованы методами SQUID магнетометрии (VSM OXFORD) и магнитной силовой микроскопии (WSxM). При обработке полученных данных использовано программное обеспечение WSxM5.0, V614r1, Gwyddion.

Результаты эксперимента и их интерпретация

На рис. 1 представлена фотография поверхности пленки $BiFeO_3$, полученная с помощью электронного микроскопа. Пленка более однородна по размерам кристаллитов по

отношению к объемному изоструктурному образцу и имеет выраженную гранулированную структуру. Рентгенограммы тонких пленок представлены на рис. 2.

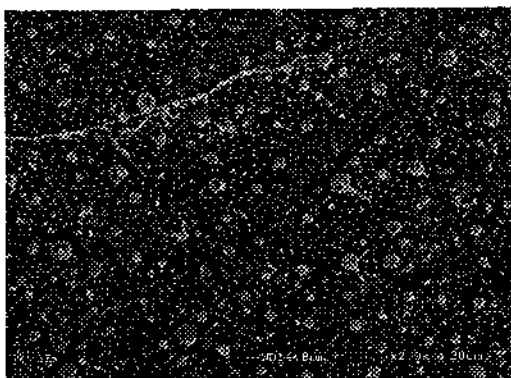


Рис. 1. Микроструктура поверхности пленки BiFeO_3

Из представленных на рис. 2 рентгенограмм пленок следует, что присутствие редкоземельных ионов в шихте стабилизирует кристаллическую структуру, свойственную BiFeO_3 . Симметрия кристаллической решетки феррита висмута допускает существование линейного магнито-электрического эффекта, спонтанной намагниченности и «тороидного» магнитного момента. Однако в объемных образцах их наблюдение оказывается невозможным из-за наличия пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа [1–3].

Разрушение спиновой циклоиды приводит к возникновению в феррите висмута слабо выраженных ферромагнитных свойств и может быть вызвано несколькими причинами.

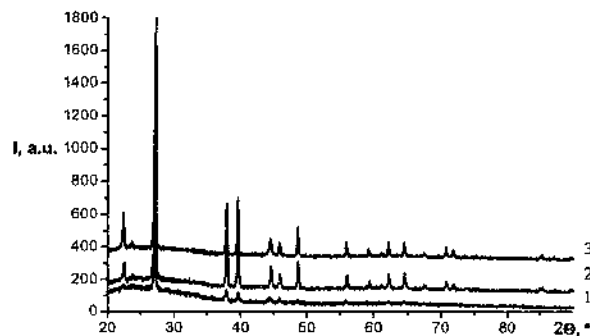


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок системы $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$
 1 – BiFeO_3 , 2 – $\text{La}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{MnO}_3$, 3 – $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_3$

Наиболее известными являются: допирование, вызывающее частичное замещение ионов висмута редкоземельными элементами [4]; допирование, вызывающее частичное замещение ионов железа ионами 3d-элементов; помещение образцов в сильные магнитные поля [3]; воздействие на них высокого давления; получение тонкопленочных и наноразмерных образцов, в которых существование циклоиды оказывается невозможным из-за размерного фактора [5].

Допирование редкоземельными ионами феррита висмута приводит к существенному изменению магнитных свойств. Можно предположить следующие причины повышения величины удельной намагниченности, вызванные допированием:

- 1) изменения в кристаллической структуре;
- 2) изменения кислородной стехиометрии и, в результате, состава;
- 3) возникновение ионов железа переменной валентности (Fe^{2+} или Fe^{3+});
- 4) подавление спиновой циклоиды.

Введение даже небольшого количества редкоземельной (Re) добавки меняет магнитную структуру феррита висмута, что наблюдается на кривых намагничивания образцов. Они имеют характерный для магнитных материалов гистерезис. Изменение магнитных свойств в этом случае обусловлено

кристаллографическими искажениями, возникающими вследствие различия ионных радиусов Re и Bi.

В отличие от чистого BiFeO_3 , в котором наблюдается линейная зависимость удельной намагниченности от величины магнитного поля, типичная для антиферро-магнетиков, зависимости удельной намагниченности от величины магнитного поля тонких пленок $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ указывают на присутствие слабого ферромагнитного момента. В результате измерений были получены узкие петли гистерезиса. С увеличением температуры полевая зависимость приобретает линейный вид, свидетельствующий о наличии в соединениях перехода типа «спиновое стекло – парамагнетик». Возникновение намагниченности в $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ может быть связано с несимметрическим обменным механизмом и вызвано подавлением спиральной модуляции спинов.

Несмотря на то, что допирующие ионы являются магнитоактивными, их магнитные моменты не могут обуславливать возникновение ненулевой остаточной намагниченности и существенной коэрцитивности в $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, если спиральная модуляция спинов в подрешетке железа остается неподавленной. Таким образом, редкоземельные ионы в перовскитоподобных BiFeO_3 составах образуют магнитный порядок G-типа, когда подрешетки железа, формирующие антиферромагнитное упорядочение спиновых магнитных моментов за счет скашивания, создают слабый ферромагнитный момент.

Намагниченности объемных образцов как функции приложенного магнитного поля показаны на рис. 3. При всех замещениях ионов висмута в феррите висмута наблюдаются как количественные, так и качественные изменения величин удельных намагниченностей образцов, что отчетливо проявляется в эволюции вида петель гистерезиса. Допирование 10 % неодима слабо сказывается на магнитных свойствах феррита висмута. Однако 20 % добавка неодима не только приводит к возрастанию спонтанной намагниченности, но и влечет за собой получение материала с достаточно высокой коэрцитивной силой, в три раза превышающей данную величину в $\text{Nd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$.

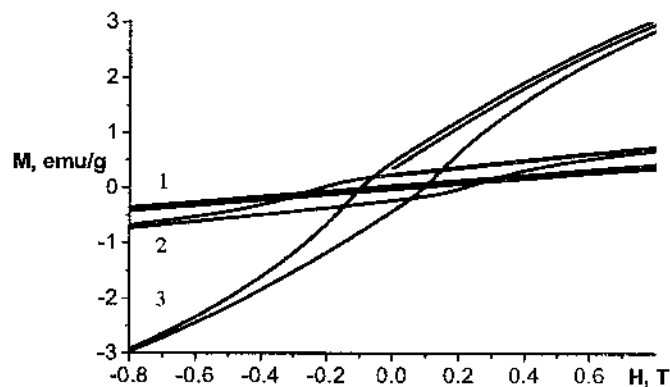


Рис. 3. Полевая зависимость удельной намагниченности при температуре 2К:

1 – $\text{Nd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$, 2 – $\text{Nd}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$, 3 – $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$

Внедрение даже 10 % количества ионов лантана приводит к появлению при низких температурах резкого роста относительной намагниченности, однако коэрцитивная сила невелика, что не позволяет рассматривать данный материал в качестве перспективного носителя магнитной информации.

Существенного увеличения значений удельной намагниченности удается достичь при получении тонкопленочных (80–120 нм) образцов (рис. 4.). Так, в тонкой пленке $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ даже при комнатной температуре удельная намагниченность достигает насыщения и при величине магнитного поля 1,0 Тл составляет 7,62 emu/g, которая при том же значении поля, но температуре 2К возрастает до 24,4 emu/g.

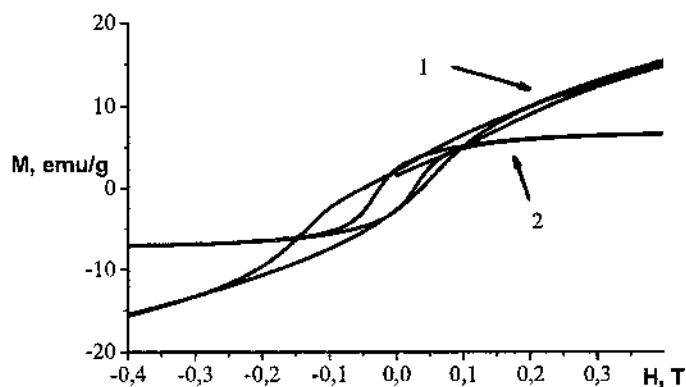


Рис. 4. Полевая зависимость удельной намагниченности
 1 – $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ (пленка+подложка, 1,8 К),
 2 – $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ (пленка, 300 К)

Особое внимание при изучении магнитных свойств тонкопленочных и наноразмерных образцов следует уделять влиянию магнитного отклика подложки на вид и интенсивность получаемого сигнала, поскольку это может привести к неверному представлению о характере магнитного упорядочения.

В качестве примера рассмотрим результаты исследования полевой зависимости удельной намагниченности тонкопленочного образца феррита висмута, допированного ионами лантана. На рис. 5 показана зависимость, которая в области высоких полей может быть интерпретирована как следствие наличия диамагнитного отклика в исследуемом образце, т. е. отображающая уменьшение величины намагниченности с ростом величины магнитного поля. Ситуация качественно меняется при сопоставлении полученных данных с результатами изучения магнитных свойств материала подложки (после механического, а затем и химического удаления пленки с подложки). Полученные данные представлены на рис. 6.

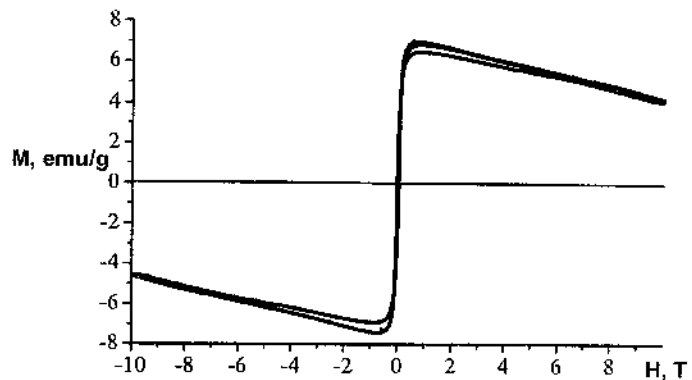


Рис. 5. Полевая зависимость удельной намагниченности пленки $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ на стеклянной подложке при $T = 300 \text{ K}$

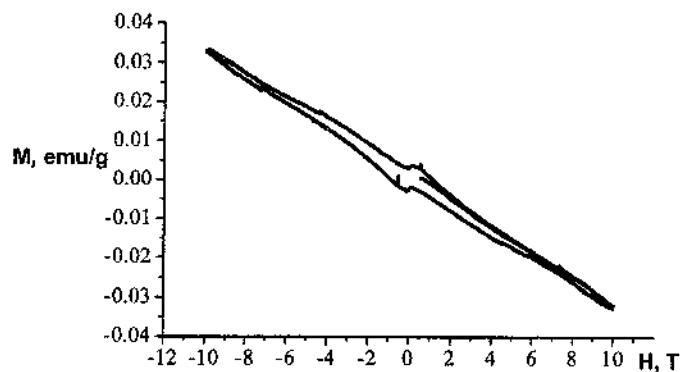


Рис. 6. Полевая зависимость удельной намагниченности стеклянной подложки при 300 K

Результат, полученный после вычитания отклика материала подложки (рис. 7), однозначно свидетельствует о наличии ферромагнитных свойств в исследуемой пленке, что подтверждается и результатами магнитной силовой микроскопии данного образца, представленными на рис. 8.

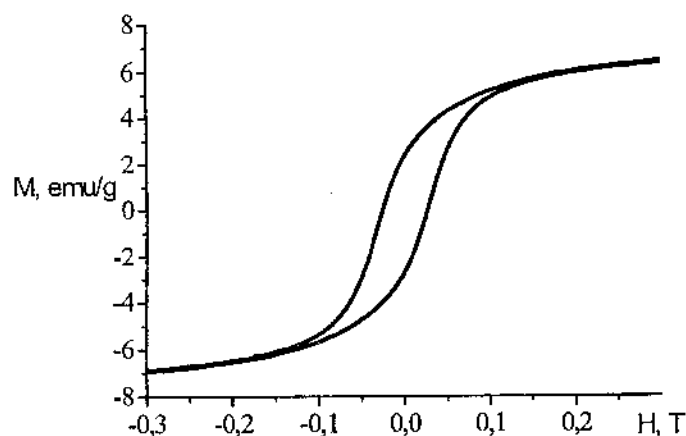


Рис. 7. Полевая зависимость удельной намагниченности тонкой пленки $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ при 300 К

Анализ полученных данных показывает, что для всех составов, за исключением феррита висмута, петли гистерезиса начинаются не с нуля, что свидетельствует о наличии в допированных образцах спонтанной намагниченности. Более высокие значения удельной намагниченности наблюдаются в объемных образцах при низкотемпературных измерениях. При этом самые высокие значения – в образцах, допированных ионами лантана, затем следуют образцы с неодимом, далее – допированные одновременно лантаном и гадолинием, и наконец – содержащие гадолиний. Тот факт, что в пленках феррита висмута, допированных 50 % лантана, величина спонтанной намагниченности при низких температурах оказалась ниже, чем при комнатной температуре, по-видимому, обусловлен влиянием подложки.

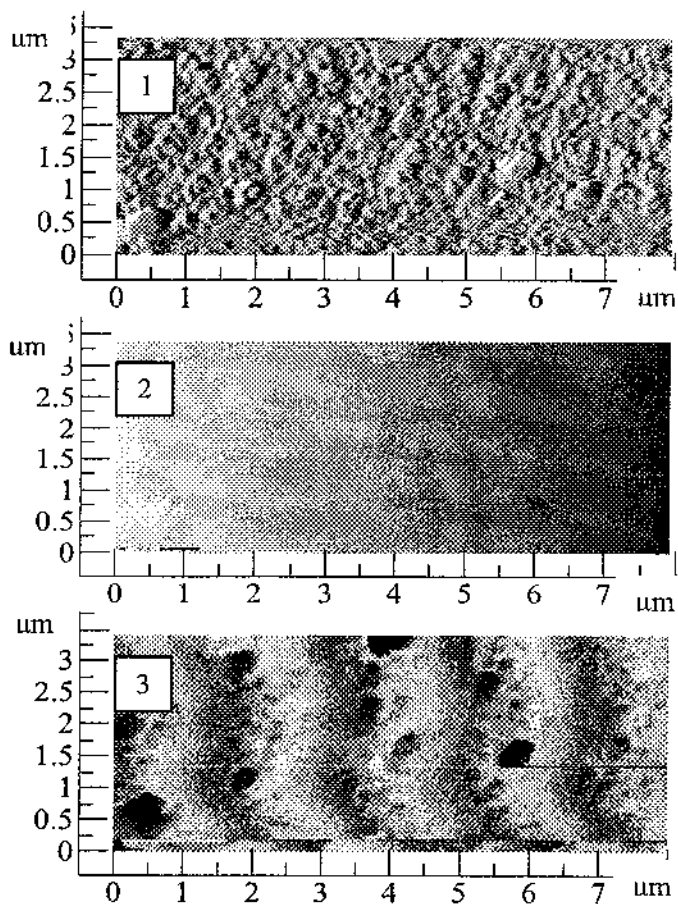


Рис. 8. Результаты магнитной силовой микроскопии тонкой пленки $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$:

1 – топография поверхности, 2 – фаза магнитного поля, 3 – амплитуда магнитного поля

На рис. 9 представлены результаты измерения температурных зависимостей величин удельной намагниченности тонкой пленки $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ в режиме нагрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле 0,1 Тл (FC). Практически сразу ниже температуры $T \approx 300$ К кривые ZFC и FC расходятся, что типично для состояния спинового стекла. Поведение ZFC- и

FC-кривых удельной намагниченности пленки служит одним из возможных доказательств образования состояния спинового стекла. ZFC- и FC-кривые тонкой пленки сильно различаются ниже 300 К, что свидетельствует о конкуренции во взаимодействии между антиферромагнитно и ферромагнитно упорядоченными кластерами, приводящей к фрустрации обменных связей.

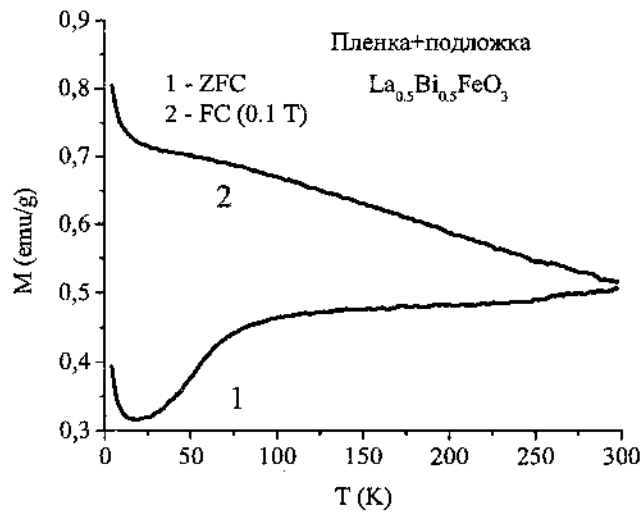


Рис. 9. Температурные зависимости намагниченности в ZFC и FC (0,1 Т) в тонкой пленке $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$

Следует отметить, что данные результаты включают и отклик стеклянной подложки, который, возможно, дает несколько искаженную информацию о поведении удельной намагниченности, особенно при низких температурах. Ввиду отсутствия данных о поведении температурной зависимости подложки (оптическое стекло) невозможно утверждать, что реальная зависимость имеет вид, приведенный на рисунке, однако факт существенного различия сигналов, полученных в присутствии магнитного поля и без него, не вызывает сомнения и подтверждает наличие магнитного упорядочения в исследуемой пленке.

Выводы

1. Показано, что введение даже небольшого количества редкоземельной добавки меняет магнитную структуру феррита висмута. Изменение магнитных свойств в объемных образцах обусловлено кристаллографическими искажениями, возникающими вследствие различия ионных радиусов Re и Bi.

2. Доказано существование в тонкой пленке $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ состояния спинового стекла ниже 300 К, которое обусловлено фрустрацией обменных связей.

Работа поддержана Белорусским РФФИ, проект №Ф11К-054 (совместный проект с ГФФИ Украины, проект №Ф41.1/020).

Литература

1. Звездин, А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // УФН. – 2004. – Т. 174, № 4. – С. 465–470.
2. Fiebig, M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – R123–R152.
3. Попов, Yu.F. Features of the magnetoelectric properties of BiFeO_3 in high magnetic fields / Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva [et al.] // Low Temp. Phys. – 2001. – Vol. 27, № 6. – P. 478–479.
4. Залесский, А.В. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ по данным ЯМР на ядрах ^{57}Fe / А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич., А.А. Буш // ФТТ. – 2003. – Т.45, вып. 1. – С. 134–138.
5. Wang, J. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Films Heterostructures / J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng [et al.] // Science. – 2003. – Vol. 299, № 5613. – P. 1719–1722.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДУЛИРОВАННЫХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ ИНФОКОММУНИКАЦИОННЫХ СИСТЕМ**

В.В. Гоблик, В.А. Павлиш, И.В. Ничай

Национальный университет «Львовская политехника»,
г. Львов, Украина, e-mail: viktor_hoblyk@mail.ru

Создание новых элементов инфокоммуникационных систем (ИКС) с улучшенными техническими параметрами на основе старых принципов и микроэлектронных элементов, использующих электронные процессы для перенесения, обработки и хранения информации, наталкивается на неразрешимые проблемы. Именно инерционность электронных процессов определяет физический предел для создания элементов ИКС с повышенной скоростью обработки информации.

Понимание сущности такого предела вызвало возрастающий поток исследований, особенно после появления работы Э. Яблоновича [1], которая указала перспективное направление по созданию нового поколения ИКС с улучшенными техническими параметрами на основе электромагнитных и фотонных (практически неинерционных) процессов взаимодействия с искусственными средами (фотонными кристаллами).

Такие процессы в настоящее время изучены не в полной мере, чем и объясняется интерес авторов данной работы к развертыванию в 2002 г. исследований модулированных импедансных наноразмерных структур (МИНС) на основе искусственных диэлектриков (ИД) для создания элементов ИКС [2]. Развитие нового направления работ осуществлялось с использованием знаний, приобретенных в 80-х гг. прошлого столетия при разработке и исследовании серии антенн

поверхностных волн (прототипов наноантенн, рис. 1) на основе ребристо-стержневых и металло-диэлектрических структур и их математических моделей (ММ) [3]. Эти структуры были использованы в качестве радиофизических моделей МИНРС с учетом методов теории электродинамического подобия [4, 5], а также для калибровки ММ на результатах экспериментальных исследований. Такие методы успешно применяются и другими исследователями наноантенн [6].

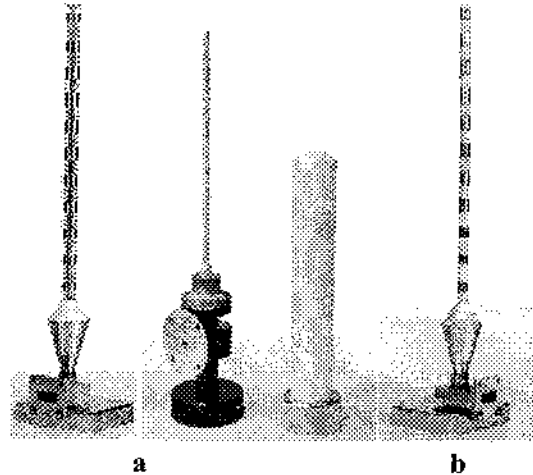


Рис. 1. Антенны поверхностных волн сантиметрового и миллиметрового диапазонов на основе ребристо-стержневых (а) и металлодиэлектрических структур (б)

В качестве новизны в докладе представлены ММ и результаты исследований инфокоммуникационных свойств МИНРС в виде металлодиэлектрических пластины, диска и цилиндрической структуры со сложным профилем модуляции диэлектрической проницаемости, возбуждаемых полем стороннего источника.

В данной статье приведены лишь некоторые результаты исследований инфокоммуникационных свойств цилиндрической модулированной импедансной наноразмерной

структуры, составляющего элемента наноантенны с модуляцией поверхностного импеданса тремя наложенными друг на друга кратными периодическими последовательностями импульсных функций прямоугольной формы (рис. 2).



Рис. 2. Цилиндрическая модулированная импедансная наноразмерная структура

Для описания электродинамических свойств таких структур использованы импедансные граничные условия типа Щукина–Леонтовича [7], которые справедливы и для нанометрового диапазона волн [5]:

$$[n, E] = -Z[n, [n, H]], \quad (1)$$

где E и H - напряженности электрического и магнитного поля соответственно на границе раздела двух сред; n - нормаль к границе раздела сред; Z - величина поверхностного импеданса, причем поверхностный импеданс (ПИ) $Z(y)$ (рис. 3) изменяется вдоль структуры по какому-либо заданному закону.

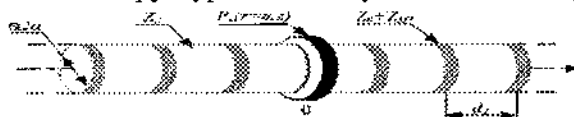


Рис. 3. Цилиндрическая модулированная импедансная наноразмерная структура

В более общем случае, когда закон модуляции поверхностного импеданса представляет собой наложение друг на друга N - кратных периодических последовательностей импульсных функций, инфокоммуникационные свойства таких структур описываются математической моделью в виде

ветвящейся цепной дроби, для построения которой предложена рекуррентная формула (2) [8]:

$$\xi_N(\chi) \cong \xi_{N-1}(\chi) - \frac{A_N \sum_{n_N=-\infty}^{\infty} \xi_{N-1}(\chi - n_N T_N) C_{n_N}}{\prod_{m=0}^N D_{m,\Delta}(\chi)}; \quad (2)$$

где

$$D_{N,\Delta}(\chi) = 1 + A_N \sum_{n_N=-\infty}^{\infty} \frac{C_{n_N}}{\prod_{m=1}^N D_{m-1,\Delta}(\chi - n_N T_N)};$$

$\xi_N(\chi)$ – обобщенная диаграмма направленности структуры, χ – обобщенное волновое число; C_{n_N} и A_N – коэффициенты, определяющие форму и амплитуду импульсных функций, которыми осуществляется периодическая модуляция ПИ; T_N – период модуляции поверхностного импеданса N – кратной периодической последовательностью.

Построенные по формуле (2) математические модели [8] позволяют эффективно решать задачи анализа и конструктивного синтеза элементов ИКС на основе МИНРС. Поверхностный импеданс в ММ может принимать как действительные, так и комплексные значения. В случае, когда действительная часть ПИ принимает отрицательные значения, в структуре могут возбуждаться обратные пространственные гармоники поля, в которых вектор фазовой скорости имеет противоположное направление по отношению к групповой скорости. На этом эффекте созданы метаматериалы с отрицательной величиной коэффициента отражения [9].

Наши исследования, выполненные в работах [2, 8] подтверждают, что МИНРС имеют значительные потенциальные возможности для создания элементов ИКС на базе искусственных наноматериалов как с положительной, так и с отрицательной диэлектрической проницаемостью. На рис. 4,

а – 4, в приведены некоторые результаты расчетов пространственно-углового распределения поля излучения наноантенны на основе цилиндрической модулированной импедансной структуры для трех значений периода d модуляции поверхностного импеданса $Z(y)$, (λ длина волны в свободном пространстве).

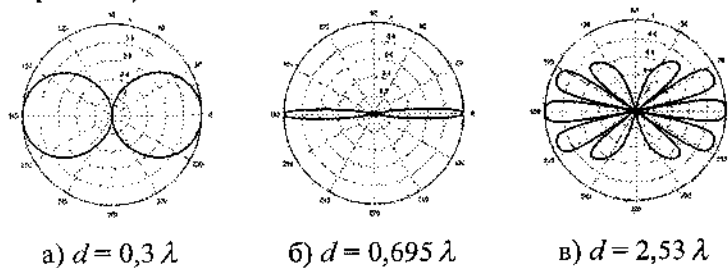


Рис. 4. Распределение поля излучения наноантенны

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что модулированным импедансным и диэлектрическим наноразмерным структурам свойственно огромное многообразие эффектов излучения, распространения и преобразования электромагнитных волн нанометрового диапазона. Эти эффекты имеют важное практическое значение для создания элементов инфокоммуникационных систем нового поколения, на которые возложено выполнение многих функций: цифровой фильтрации информационных сигналов, их канализации в пространственно-временном континууме, излучения и приема источниками и получателями информации, кодирования и декодирования информационных потоков на новых принципах, преобразования динамических сигналов в статические и наоборот, их коммутации, генерации и усиления.

Нового пополнения ожидает банк наноантенн, трансформаторов пространственных гармоник, пространственно-временных фильтров, фотонных и фононных кристаллов, коммутаторов, коллиматоров, квантовых усилителей и генераторов.

Литература

1. Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics/ E. Yablonovitch // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58. – P. 2059.
2. Розробка наукових засад моделювання нанорозмірних структур для інфокомунікаційних технологій: звіт про НДР (заключн.) / НУ “ЛІП”; керівник Павлиш В.А.; виконавець.: Гоблик В.В. [та ін.]. – Львів, 2006. – 197 с. – № ДР 0104U002321.
3. Гоблик, В.В. Анализ модулированных импедансных и диэлектрических структур: дис... канд. физ-мат. наук: 01.04.03: защищена 09.10.1987: утв. 02.03.1988 / В.В. Гоблик. – Харьков., 1987. – 210 л.
4. Гухман, А.А. Введение в теорию подобия: учеб. пособие для вузов/ А.А. Гухман. – 2-е изд. доп. и перераб. – М.: Высш. шк., 1973. – 296 с.
5. Кособукин, В.А. Фотонные кристаллы / В.А. Кособукин // Окно в МикроМир. – 2002. – № 4.
6. Лерер, А.М. Расчет параметров наноантени – углеродных нанотрубок // А.М. Лерер, В.В. Махно, П.В. Махно, Г.А. Шуров // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2010. – № 2. – С. 64–67.
7. Миллер, М.А. Использование понятия поверхностного импеданса в теории поверхностных электромагнитных волн (обзор) / М.А. Миллер, В.И. Таланов // Изв. ВУЗов. Радиофизика. – 1961. – Т.4, – № 5. – С. 795–830.
8. Гоблик, В.В. Моделювання фотонних кристалів гіллястими ланцюговими дробиами / В.В. Гоблик, В.А. Павлиш, І.В. Ничай // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Сер. Радіоелектроніка та телекомунікації.– 2007. – № 595. – С. 78–86.
9. Силин, Р.А. О средах с необычными квазиоптическими свойствами / Р.А. Силин // Исследовано в России: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/086.pdf>

Содержание

<i>Ф.Ф. Комаров, Л.А. Власукова, О.В. Мильчанин, М.В. Гребень, О.В. Бабаченок, А.В. Мудрый.</i> Ионный синтез нанокристаллов узкозонных полупроводников A^3B^5 в кремниевой матрице для систем оптоэлектроники	3
<i>Ю.М. Плескачевский, В.В. Хатько, Г.Г. Горох, И.А. Таратын.</i> Элементы сенсорных микросистем на основе наноструктурированных материалов	18
<i>В.Е. Агабеков, И.В. Вошула, О.А. Дайнеко, В.А. Длугунович, Н.А. Иванова, О.В. Царюк.</i> Оптические свойства ПВС-пленок, модифицированных углеродными нанотрубками	25
<i>Б.П. Тарасов, С.Д. Куц, Н.С. Куонко, Л.М. Кустов.</i> Гибридные материалы для запасаания водорода с использованием углеродных наноструктур	31
<i>А.И. Линник, А.М. Прудников, В.Н. Варюхин.</i> Модификация структуры пленок нитрида углерода под влиянием термообработки на воздухе	36
<i>Л.Ф. Шаранда, В.М. Огенко, С.В. Волков.</i> Синтез наноразмерных структур на основе углеродных нанотрубок с использованием золь-гель технологии	42
<i>В.В. Киришка, Н.В. Ретин, В.М. Надутов, А.Е. Перекоп, В.З. Войнаш, И.И. Самченко.</i> Цитотоксичность наночастиц Fe_3O_4 : значение размера и концентрации	48
<i>А.М. Сафонова, Л.Е. Штилевская.</i> Композиционные материалы на основе углеродных волокон, содержащих высокодисперсные металлы	54

<i>В. И. Дубкова, Л. В. Овсеенко, В. Г. Комаревич, Л. В. Кульбицкая, Ю. В. Медведев.</i> Влияние ультрадисперсного углерода, полученного из природного газа, на кристаллическую структуру и деформируемость полиэтилена	60
<i>Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Л.В. Титова.</i> Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках	67
<i>Л. Баярчимэг, Э.М. Шпилевский, Ф.Ф. Комаров, В.Ф. Стельмах, С.В. Адашкевич, Г. Шилагарди, Ц. Хандмаа.</i> Магниторезонансные свойства углеродных нанотрубок	73
<i>Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, О.Н. Бубель, С.А. Вырко.</i> Переход пайерлса при аксиальном растяжении однослойной углеродной нанотрубки типа zig-zag (6,0)	80
<i>Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, О.Н. Бубель, С.А. Вырко.</i> Электронная зонная структура нанополосок графена типа zig-zag	84
<i>В.А. Лиопо, Е.И. Эйсымонт, Л.В. Михайлова, В.А. Струк, А.В. Никитин.</i> Электростатические взаимодействия в полимерных нанокompозитах	88
<i>Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, Р. Н. Ласовский.</i> Наноструктурная кинетика интеркаляционных систем в рамках модели решеточного флюида	93
<i>В.Т. Сенють, Л.В. Маркова, Т.В. Гамзелева, С.А. Ковалева, И.В. Валькович.</i> Изучение структуры углеродных композитов на основе наноалмазов и алмазосодержащей шихты детонационного синтеза	99

<i>Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков.</i> Метод получения углеродных нанотрубок из твердых продуктов пиролиза сосновых опилок	106
<i>М.А. Брич, К.В. Добрего, Л.И. Красовская.</i> Бистабильная система на основе графена как элемент для создания переключающих наноустройств	111
<i>В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.В. Щегрикович.</i> Формирование полимерных ультрадисперсных металлических сред лазерно-плазменным методом	117
<i>В.С. Урбанович, Д.В. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидуневич, В.М. Ойченко.</i> Образование сверхтвердой фазы из нанодисперсного углерода в композите Fe-C при высоких давлениях и температурах	122
<i>Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, Д.А. Науменко, Т.С. Гавриленко, Э.М. Штилевский.</i> Влияние прогревов на оптические параметры пленок фуллеренов C ₆₀ и C ₇₀ вблизи края фундаментального поглощения	128
<i>А.А. Хмель, Л.К. Кушнер, В.А. Вакульчик, И.И. Кузьмар.</i> Особенности соосаждения олова и наночастиц алмаза	135
<i>В.И. Прокошин, В.А. Яромлович, А.П. Дранезо, Г. Шилагарди, К. Цоохуу.</i> Синтез и исследование свойств полупроводниковых структур n-InSb _{1-x} Bi _x -i-GaAs, перспективных для изготовления миниатюрных элементов холла повышенной стабильности	141

<i>И.С. Михаловский, Г.Б. Мельникова, В.А. Тарасевич, М.В. Самойлов.</i> Применение наноструктурированных триглицеридных коллоидов с производными полигуанидина для разработки технологий изготовления биоцидных препаратов	147
<i>А.П. Низовцев, А.Л. Пушкарчук, С.Я. Килин.</i> Источники одиночных фотонов для квантовой криптографии на основе одиночных центров окраски в алмазе	153
<i>А.Л. Пушкарчук, С.А. Кутень, С.Я. Килин, А.П. Низовцев, А.Г. Солдатов, Э.М. Шпилевский.</i> Моделирование электронных и спиновых свойств комплекса $C_{60} \cdot (FeCr_2)_2$ методом функционала плотности	162
<i>В.Ю. Стеценко, А.И. Ривкин, К.Н. Баранов.</i> Фрикционная износостойкость баббитов, модифицированных углеродными нанотрубками	169
<i>В.Ю. Стеценко, А.И. Ривкин, А.П. Гутев.</i> Исследование возможности использования углеродных нанотрубок в качестве модификаторов сплавов	173
<i>В.Н. Пасовец, В.А. Ковтун.</i> Структура композиционного наноматериала на основе порошковой медной матрицы, сформированного электроконтактным спеканием	177
<i>Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, А.А. Володин.</i> Углеродные наноструктуры: синтез, свойства и примеры использования	183
<i>А.С. Чичкань, В.В. Чесноков.</i> Получение углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов на установке непрерывного действия	189

<i>А.Г. Борисова, А.С. Горюнов, Н.Н. Рожкова.</i> Влияние наночастиц шунгитового углерода на резистентность эритроцитов	195
<i>Л.И. Подзорова, Н.А. Аладьев, А.А. Ильичёва, С.В. Куцев, О.И. Пенькова.</i> Керамика на основе нанопрекурсоров Т– ZrO ₂ для медицинских целей	200
<i>С.Д. Куц, Н.С. Кулюнко.</i> Разделение смеси фуллеренов	206
<i>Л.И. Гречихин, Н.Г. Куць.</i> Аллотропия в металлах	212
<i>В.В. Емельяненко, Е.Б. Проценко, Н.И. Шумакова, И.Е. Проценко.</i> Физические свойства фуллеренов, нанотрубок и наноструктур (практические занятия)	222
<i>В.Л. Драгун, Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева.</i> Теплофизические свойства эпоксидных нанокомпозитов с углеродными нанонаполнителями при ультрафиолетовом воздействии	226
<i>М.Х. Мухаметрахимов.</i> Применение наноструктурных материалов из титанового сплава ВТ6 в условиях низкотемпературной сверхпластичности	234
<i>М.Г. Спирын, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов.</i> Квантовые точки CdSe с гидрофильными оболочками	245
<i>Д.В. Лопатин, Е.С. Чиркин, Е.А. Заплатина, К.А. Литвинов, В.В. Рузов.</i> Моделирование электронных свойств молекулярного комплекса {Cu ^{II} (Etdtc) ₂ } ₂ •C ₆₀	250
<i>В.И. Кодолов, В.В. Тринеева, Н.В. Хохряков.</i> Синтез и применение металлуглеродных и металлуглеродполимерных нанокомпозитов: теория, эксперимент и производство	256

<i>Г.Н. Губанова, Р.В. Кремнев, В.К. Лаврентьев, Т.Е. Суханова, Г.Б. Мельникова, С.В. Кононова.</i> Структура и морфология мембран на основе поливинилового спирта и полиакриловой кислоты, модифицированных углеродными нанотрубками	269
<i>О.В. Алексеева, Н.А. Багровская, А.В. Агафонов, О.Г. Ситникова, С.Б. Назаров.</i> Исследование антиоксидантной активности нанокомпозитов на основе полистирола	275
<i>М.И. Самойлович, Н.В. Чернега, А.Ф. Беянин, А.Д. Кудрявцева, С.М. Клещева.</i> Генерация электромагнитного и акустического излучений в решетчатых упаковках наносфер SiO ₂	280
<i>А.А. Володин, Д.В. Чихирев, А.Д. Золотаренко, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов.</i> Формирование и свойства композитов оксид – углеродные нанотрубки	286
<i>М.Х. Мухаметрахимов.</i> Влияние шероховатости поверхности заготовок сплава ВТ6 на качество твердофазного соединения, полученного в условиях низкотемпературной сверхпластичности	292
<i>С.В. Алексеев, А.А. Павлов, М.Л. Таубин, А.А. Ясколко.</i> Исследование термической стабильности нанокомпозита вольфрама с использованием идентификаторов	301
<i>Н.М. Власов.</i> Моделирование диффузионных процессов в наноматериалах на основе внутренних напряжений	305
<i>О.И. Челябинна.</i> Диффузионная проницаемость покрытий наночастиц	309

<i>В.В. Левданский, В.Л. Драгун, В. Здимал, П. Моравец.</i> Влияние размера наночастиц на протекающие в них химические реакции	314
<i>В.И. Овчинников, А.Ф. Ильющенко, Э.М. Шилевский.</i> Многослойные композиционные материалы с нанонаполнителями	318
<i>Л.С. Чхартцивили.</i> Геометрическая структура хиральных и вырожденных нанотубулярных форм элементарного бора	324
<i>А.В. Коваленко, К.Ю. Полозов.</i> Исследование спектров фотолюминесценции и кристаллической структуры эпитаксиальных слоев ZnO, выращенных на подложке GaAs (100) методом газовой эпитаксии	330
<i>Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Г. Беддис, Т.И. Вербицкая, М. Даниэль, Р.А. Шкарбань.</i> Структурные изменения в наноразмерных пленочных композициях CoSb _{1,82-3,5} (30 нм)/SiO ₂ (100 нм)/Si(001) после термической обработки	336
<i>В.В. Воропаев, Г.Н. Горбачевич, В.А. Струк, С.В. Авдейчик.</i> Механохимические технологии нанокompозитов на основе политетрафторэтилена	342
<i>Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, Е. Муноз, В.Н. Родионова, В.Б. Карпович, Р.М. Кривошеев.</i> Ослабление электромагнитного излучения СВЧ-диапазона бумагой из углеродных нанотрубок	348

- А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, А.С. Мазур, Г.И. Маковецкий, И.И. Макоед, А.Н. Погорельый, А.Ф. Ревинский, Т.Н. Тарасенко, А.И. Товстолыткин, К.И. Янушкевич.* Синтез и свойства наноразмерных слоев на основе BiFeO_3 356
- В.В. Гоблик, В.А. Павлии, И.В. Ничай.* Исследование модулированных наноразмерных структур для создания элементов инфокоммуникационных систем 368

Научное издание

**НАНОСТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск *Т. Е. Янчук*
Корректоры *В. М. Иванов, Н. Б. Кучмель, Т. И. Рыбакова*

Подписано в печать 10.06.2011. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 22,2. Уч.-изд. л. 18,0.
Тираж 200 экз. Заказ 287.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛИ № 02330/0494361 от 16.03.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.