

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ИМ. А. В. ЛЫКОВА»



УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Минск 2006

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ИМ. А. В. ЛЫКОВА»



УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Сборник научных трудов

Минск 2006

Представлены наиболее значимые результаты, полученные за последние два–три года учеными стран СНГ, по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих углеродные наночастицы.

Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси	П. А. Витязь
академик НАН Беларуси	С. А. Жданок
академик НАН Беларуси	Н. М. Олехнович
академик НАН Беларуси	В. А. Орлович
чл.-корр. НАН Беларуси	Ю. М. Плескачевский
доктор физ.-мат. наук	В. И. Прокошин
канд. физ.-мат. наук	Э. М. Шпилевский
канд. техн. наук	В. И. Жорник

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук	В. М. Федосюк
доктор физ.-мат. наук	Н. А. Поклонский

УДК 531.4:537.6:621.3

**ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ СТРУКТУРЫ
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ**

П. А. Витязь¹, С. А. Жданок², Э. М. Шпилевский²

¹Институт механики и надёжности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; vityaz@presidium.bas.net.by

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

Показано, что фуллеренсодержащие материалы и структуры могут использоваться в устройствах и изделиях, обеспечивающих высокие эксплуатационные показатели.

Введение

Фуллерены как принципиально новые молекулы позволяют создавать перспективные материалы путем образования химических соединений, твёрдых и жидких растворов, композитов.

Молекула C_{60} обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и наибольшей стабильностью. Диаметр молекулы $7,11 \text{ \AA}$. Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями вследствие высокой электроотрицательности и способности присоединять к себе до шести свободных электронов.

1. Сорбционные датчики

Металл-фуллереновые пленки являются хорошими сорбентами. Наши исследования электрических свойств тонких пленок $Cu - C_{60}$ разного состава (изменялось соотношение числа атомов меди в расчете на одну молекулу фуллерена $N_{Cu} : N_{C_{60}}$) показали высокую чувствительность их электрического сопротивления к сорбции кислорода. На рис. 1 приведены зависимости изменения электросопротивления пленок $Cu - C_{60}$ с разным содержанием фуллерена от времени их хранения на воздухе.

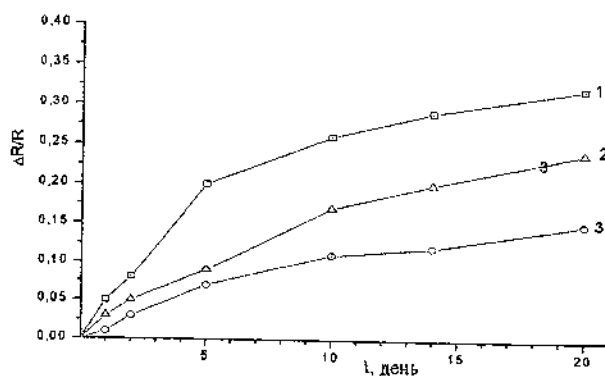


Рис.1. Изменение электросопротивления пленок $Cu - C_{60}$ с разным содержанием фуллерена от времени их хранения на воздухе: 1 – шесть атомов меди на одну молекулу фуллерена, 2 – семь атомов, 3 – девять

Полученные изменения электрического сопротивления на десятки процентов указывают на хорошую перспективу для использования подобных структур в качестве сорбционных датчиков.

2. Оптические затворы

На основе фуллеренсодержащих материалов можно создать нелинейные оптические ограничители мощности, обеспечивающие защиту регистрирующей аппаратуры и органов зрения от случайного попадания мощного лазерного излучения. Проведенные в ИТМО НАН Беларуси исследования показали, что металл-фуллереновые пленочные структуры нелинейно уменьшают пропускание с увеличением мощности падающего на них излучения. На рис. 2 приведены зависимости мощности светового излучения, прошедшего через золото-фуллереновую структуру, от мощности падающего излучения лазера.

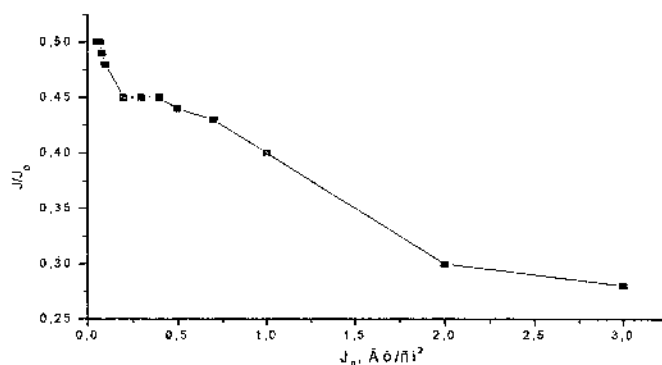


Рис. 2. Зависимость относительной мощности пропускания структуры Au – C₆₀ от мощности падающего излучения аргонового лазера в режиме непрерывного свечения

3. Фотонные датчики

Фуллерены обладают фотопроводимостью в диапазоне длин волн от 280 до 680 нм. Вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении одного фотона составляет 0,9. На основе углеродных и металлических частиц можно создавать структуры двух типов: островковые (с изолированными включениями металла) и сетевые (с соединяющимися между собой включениями металла). Данные структуры с периодичностью, существенно меньшей длины волны электромагнитного излучения, ведут себя как фотонные кристаллы с запрещенной фотонной зоной. В таких структурах происходит значительное изменение плазмонных частот.

При исследовании спектров пропускания наноструктур фуллерита C_{60} , меди и $C_{60} - Cu$ в видимом и ближнем ИК-диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров наноструктур $C_{60} - Cu$, условий их получения и длительности хранения на воздухе (рис. 3).

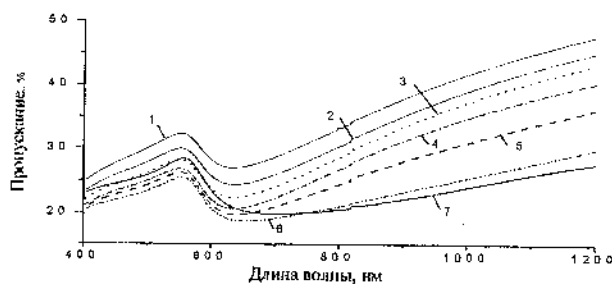


Рис. 3. Спектры пропускания наноструктур $Cu - C_{60}$, полученных в разных условиях, с различными объемными долями меди: 1 — 20%, 2 — 23, 3 — 25, 4 — 32, 5 — 35, 6 — 40, 7 — 50

Высокая чувствительность оптических характеристик к параметрам исследованных наноструктур и внешним воздействиям обусловлена тем, что основное поглощение в фуллерите происходит на длинах волн, совпадающих с областью межзонного поглощения меди, а в области проявления плазмонных резонансов меди фуллерит обладает достаточно высокой прозрачностью. Наличие атомов меди и кислорода в кристаллической структуре фуллеренов приводит к значительным изменениям электронной структуры системы, что существенно влияет на структуру оптических спектров. В зависимости от концентрации кислорода и меди меняются спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения структуры Cu – C₆₀.

Образование фаз в металл-фуллереновых структурах позволяет технологическими методами добиваться желаемых характеристик и высокой избирательности адсорбции. По этим параметрам видно, что фуллеренсодержащие материалы являются перспективными для сенсорных фотоэлектрических устройств.

4. Покрытия

Углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки) при введении в металлы, полимеры и керамику изменяют структуру и свойства материалов [1]. В настоящей работе представлены покрытия, разработанные на основе материалов, содержащих углеродные наночастицы.

4.1. Металл-углеродные покрытия, изготовленные в плазме дугового разряда. Получение металл-углеродных покрытий осуществляли в вакуумной электродуговой установке для синтеза фуллеренов и углеродных

нанотрубок [2], в которой один графитовый электрод заменяли стальным, служившим основанием для нанесения покрытия.

Проведенные исследования структуры и свойств покрытий позволили оптимизировать технологические условия, обеспечивающие высокое качество покрытий: плотных, однородных (без кратеров и наростов), сплошных и не требующего последующей обработки. Например, металл-фуллереновые покрытия на сталях, полученные в дуговом разряде в гелиевой среде, отличаются высокими значениями твердости и износостойкости. Зависимости микротвёрдости углеродного покрытия и исходного материала от расстояния до центра образца приведены на рис. 4.

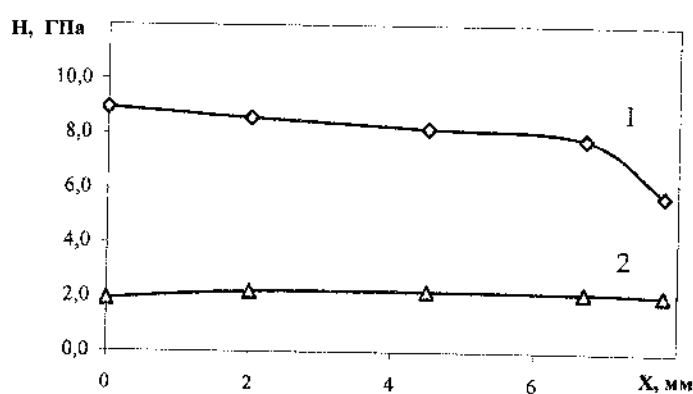


Рис. 4. Зависимости микротвёрдости углеродного покрытия от расстояния до центра образца (сталь 45): 1 – с покрытием, 2 – без покрытия

Покрытия имеют высокую адгезионную прочность, электропроводность, характерную для металлов, низкий коэффициент трения, а также высокую микротвёрдость (в

4–4,5 раза выше по сравнению с микротвёрдостью исходного материала).

4.2. Покрyтия, изготовленные совместной конденсацией металлов и фуллеренов в вакууме. Полученные в вакууме покpытия из совмещённых атомно-молекулярных потоков металла и фуллерена C_{60} обладают низкими коэффициентом трения и электрическим сопротивлением, высокими химической устойчивостью и биологической совместимостью.

Структуры на основе фуллеренов и металлов могут служить покpытиями разного функционального назначения:

а) плёнки систем $Cu - C_{60}$, $Al - C_{60}$ имеют достаточно высокую электрическую проводимость и низкий коэффициент трения. Они пригодны для применения в качестве покpытий для подвижных электрических контактов;

б) плёнки $Ti - C_{60}$ сочетают высокие прочностные характеристики, низкий коэффициент трения, высокую биологическую совместимость, низкую адгезию клеток крови. Покpытия на основе этих структур можно рекомендовать для эндопротезов, в том числе для протезов подвижных суставов (коленных, локтевых и др.);

в) плёнки системы $Fe - C_{60}$ имеют высокую твёрдость и низкую хрупкость. Покpытия на основе этих структур могут использоваться для узлов трения в машиностроении.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики покpытий, полученных совместной конденсацией металлов и фуллеренов.

4.3. Покрытия, полученные модифицированием поверхности оксидокерамики фуллеренами. Введение фуллеренов в оксидокерамику приводит к коренному изменению характера изнашивания, увеличивая несущую способность более чем в четыре раза и многократно уменьшая износ покрытий.

Таблица 1

Характеристики покрытий, полученных совместной конденсацией металлов и фуллеренов

Система	Нанотвёрдость, ГПа	Коэффициент сухого трения	Модуль Юнга, ГПа
C ₆₀	1,02	0,21	62,2
Cu–C ₆₀	1,29	0,18	56,2
Ti–C ₆₀	3,96	0,16	85,8
Ti–C ₆₀	4,2	0,12	84,6

В табл. 2 представлены характеристики немодифицированных оксидокерамических покрытий и модифицированных фуллеренами. Улучшение триботехнических свойств покрытий, включающих C₆₀, обусловлено формированием на поверхности покрытий тонкой плёнки с дисперсной структурой, которая предотвращает перенос материала контртела на испытуемую поверхность.

4.4. Лакополимерные покрытия, содержащие углеродные наночастицы. Введение фуллереноподобного углеродного наполнителя (C₆₀, углеродные нанотрубки) в лакополимерные покрытия существенно снижает интенсивность износа и пылеобразование в узлах трения (табл. 3).

Таблица 2

Характеристики оксидокерамических покрытий,
модифицированных фуллеренами и немодифицированных

Тип покрытия	Нано - твёрдость, ГПа	Коэффициент граничного трения	Предельное удельное давление, ГПа
Оксидокерамическое немодифицированное	16,9	0,09	8,2
Оксидокерамическое модифицированное	17,2	0,08	34

Таблица 3

Характеристики оксидокерамических покрытий, модифи-
цированных фуллеренами

Тип покрытия	Нано - твёрдость, ГПа	Коэффициент сухого трения	Число циклов без замет- ных изме- нений
Лакополимерное немодифицированное	6,2	0,22	2300
Лакополимерное модифицированное	9,1	0,14	7600

Внешние воздействия слабо влияют на интенсивность износа и пылеобразование покрытий на основе полимеров и фуллереноподобных углеродных структур. Выдержка подложек с покрытием в агрессивных средах (15 % КОН, 15 % HCl) существенно не изменяет свойств покрытий.

5. Тензорезистивные датчики

Тензодатчики могут быть построены как на углеродных нанотрубках, так и на металл-фуллереновых пленках. Металл-фуллереновые пленки имеют высокий коэффициент тензочувствительности (более 10), в то время как самое высокое значение для металлов имеет платина (1,6). В табл. 4 представлены значения коэффициентов тензочувствительности для металл-фуллереновых структур.

Таблица 4
Характеристики металл-фуллереновых плёнок

Система	Массовая доля C_{60} , %	d, нм	R_{\square} , Ом/□	γ
Cu- C_{60}	3,0	20	6,60	6,9
	6,0	15	112	10,2
Sn- C_{60}	3,0	30	39,4	7,3
	6,0	20	319	9,9
Ti- C_{60}	6,0	25	52,0	6,2
	12,0	10	418	9,1

d – диаметр зерна, R_{\square} – сопротивление, γ – коэффициент тензочувствительности

Матрица тензодатчиков на углеродных нанотрубках может обеспечить автоматическое позиционирование изделий с точностью до нанометров.

6. Наноматериалы

При формировании двумерных систем на основе фуллеренов и металлов из совмещенных атомно-молекулярных потоков образуются новые фазы, имеющие собственную кристаллическую решетку. Наличие таких

фаз зафиксировано для систем $\text{Cu} - \text{C}_{60}$ и $\text{Sn} - \text{C}_{60}$ [3], металлические компоненты которых не взаимодействуют с углеродом.

При некоторых долевых составах компонентов в плёнках $\text{Sn} - \text{C}_{60}$ обнаружены дифракционные максимумы, не свойственные ни олову, ни фуллериту, что свидетельствует о наличии новых фаз (рис.5).

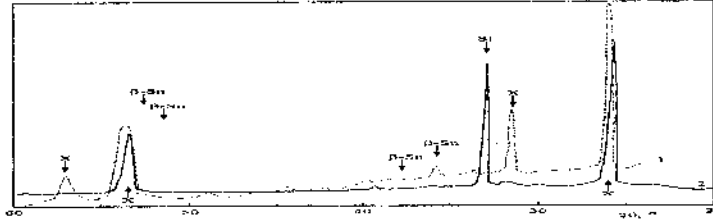


Рис. 5. Рентгенограммы плёнок $\text{Sn} - \text{C}_{60}$. 1 - $n_{\text{Sn}} : n_{\text{C}_{60}} = 12$;
2 - 9. Знаком \times отмечены дифракционные линии новых фаз

Обнаружение металл-фуллереновых фаз представляется важным результатом, так как принято считать, что медь и олово не образуют карбидных фаз, а растворимость углерода в них мала (менее 0,002 ат. %) [3].

Проведенные исследования показали, что двумерные системы на основе фуллеренов и металлов обладают технологически управляемыми свойствами и могут найти самое широкое применение в качестве электротехнических структур. Достоинства таких систем в следующем:

а) электрические свойства двумерных систем на основе фуллеренов и металлов управляемо могут изменяться в широких пределах (от 10^{-6} до 10^9 Ом·см);

б) на переменном токе структуры на основе фуллеренов и металлов проявляют свойства R-C-L цепочек;

в) получение структур на основе фуллеренов и металлов вписывается в технологию изготовления интегральных схем.

Уникальные свойства фуллеренов и материалов на их основе открывают широкие возможности для применения таких структур в узлах трения и при резании, а также в биомедицине, оптоэлектронике, для создания устройств сенсорной электроники при использовании их в качестве активных элементов.

Литература

1. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. Харьков: ННЦ ХФТИ. Констаната, 2003. С. 242–264.
2. Дрозд А. С., Матюшков В. Е., Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М. Дуговая установка для производства фуллеренсодержащего продукта // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы: Сб. науч. тр. Минск: УП «Технопринт», 2001. С. 143–149.
3. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. New phases formation by vacuum condensation of metal and fullerene // Eur. Mater. Res. Soc. 2000. Spring Meeting (Strasbourg, May 30 – June 2, 2000). Final abstracts, 2000. P. 9.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Справочник. М.: Metallurgizdat, 1962. 468 с.

FULLERENE-CONTAINING STRUCTURES FOR PRACTICAL APPLICATION

P. A. Vitaz¹, S. A. Zhdanok², E. M. Shpilevsky²

¹Institute of Machine Mechanics and Reliability, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
vityaz@presidium.bas.net.by

²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
shpilevsky@itmo.by

Opportunity to use fullerene-containing materials and structures in devices and articles with high working properties are shown.

**МНОГОФОТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛАХ С БОЛЬШИМИ ВРЕМЕНАМИ
ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ**

**С. В. Адашкевич¹, И. З. Рутковский¹, В. Ф. Стельмах¹,
Г. Г. Федорук²**

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт физики, Университет Щетина, Щетин, Польша,
fedaruk@wmf.univ.szczecin.pl

Исследуется динамика многофотонных процессов в углеродных материалах методом электронного парамагнитного резонанса с большими временами релаксации, возбуждаемых бихроматическим (сверхвысокочастотным и радиочастотным) полем. Методом нестационарных нутаций измерены эффективные поля многофотонных переходов и времена их затухания. Обсуждаются особенности указанных процессов в стационарной радиоспектроскопии с модуляцией магнитного поля.

В последнее время показано [1–4], что бихроматическое излучение может возбуждать в электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) многофотонные процессы даже в двухуровневых спиновых системах. Такое излучение создается линейно поляризованным поперечным сверхвысокочастотным (СВЧ) полем $2B_1 \cos(\omega_{mw}t)$, направленным перпендикулярно к статическому магнитному полю B_0 и линейно

поляризованным продольным радиочастотным (РЧ) полем $2B_2 \cos(\omega_{rf} t)$, направленным вдоль поля B . В такого рода экспериментах наблюдаются многофотонные переходы типа $\sigma^+ + k \times \pi$, при которых поглощаются правоциркулярно поляризованные фотоны СВЧ-поля (σ^+ фотоны) и одновременно поглощается ($k > 0$) или испускается ($k < 0$) k фотонов линейно поляризованного РЧ-поля (π -фотоны). В наибольшей мере динамика многофотонных переходов типа $\sigma^+ + k \times \pi$ проявляется для парамагнитных центров (ПЦ) с большими временами спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации, в частности при ЭПР углеродных материалов. Большие времена релаксации характерны для ПЦ в некоторых углях, кислородсодержащих центрах в фуллеритах и азотсодержащих центрах в алмазах даже при комнатной температуре.

В настоящей работе динамика многофотонных процессов, возбуждаемых бихроматическим полем, исследована в импульсном ЭПР методом нестационарных нутаций на примере кислородсодержащих центров в фуллерите ($g = 2,0027$) и P1 центров в алмазе.

Как известно [3], нутация непосредственно отражает динамику квантовых переходов во время взаимодействия излучения со спиновой системой, а ее частота равна амплитуде эффективного поля этого взаимодействия. При бихроматическом воздействии эффективное поле многофотонных переходов в случае $\omega_1 \ll \omega_{rf}$ [2]

$$\omega_{1,k} = \omega_1 J_{-k} \left(\frac{2\omega_2}{\omega_{rf}} \right), \quad (1)$$

где $\omega_1 = \gamma B_1$ и $\omega_2 = \gamma B_2$ – частоты Раби для СВЧ- и РЧ-полей соответственно, γ – гиромагнитное отношение электрона, J_k – функция Бесселя 1-го рода k -го порядка. Многофотонные переходы, возбуждаемые бихроматическим излучением при $\omega_{mw} = \omega_0$, изображены на рис. 1. Суммарное эффективное поле этих одно-, трех- и пятифотонных переходов, обозначенных соответственно (a), (b) и (c), согласно соотношению (1), $\omega_{1,0} = \omega_1 J_0(2\omega_2 / \omega_{rf})$. При $\omega_{mw} + \omega_{rf} = \omega_0$ возбуждаются двух- и четырехфотонные переходы, а их суммарное эффективное поле $\omega_{1,1} = \omega_1 J_{-1}(2\omega_2 / \omega_{rf})$. Когда переходы с частотами ω_{mw} и $\omega_{mw} + k\omega_{rf}$ находятся в пределах линии ЭПР, переходы с разными значениями k могут возбуждаться одновременно. Различие эффективного поля каждого перехода приводит к появлению в результирующем сигнале нутации различных частот. При равенстве частоты СВЧ-поля резонансной частоте спиновых переходов ($\omega_{mw} = \omega_0 = \gamma B_0$) для парамагнитных центров в фуллерите и центров P1 в алмазе нами зарегистрированы частоты нутаций, соответствующие многофотонным переходам с $k = 0, 1$ (рис. 2). Оцененное из затухания многофотонных нутаций время T_2 совпадает с аналогичным временем для однофотонной нутации, обусловленным диполь-дипольным взаимодействием.

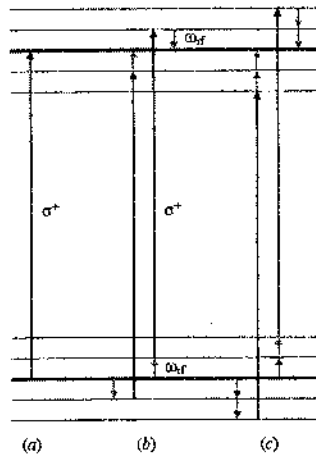


Рис. 1. Многофотонные переходы, возбуждаемые би-хроматическим излучением при $\omega_{mw} = \omega_0$

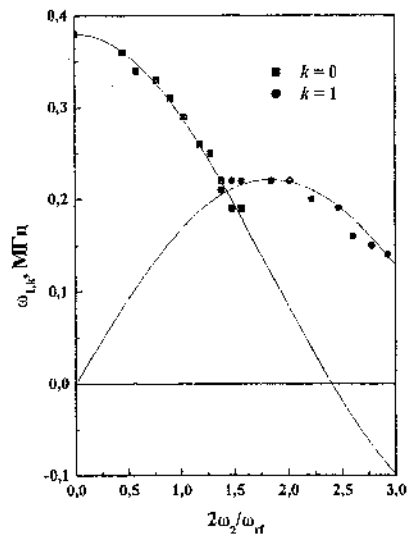


Рис. 2. Зависимость частоты нутаций от нормированной амплитуды РЧ-поля ($2\omega_2 / \omega_{rf}$) при $\omega_1 / 2\pi = 0,38$ МГц.

Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация формулой (1) при $k = 0$ и 1

Следует обратить внимание, что модуляция магнитного поля, используемая в стационарной спектроскопии ЭПР для повышения отношения сигнал/шум, приводит к возбуждению многофотонных процессов типа $\sigma^+ + k \times \pi$ [5]. В этом случае сигнал поглощения, синфазный ($\varphi = 0$) с частотой модуляции и наблюдаемый в виде первой производной линии поглощения, является суперпозицией большого количества перекрывающихся боковых полос, отстоящих на ω_H друг от друга. Когда амплитуда или частота модуляции превышает ширину линии, многофотонные процессы искажают ее регистрируемую форму, приводя к модуляционному уширению и появлению в спектре боковых полос. Например, при использовании модуляции 100 кГц с амплитудой $B_2 = 0,1$ мТл ($\gamma B_2 / 2\pi = 2,8$ МГц) два многофотонных перехода $\sigma^+ \pm 28 \times \pi$ образуют максимальный и минимальный пики (поглощается и испускается 28 РЧ-фотонов). Обычно при этом индивидуальные переходы спектрально не разрешены. Квадратурный сигнал ($\varphi = 90^\circ$) усредняется до нуля, поскольку в этом случае индивидуальные многофотонные переходы взаимно компенсируются.

Ситуация значительно усложняется при быстром прохождении линии ЭПР, когда скорость изменения магнитного поля превышает скорость электронной спиновой релаксации. В этом случае необходимы сравнительно трудоемкие численные расчеты возникающих квазистационарных сигналов. Многофотонные процессы приводят, в частности, к появлению квадратурного сигнала на частоте модуляции, а также сигналов на частотах, кратных частоте модуляции, которые обычно не регистрируются на стан-

дартных спектрометрах ЭПР. В результате регистрация только на частоте модуляции не обеспечивает получение полной информации о спиновой системе.

Таким образом, использование бихроматического излучения, состоящего из поперечного СВЧ- и продольного РЧ-полей, приводит к возбуждению многофотонных процессов в двухуровневых спиновых системах, в частности в углеродных материалах. В отличие от стационарного, при импульсном режиме регистрации эти процессы поддаются количественному описанию и обеспечивают прямое измерение амплитуд многоквантовых переходов и времен релаксации.

Литература

1. Fedin M., Kälin M., Gromov I., Schweiger A. Applications of π -photon-induced transparency in two-frequency pulse electron paramagnetic resonance experiments // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, No. 3. P. 1361–1366.
2. Kälin M., Gromov I., Schweiger A. Transparency in two-level spin systems induced by a longitudinal field // *Phys. Rev. A.* 2004. Vol. 69. 033809. 11с.
3. Федорук Г.Г. Двухфотонная нутация в двухуровневой спиновой системе, возбужденная микроволновым и радиочастотным полями // *ЖЭТФ.* 2005. Т. 100, вып. 6. С. 1216–1222.
4. Fedaruk R. Transient EPR nutations of P1 centers in diamond at two-frequency excitation // *Reviews on Advanced Materials Science.* 2006. Vol. 11. P. 34–40.

5. Kälin M., Gromov I., and Schweiger A. The continuous wave electron paramagnetic resonance experiment revisited // J. Magn. Res. 2003. Vol. 160, No. 2. P. 166-182.

**MULTIPHOTON PROCESSES IN CARBON
MATERIALS WITH LONG PARAMAGNETIC
RELAXATION TIMES**

**S. V. Adashkevich¹, I. Z. Rutkovskii¹, V. F. Stelmakh¹,
G. G. Fedoruk²**

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Institute of Physics, University of Szczecin, Szczecin, Poland,
fedaruk@wmf.univ.szczecin.pl

The dynamic of multiphoton processes in EPR of carbon materials with long relaxation times, excited by the bichromatic (microwave and radio-frequency) field is investigated. The effective fields of multiphoton transitions and their decay times have been measured using the transient nutation method. The features of these processes in continuous wave EPR spectroscopy with modulation of a magnetic field are discussed.

**КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУР
ПО РАЗМЕРНОСТИ И КОНЦЕПЦИЯ ИНЖЕНЕРИИ
ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ
В НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

В. В. Покропивный, В. В. Скороход

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, 03142 Киев, Украина

Предложена новая классификация материалов, по которой, зная класс наноструктуры, тип материала и известные размерные эффекты, можно заранее качественно предсказать свойства наноструктурного материала.

Предметом нанотехнологий (НТ) являются новые объекты – наноструктуры (НС). Под НС следует понимать такие структуры и формы материалов, строительные элементы которых имеют субмикронный наноразмер по крайней мере в одном направлении, в результате чего у них появляются размерные эффекты. Развитие любой науки нуждается в классификации. Первой была классификация наноструктурных материалов (НСМ) Гляйтера в 1995 г. [1], расширенная В. В. Скороходом в 2000 г. [2]. За последние годы получены сотни новых НС, поэтому назрела необходимость в их классификации.

Гляйтер разделил все НСМ на полимерные и неполимерные и проклассифицировал только неполимерные. В основу классификации положена форма кристаллитов и их

химический состав, причем межкристаллитные границы считаются строительными блоками НсМ наравне с кристаллитами. При этом в классификацию включены только трехмерные (3D) наноструктуры. Поэтому классификация Гляйтера оказалась неполной (не учтены нуль-мерные (0D), одномерные (1D) и двумерные (2D) структуры, например нанотрубки, волокна, пены) и комбинированной (в качестве классификационных признаков приняты и форма, и химический состав кристаллитов). Фактически в ней не 12 классов, а 3 класса и 4 подвида в каждом классе.

Следует разделять НС и НсМ. Наноструктуры – это теоретические построения, которые имеют только форму без учета состава. Наноструктурные материалы – полуфабрикаты, обладающие и формой НС, и составом, которые приобретут конечную форму в наноприборе. Следовательно, при классификации НС следует учитывать только форму. В основу же классификации НсМ должны быть положены и структура, и состав, так как, согласно фундаментальной материаловедческой триаде, они определяют свойства и применение материалов. Корректная классификация должна быть полной по одному из этих признаков и только потом комбинированной с учетом других признаков.

Наноструктурой формально считается такой объект, у которого хотя бы один из размеров d меньше $d^* = 100-500$ нм. Параметр d^* , определяющий границы наномира, не имеет строгого значения, так как определяется физическими изменениями свойств и характеристик материалов при достижении одного из его размеров или строительного элемента некоторого значения $d = d^*$. Внутренние размерные эффекты (изменение температуры плавления и др.),

как правило, начинают проявляться при $d^* \sim 10-100$ нм. Однако внешние размерные эффекты могут наблюдаться и при больших размерах, например, при взаимодействии со светом $d^* = \lambda = 500$ нм.

В основу нашей классификации наноструктур положена их размерность. Она может быть одной из четырех: 0D, 1D, 2D, 3D. Все наноструктуры возможно построить из элементарных строительных элементов (блоков), которые разделены на 3 класса: 0D, 1D, 2D. Элементарные единицы 3D не являются наноструктурами, так как из них в общем нельзя построить структуры меньшей размерности, но из структур меньшей размерности 3D построить НС можно. Введем обозначение наноструктур $kDlmn\dots$, где k – размерность наноструктуры, l, m, n – размерности строительных единиц, причем количество чисел равно количеству элементарных единиц. Из определения наноструктур $k \geq l, m, n$, причем $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3$. Из этих условий вытекает, что существуют всего 3 элементарных класса НС (0D, 1D, 2D), 9 одинарных классов типа kDl , построенных из строительных единиц одного типа, 19 бинарных классов типа kDl, m , построенных из строительных единиц двух типов, а также множество тройных, четверных классов и т. д. Сложных НС из последних классов создано еще очень мало, поэтому если ограничиться только основными классами тройных структур, то получим всего 36 классов наноструктур (табл.1).

В классификацию, выполненную авторами, укладываются все синтезированные и еще не синтезированные НС, так как многие клетки в табл. 1 почти пустые.

С учетом этой классификации возникает вопрос, а какова же роль порошковой металлургии в создании новых

НС? Существенная, поскольку вопросы консолидации нанопорошков и наночастиц в материалы, полуфабрикаты, изделия и наноприборы остаются и будут актуальными всегда.

Новыми инновациями нанопорошковой металлургии должны быть :

1. Создание более сложных, а не только обычных 3D0 порошковых наноматериалов, в частности ламинарных, волоконных и др.
2. Интеграция, сочетание, комплексация порошковых технологий с новыми методами синтеза, таких как нанолитография, МПЭ и др.
3. Разработка новых методов, процессов и технологий синтеза ультрадисперсных наночастиц.
4. Разработка новых методов самосборки НсМ: шаблонно-мембранный золь-гель метод, самовоспламеняющийся синтез, биомимикрия и др.
5. Развитие методов искусственной автоматической сборки, таких как наноманипуляция и др.
6. Исследование физико-химических процессов изменения структуры и свойств НсМ в условиях эксплуатации под действием термомеханических нагрузок, в агрессивных средах, электромагнитных и радиационных полях.
7. Исследование размерных эффектов и резонансных явлений.

Преимуществом порошковой металлургии по сравнению с обычной была технология получения изделий из порошков, минуя стадию расплавленного материала. Оно остается, так как задачей нанопорошковой металлургии должно стать получение наноизделий из нанопорошков. Это задача для химиков и технологов. Но прежде чем определить параметры наноструктур и тип материалов, необходимо знать функцию конечного наноизделия, которую должны сформулировать физики. Следовательно, порошковая металлургия должна трансформироваться в порошковые нанотехнологии изготовления наноприборов и наноизделий.

Наноспек, полученный методом порошковой металлургии, несет в себе свойства материала отдельных частиц и свойства спеченной хаотической структуры типа 3D0 и 3D00, но не обладает свойствами других упорядоченных наноструктур. Однако в форме иной наноструктуры наноспек приобретет свойства как материала, так и другой наноструктуры и формы, что придаст ему новое качество, новое свойство в полном соответствии с фундаментальной материаловедческой триадой, где под структурой понимается уже не только кристаллическая, микро- и мезоструктура или морфология, но и тип наноструктуры (табл. 1).

Развитием этой классификации может быть комбинированная классификация с учетом типов материалов, например полимерных, металлических, щелочно-галлоидных, керамических (карбидов, нитридов, боридов и т. п.), керметов и др. Кроме того, если эту классификацию дополнить таблицей размерных эффектов, то можно заранее определить, какие именно новые физико-химические свойства придает та или иная наноструктура.

Следует особенно подчеркнуть, что в классификации Гляйтера под строительными блоками подразумеваются только кристаллиты и границы между ними. Отсюда и появилась концепция граничной инженерии НсМ, согласно которой свойства НсМ определяются в основном межкристаллитными границами. Проблема структуры границ зерен и их влияния на свойства поликристаллических материалов сформулирована Гляйтером более 30 лет тому назад [3] и трансформировалась в концепцию "граничной инженерии", которая стала господствующей в материаловедении. Гляйтер перенес эту концепцию и в наноматериаловедение, переформулировав ее на случай границ между нанокристаллитами. Полагаем, что проблема границ зерен остается для ряда 2D и 3D наноструктур хотя бы потому, например, что проблема сверхпластичности керамик так и не была решена. Однако при переходе к НсМ эта концепция отодвигается на второй план по сравнению с тем огромным разнообразием новых синтезированных и еще не синтезированных наноструктур, которые действительно обещают уникальные свойства и применения.

Между интеркристаллитными границами и границами как поверхностями раздела фаз существует принципиальное отличие. Границы зерен влияют в основном на внутренние классические (IC) размерные эффекты. А поверхность раздела фазы определяет форму, размерность и тип НС. Резкая поверхность раздела в отличие от размытых границ зерен имеет свойство не только пропускать, но и зеркально отражать электромагнитные, акустические и де-бройлевские волны. Коэффициенты отражения, поглощения и пропускания границ и поверхностей становятся важнейшими характеристиками наноструктур. Ограниче-

ние размера НС приводит к размерному квантованию (confinement) и вызывает внутренние квантовые (IQ) эффекты, которые проявляются в оптических спектрах. Они обусловлены отражением электронных волн от стенок НС и интерференцией их внутри НС, когда длина волны де Бройля соизмерима с размером НС, $\lambda_m = d$. Отражение электронов от стенок НС, когда длина их пробега превышает размер НС, $l_e = d$, приводит к падению электропроводности, андреевскому отражению и образованию куперовских пар. Отражение фононов от стенок НС, когда длина их пробега превышает размер НС, $l_{ph} = d$, приводит к обрезанию длинноволновой части фононного спектра и, как следствие, к падению теплопроводности, теплоемкости, температуры Дебая, возможности генерации акустических колебаний гиперзвукового диапазона и к другим квантовым внутренним (IQ) эффектам. Множество внешних размерных эффектов, как классических (EC), так и квантовых (EQ), возникает при взаимодействии наноструктур с внешним электромагнитным полем, когда длина волны соизмерима с размером НС, $\lambda_{em} = d$, и удовлетворяет условию полного внутреннего отражения, или брэгговской дифракции. Например, при соблюдении условия $d \sin \theta = n \lambda_{em} / 2$ НС класса 2D11 фотонные кристаллы могут действовать не только как дифракционные решетки или резонаторы, но и как световоды. На их основе возможны "левые вещества" с отрицательным показателем преломления, проявлением инверсных эффектов Доплера и Черенкова.

Кроме размерных эффектов в НС возможен ряд резонансных явлений, в частности эффекты магнитоакустический, фотогальванический и другие, в которых нанострук-

тура может выступать в качестве резонатора акустических, электронных и электромагнитных волн, как в лазерах. Для некоторых специальных нанотрубчатых кристаллов на определенной характерной суперчастоте возможен уникальный фотоакустоэлектронный суперрезонанс между микроволнами, гиперзвуком и волнами де Бройля. Фактически это новое нанотрубчатое состояние вещества, в котором возможна перекачка без потерь электронной, акустической и микроволновой энергии друг в друга [4].

Актуальной задачей наноматериаловедения становится разработка новых наноархитектур, микроэлектромеханических систем, наноприборов и наноприборов. Это логическое следствие тенденции к миниатюризации – размер наноприборов уменьшается и становится соизмеримым с размером 0D порошков и частиц, 1D волокон и нитей, 2D слоев и пластин, поэтому грань между наноматериалами и наноприборами стирается. Наноприборы – комплексные конструкции из наноматериалов, имеющие функциональное назначение. Например, полупроводниковый лазерный диод на двойном гетеропереходе $Me/Al_{0,3}Ga_{0,7}As(n)/GaAs(n)/GaAs(p)/Al_{0,3}Ga_{0,7}As(p)/Me$ представляет собой по классификации авторов наноструктуру 3D2222. Наноматериаловедение превращается в наноприборостроение и наоборот.

Из классификации, представленной авторами, следует, что концепцию "инженерии границ" следует дополнить концепцией "инженерии формы поверхности" наноструктурных материалов, поскольку не только и не столько интеркристаллитные границы, но и тип и форма наноструктур, приведенных в табл.1, определяют свойства наноструктурных материалов. В таблице Гляйтера есть только 6

классов из табл. 1, а остальные 27 классов отсутствуют. Но именно они и являются новым полем для нанотехнологий, а не границы зерен.

С учетом этой концепции геометрическая форма поверхности наноструктур выступает как основной фактор, формирующий и обуславливающий свойства НсМ. Геометрия всегда играла и играет важную роль в физике. Например, на основе общей теории относительности Эйнштейна можно сформулировать: физика – это геометрия плюс физические законы. Это в космосе. Как следует из предложенной классификации, данный принцип действует и в нанокосмосе, наномире: геометрические формы поверхности и размер наноструктур плюс критические характеристики физических явлений – это физические размерные эффекты в материалах, т. е. физика наноструктур, нанофизика.

Геометрические формы можно конструировать теоретически, строя наноархитектуры, и формировать экспериментально, управляя технологическими параметрами. Размерные эффекты (внутренние) возможно теоретически предвидеть, предсказать, зная: 1) размер и геометрическую форму наноструктур; 2) критические длины физических явлений (длины свободных пробегов, акустических и электронных волн, волн плазменных, фононных, оптических колебаний, диффузионные длины, длины корреляции, скорости электронов, фононов и других квазичастиц и т. п.); внешние – зная, кроме того, параметры внешних воздействий (длину волны электромагнитных и акустических волн, параметры электрических и магнитных полей, глубину проникновения внешнего поля и др.). Таким образом, при комбинировании формы наноструктур и характеристик

материала открывается возможность конструировать размерные эффекты, а значит, теоретически конструировать новые физические свойства наноструктур. Фактически и неожиданно приходим к старой идее "предсказания материалов с наперед заданными свойствами". На основе концепций "примесной" и "зернограничной" инженерии свойства в основном изменялись плавно, а в границах предлагаемой "инженерии формы поверхности" – скачкообразно, размерные эффекты возникают в результате удачного совпадения внешних форм и размеров с критическими характеристиками материала и внешних воздействий.

Комбинируя разнообразные формы с учетом характеристик материала наноструктур, можно получить множество размерных эффектов. Существенно, что оно конечно, так как число классов геометрических форм и число критических характеристик материалов ограничено. Предположим, число первых, согласно предложенной классификации, примерно равно 36, а число критических характеристик – 10, тогда получим 360 основных классов размерных эффектов. Наномир можно представить как "многоквартирный (360) дом размерных эффектов".

Таким образом, принципиально новым результатом предложенной классификации является следующее: зная класс наноструктуры, тип материала и размерные эффекты, можно *a priori* качественно предсказать свойства наноструктурного материала.

Литература

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. 2000. Vol. 48. No. 1. Pp. 1–29.

2. Скороход В. В., Рагуля А. В., Уварова И. В. Наноструктурные материалы. Киев: Академперіодика, 2001.
3. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975.
4. Pokropivny V. Unique opportunity for combined photoacousto-electronic super-resonance in quantum nanotubular 2D crystals // Mat. Sci. & Eng. C. 2005. Vol. 25, No.5–8. Pp. 771–774.

**CLASSIFICATION OF NANOSTRUCTURES BY
DIMENSION AND CONCEPTION OF SURFACE
SHAPE ENGINEERING IN NANOSCIENCE**

V. V. Podkropivny, V. V. Skorohod

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS
of Ukraine, 03142 Kyiv, Ukraina

New classification of materials to predict properties of nanostructure materials in workmanlike manner by knowing class of nanostructure, it's type and dimension effects, is suggested.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ.
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

**И. А. Нуретдинов, В. П. Губская, Л. Ш. Бережная,
Ф. Г. Сибгатуллина, А. Т. Губайдуллин,
В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, В. И. Морозов,
И. Э. Исмаев, Ю. Я. Ефремов**

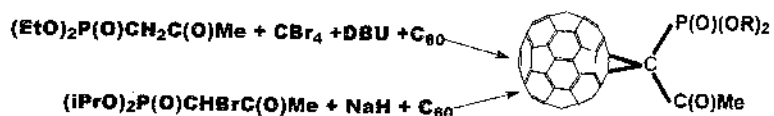
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Российская Федерация;
in@jorc.knc.ru

Приведены данные о создании новых функционально замещенных метанофуллеренов, изучении их строения, электрохимических свойств и химических превращений. Впервые получены карбонильные и нитроксильные метанофуллерены. Показано, что карбонильные метанофуллерены легко превращаются в условиях электрохимического восстановления и взаимодействия с гидридом натрия в соответствующие дегидрофуранофуллерены. Впервые наблюдалась сверхтонкая структура возбужденного квинтетного состояния в жидких растворах биснитроксильных производных метанофуллеренов.

Химия производных фуллерена в последнее время все более направлена на синтез новых соединений, перспективных в качестве новых материалов и биологически активных веществ. Нами выполнен ряд исследований по разработке методов получения функционально замещен-

ных производных метанофуллеренов и изучению их химических превращений. Результаты некоторых исследований приведены в этом сообщении.

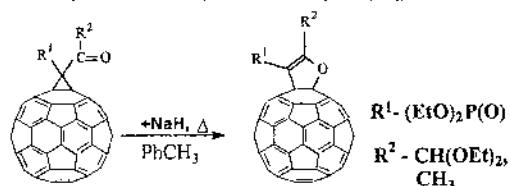
Основным методом получения метанофуллеренов является реакция Бингеля-Хирша [1, 2]. Бингель впервые показал, что бромацетофенон реагирует с фуллереном C_{60} в присутствии основания с образованием монозамещенного метанофуллерена [1]. В то же время до сих пор замещенные галогенкетоны, в том числе фосфорилированные, редко применялись в химии фуллеренов. В настоящем исследовании на основе замещенных галогенкетонов, в том числе фосфорилированных, получены различные метанофуллерены. Общая реакция синтеза этих веществ приведена ниже.



Реакции протекают в мягких условиях и приводят к метанофуллеренам, содержащим карбонильную группу. Необходимо отметить, что часто при бромировании соединений с активной метиленовой группой образуются дибромпроизводные. Как установлено нами, такие соединения можно использовать для синтеза метанофуллеренов в условиях электрохимического восстановления. Показано [3], что из дибромацетофенона и дибромдифосфонметана получают соответствующие метанофуллерены.

Метанофуллерены с карбонильной группой в α -положении к экзотому углерода метанофрагмента проявляют интересные свойства. В условиях электрохимического восстановления данные соединения претерпевают химические превращения. При определенных условиях они

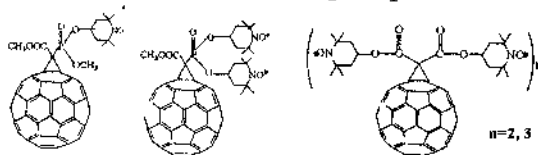
превращаются в соответствующие дегидрофуранфуллерены или претерпевают ретрореакцию Бингеля с образованием свободного фуллерена. Эти же соединения получают при нагревании с гидридом натрия соответствующих карбонильных соединений. Таким образом, как при электрохимическом восстановлении, так и при химическом восстановлении гидридом натрия можно получать из метанофуллеренов с карбонильными группами соответствующие дегидрофуранофуллерены или продукты ретрореакции Бингеля. Необходимо отметить, что на направление реакций влияет природа заместителей у экзоуглерода. При наличии в этом положении карбонильной группы реакции протекают с образованием дегидрофуранофуллеренов, а при ее отсутствии проходит ретрореакция Бингеля [4].



Строение полученных метанофуллеренов и продуктов их превращений доказано спектральными методами (ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C), чистота – ВЭЖХ и состав – масс-спектрами.

Другим типом замещенных метанофуллеренов, на которые было обращено особое внимание, являлись метанофуллерены, содержащие нитроксильные фрагменты. Нами осуществлен синтез моно- и бис-нитроксильных метанофуллеренов, в том числе и фосфорсодержащих [5]. Для получения этих соединений синтезированы нитроксильные производные малоновой и фосфонуксусной кислот. Интерес к таким соединениям обусловлен обнаруже-

нием способности производных фуллерена быть ловушкой свободных радикалов [6]. Это имеет значение при создании биологически активных препаратов.



Весьма интересные свойства обнаружены при изучении нитроксилсодержащих метанофуллеренов методом времязрешенной ЭПР-спектроскопии. Работа выполнена в сотрудничестве с профессором К. Корвайа и его коллегами из университета в г. Падуя (Италия). При изучении бирадикальных метанофуллеренов впервые была обнаружена сверхтонкая структура квинтетного состояния в жидких растворах. Для мононитроксильных соединений в аналогичных производных наблюдалась сверхтонкая структура квартетного состояния. Результаты позволяют надеяться на изучение более тонких взаимодействий в возбужденном состоянии в производных фуллерена, содержащих большее число нитроксильных фрагментов.

При исследовании нитроксильных производных метанофуллеренов методами электрохимического восстановления и окисления в сочетании с ЭПР с электролизом *in situ* детально изучен механизм протекающих превращений этих веществ с выделением конечных и промежуточных продуктов в условиях препаративного электролиза нитроксильных метанофуллеренов.

Авторы благодарны за поддержку РФФИ (гранты 04-03-32287, 05-03-32633) и Академии наук Татарстана.

Литература

1. Bingel C. // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. P. 1957.
2. Camps X. and Hirsch A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1997. P. 1595.
3. Янилкин В. В., Губская В. П., Настапова Н. В., Бережная Л. Ш., Исмаев И. Э., Ефремов Ю. Я. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. С. 2681.
4. Нуретдинов И. А., Янилкин В. В., Губская В. П., Максимум Н. И., Бережная Л. Ш. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. С. 426.
5. Губская В. П., Бережная Л. Ш., Янилкин В. В., Морозов В. И., Настапова Н. В., Ефремов Ю. Я., Нуретдинов И. А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. С. 1594.
6. Гасанов Р. Г., Башилов В. В., Туманский Б. Л., Соколов В. И., Нуретдинов И. А., Губская В. П., Зверев В. В., Бережная Л. Ш. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 364–368.

**SYNTHESIS OF NEW FUNCTIONALLY
SUBSTITUTED OF METHANOFULLERENES,
THE STRUCTURE AND PROPERTIES**

**I. A. Nuretdinov, V. P. Gubskaya, L. Sh. Berezhnaya,
F. G. Sibgatullina, A. T. Gubaydullin, V. V. Yanilkin,
N. V. Nastapova, V. I. Morozov, I. E. Ismaev,
Y. Y. Efremov**

A. E. Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry
KazSC RAS, Kazan, Russian Federation; in@iopc.knc.ru

In the work we cited the data on the obtaining of the new functionally substituted methanofullerenes, of the study their structure, electrochemical properties and chemical transformations. First were obtained the new carbonyl and nitroxide methanofullerenes. It was shown, that carbonyl methanofullerenes easily transformed in the corresponding dihydrofullerenefuranes in the conditions of the electrochemical reduction and by using NaH. We report on the first observation in liquid solution of an excited quintet state with hyperfine structure for new fullerene-linked bis-nitroxides.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ. СТРОЕНИЕ
И СВОЙСТВА**

**К. Л. Нодов, Г. М. Фазлсева, В. П. Губская,
В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, И. Э. Исмаев,
Ю. Я. Ефремов, В. В. Зверев, И. А. Нуретдинов**

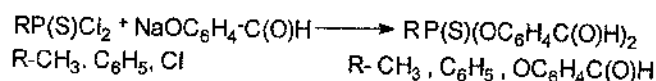
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Российская Федерация;
in@iorc.knc.ru

Приведены данные о получении новых функционально замещенных фуллеропирролидинов, изучении их строения, электрохимических и химических превращений. Как установлено, синтезированные соединения реагируют с первичными аминами с образованием азометинов, с йодистым метилом – с образованием соответствующих тиолфосфонатов. Найдено, что тиофосфорилированные альдегиды взаимодействуют с реагентами Хорнера и Виттига с образованием соответствующих производных коричной кислоты и винилбензола, перспективными в качестве мономеров для получения фуллереносодержащих материалов.

Новые производные фуллерена, содержащие реакционноспособные группы, перспективны для получения новых материалов для наноустройств и биологически активных препаратов. В то же время химия превращений производных фуллерена изучена мало. Необходимые для этого

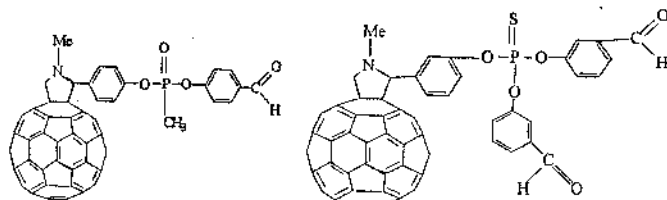
производные фуллерена с реакционноспособными группами труднодоступны.

В настоящей работе нами предпринят синтез фосфорилированных ди- и трис-альдегидов, перспективных для получения фуллеропирролидинов, содержащих в своем составе реакционноспособные альдегидные группы. Такие вещества были получены взаимодействием соответствующих дихлортиофосфонатов (дихлорфосфонатов) или триотреххлористого фосфора с *p*-окси- или *m*-оксибензальдегидом в присутствии гидрида натрия. Продукты этих реакций выделены нами хроматографированием на колонке с SiO₂.



Строение полученных фосфорилированных бензальдегидов было доказано спектральными методами (ИК, УФ, ЯМР ¹H, ³¹P, ¹³C). Чистота этих веществ подтверждалась ВЭЖХ. Кроме того, для некоторых соединений проведены рентгеноструктурное, а также квантовомеханическое исследования методом DFT с использованием программы PRIRODA.

Полученные фосфорилированные альдегиды реагируют с C₆₀ в условиях реакции Прато [1] с образованием различных фуллеропирролидинов, содержащих одну или две свободные альдегидные группы, например



Новые фуллеропирролидины вступают в реакции со свободными аминами и образуются соответствующие азометины. Это свойство было использовано авторами совместно с О. В. Назаровой и другими при получении водорастворимых полимерных композиций с аминоксодержащим поливинилпирролидоном [2].

Как установлено, специальными исследованиями, альдегидная группа в первую очередь вступает во взаимодействие с аминами. Судя по ИК-спектрам реакционной массы, происходит быстрое исчезновение интенсивной полосы поглощения карбонильной группы, что свидетельствует о расходовании ее на образование азометиновой связи. Альдегидная группа в фосфорилированных альдегидах взаимодействует с реактивами Хорнера и Виттига с образованием соответствующих непредельных соединений. Это свидетельствует о перспективности полученных фуллеропирролидинов со свободной альдегидной группой для синтеза соответствующих полимерных производных с фуллереновым фрагментом в основной цепи и в качестве подвески.

Строение фуллеропирролидинов изучено нами методом функционала плотности с неэмпирическим обменно-корреляционным потенциалом [3] и трехэкспонентным базисным набором DFT/PBE/TZ2P по программе PRORODA [4]. Согласно расчетам, пирролидиновое кольцо имеет конформацию N-конверта. Метильная группа склонена в сторону связи C-H пирролидинового кольца. Плоскости фенильного и пирролидинового колец ортогональны. В зависимости от величины торсионного угла CO-P(S), описывающего внутреннее вращение фосфорильной груп-

пы относительно плоскости бензольного кольца вокруг связи Р-О, молекула может иметь две стабильные конформации. Предпочтительная конформация характеризуется склонением связи Р=S в сторону фуллереновой оболочки.

Химия функциональных производных фуллерена исследована недостаточно. В то же время известно, что тионфосфаты склонны в присутствии алкилгалогенидов вступать в тион-тиольную перегруппировку, открытую П. С. Пищимукой [5]. У Прато [6] также показано, что при взаимодействии фуллеропирролидинов с йодистым метилом могут быть получены их катионные производные, которые имеют большую растворимость, по сравнению с исходными, в полярных растворителях. На основе этих данных нами изучена реакция одного из полученных тиофосфорильных фуллеропирролидинов с йодистым метилом. Действительно, такая реакция проходит с образованием йодметилата по атому азота пирролидинового фрагмента и метилтиольной группы по атому серы Р(S)-группы. Выход конечного продукта составил 76 %.

Таким образом, нами впервые с использованием тион-тиольной перегруппировки П. С. Пищимуки получено «ониевое» тиолфосфорильное производное фуллеропирролидина, которое хорошо растворимо в таких полярных растворителях, как ДМСО. Строение и состав этого соединения подтверждены спектральными методами. Так, в масс-спектре имеется фрагментационный пик молекулярного иона с отщеплением CH_3I при $m/z = 900$. В ИК-спектре исчезает малоинтенсивная полоса поглощения Р = S-группы (782 см^{-1}) и появляется более интенсивная полоса Р=О-группы (1174 см^{-1}). В спектре ЯМР ^{31}P этого соединения фиксируется сигнал, характерный для тиолфосфо-

рильного фрагмента, с $\delta_p \approx 60$ м. д. по сравнению с $\delta_p \approx 100$ м. д. для исходного соединения.

На свойства синтезированных соединений в условиях электрохимического восстановления влияет наличие в ароматическом фрагменте альдегидной группы. Нами методом циклической вольтамперометрии в среде о-ДХБ-ДМФА (3:1 v/v)/0.1 М Bu_4NBF_4 на стеклоуглеродном электроде исследовано электрохимическое восстановление фуллеропирролидинов.

На циклических вольтамперограммах в изученной среде регистрируется по три пика восстановления, а на обратной ветви ЦВА - по три сопряженных с ними пика окисления. Разность потенциалов пиков восстановления и соответствующих им пиков реокисления равна теоретической величине для процессов обратимого одноэлектронного переноса $^3\Delta E_p = E_{p,ox}^m - E_{p,red}^m \approx 60$ мВ ($m = 1, 2, 3$). Следовательно, фуллеропирролидины в доступной области потенциалов обратимо, ступенчато принимают на молекулу три электрона с образованием, в конечном счете, радикал-трианионов.

Трианионрадикалы стабильны в случае фуллеропирролидина, который имеет аналогичную тиофосфонатную группу, но не содержит бензальдегидную группу. На ЦВА фуллеропирролидинов, в которых присутствует бензальдегидная группа, но отсутствует тиофосфонатная, регистрируется четыре ступени восстановления, первые три из них обратимы. Эти соединения трианионрадикалов стабильны. В этом случае протекание последующих химических реакций связано с совместным присутствием в молекуле тиофосфонатного и бензальдегидного фрагментов. Тио-

фосфонатный фрагмент проявляет электроноакцепторные свойства, облегчая перенос электрона.

Спектры ЭПР анион-радикалов полученных фуллеропирролидинов согласуются с этими данными.

Авторы благодарны за поддержку РФФИ (гранты 04-03-32287, 05-03-32633) и Академии наук Татарстана.

Литература

1. Maggini M., Scorrano G., Prato M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 9798.
2. Назарова О. В., Нуретдинов И. А., Слита А. В., Павлов Г. М., Евлампиева Н. В., Литвинова Л. С., Губская В. П., Фазлеева Г. М., Бережная Л. Ш., Пронина А. П., Киселев О. И., Панарин Е. Ф. // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 18, вып.12. С. 2011.
3. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 77. P. 3865.
4. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 281. P. 151.
5. Пицимука П. С. *ЖРФХО.* 1912. Т. 44. С. 1406.
6. Bosi S., Da Ros T., Castellano S., Banfi E., Prato M. // *Bio-org. Med. Chem. Lett.* 2000. Vol. 10. P. 1043.

**SYNTHESIS OF NEW FULLEROPYRROLIDINES FROM
HYDROXYBENZALDEHYDES. STRUCTURE
AND PROPERTIES**

**K. L. Nodov, G. M. Fazleeva, V. P. Gubskaya,
V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, I. E. Ismaev,
Y. Y. Efremov, V. V. Zverev, I. A. Nuretdinov**

A. E. Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry
KazSC RAS, Kazan, Russian Federation; in@iopc.knc.ru

In the work cited the data on the obtaining of new functionally substituted fulleropyrrolidines, of the study their structure, electrochemical properties and chemical transformations.

It was established, that the synthesised compounds reacted with amines with formation of the azomethines, with CH_3J – of the corresponding thiolphosphonates. It was found, that thiophosphorylated aldehydes reacted with Horner- and Wittig-reagents with formation of the corresponding derivatives of the cinnamic acid and vinylbenzene, which are perspective as the monomers for obtaining of the fullerenecontaining materials.

**СОБИРАЕМЫЕ ИЗ ГЕЛИКОИДОВ НАНОСТРУКТУРЫ
И КОНСТРУКЦИИ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ**

М. И. Самойлович¹, А. Л. Талис²

¹ОАО Центральный научно-исследовательский
технологический институт "ТЕХНОМАШ", Москва, Рос-
сия; samoylovich@technomash.ru

²Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия;
stm@vniisims.ru

Адекватное отображение симметрии наноструктур невозможно в рамках аппарата классической кристаллографии прежде всего из-за бесконечности кристаллического пространства. Используемые в данной работе конструкции алгебраической геометрии дают возможность работать и с достаточно большими, но конечными совокупностями точек. Развиваемый подход позволяет выводить все типы геликоидов (стержней), которые определяются уникальной 8-мерной решеткой E_8 и могут быть подструктурами углеродных наноструктур.

Введение

Необходимость перехода от федоровских групп к алгебраическим группам и алгебрам возникает при отображении симметрии упорядоченных некристаллических структур. Симметрию таких структур отображают локальные группы, которые являются группами преобразований

векторных пространств, порождаемых определенными алгебрами [1].

Соответствие геликоидальных структур базовым алгебраическим конструкциям, концепция сборки кристаллов из стержней [2], существование многочисленных геликоидальных структур с некристаллографической симметрией позволяют рассматривать образование структур в E^3 как возникновение геликоидов (стержней) и, если возможно, их сборку в 3-мерную упорядоченную структуру. В общем случае вращение вокруг оси геликоида определяется поворотной осью, задающей вращение на угол $360^\circ \cdot d/p$. При $1 < d < p/2$ возникает звездчатый p -угольник (рис. 1 а), кристаллографические и квазикристаллографические поворотные оси ($d = 1$) определяются циклическими подгруппами порядка $p = 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ - точечных групп n -мерных решеток. Особую роль среди таких решеток играет уникальная 8-мерная решетка корней E_8 [3, 4].

Настоящая работа посвящена выводу всех типов геликоидов, которые определяются E_8 и могут реализоваться в тетракоординированных (углеродных) и тетраэдрических структурах от макро- до наномасштабов.

Система корней группы отражений как система корней алгебраической группы

Группа W отражений в E^n порождается n гиперплоскостями R_j ; векторы, перпендикулярные к плоскостям R_j , называются простыми корнями. Они создают конечную систему векторов Φ (из $|\Phi|$ корней) с учетом действия группы W . Разложение Φ на подсистемы определяется соотношением

$$|\Phi| = k_j(1 + m_j), \quad (1)$$

где m_j – показатели Φ или ее подсистем [5].

Группа Вейля W принадлежит к более общей алгебраической конструкции – системе Титса (G, B, N, S) . Ее образуют: алгебраическая группа G , борелева подгруппа B группы G , нормализатор N тора T (максимальной коммутативной подгруппы G , $T = B \cap N$) и S -подмножество элементов 2-го порядка, порождающее фактор-группу $N/(B \cap N)$ – группу W [6]. Максимальному тору T подгруппы G соответствует картановская подалгебра \mathfrak{g}^T алгебры \mathfrak{g} . Если H подгруппа группы G инвариантна относительно T , то подалгебра Ли $\mathfrak{b} = L(H)$ алгебры \mathfrak{g} также инвариантна относительно T . При этом \mathfrak{b} оставляет инвариантными все подпространства, инвариантные относительно H , поэтому

$$\mathfrak{g} = (\mathfrak{g}^T + \mathfrak{b}) \oplus \sum_{\alpha \in \Psi} \mathfrak{g}_{\alpha}, \quad (2)$$

где $\Psi = \Psi(T, G/H)$ – подсистема системы Φ , представляющая собой множество корней группы G , дополнительных по отношению к H [6]. Обозначив через Φ_0 подмножество корней из Φ (1), которые аннулируются (отображаются в 0) алгеброй \mathfrak{b} (2), получим $\Phi \cong \Phi_0 + \Psi$. Можно показать, что

$$|\Phi| = |\Phi_0| + |\Psi| = k_j + k_j m_j, \quad (3)$$

где k_j корней системы Φ соответствует k_j неподвижным (выделенным) относительно H точкам алгебры Ли \mathfrak{g} .

Решетка корней E_8 , универсальное накрытие над букетом и винтовые оси p/d геликоидов

Плотнейшая упаковка 7-мерных сфер S^7 в E^8 определяет 8-мерную алмазную структуру – уникальную решетку корней E_8 . Ее первую координационную сферу $\{4_{21}\}$ образуют 240 векторов, которые разбиваются на 10 непересекающихся подмножеств. Каждому из таких подмножеств

может быть сопоставлен 24-вершинный политоп (4-мерное платоново тело) $\{3,4,3\}$, центром которого является одна из точек базы, в дискретном варианте расслоения Хопфа: $S^7 \rightarrow S^4$ (слой S^3). Вершины политопа $\{3,4,3\}$, в свою очередь, определяют дискретный вариант расслоения Хопфа $S^3 \rightarrow S^2$ (слой S^1) [3, 4, 7].

Расслоение $S^3 \rightarrow S^2$ (слой S^1) не сводится к прямому произведению $S^2 \times S^1$ (рис. 1, б) и поэтому еще не обеспечивает непосредственный переход к подструктурам в E^3 . Пространство S^3 без окружности S^1 и без точки (или, что идентично, пространство E^3 без S^1 , обозначаемое $E^3 \setminus S^1$) гомотопно букету $S^1 \vee S^2$ окружности и сферы. Универсальное накрытие над букетом $S^1 \vee S^2$ можно представить в виде набора сфер S^2 , прикрепленных к прямой в целочисленных точках $\{x_i | i=1, 2, \dots, k\}$ [7]. Любая вкладываемая в E^3 компактная ориентированная поверхность гомеоморфна связанной сумме торов, поэтому переход от S^3 к универсальному накрытию над $S^1 \vee S^2$ (являющемуся, как и S^3 , односвязной поверхностью) [7] возможен только при выделении на S^3 , S^2 и S^1 (как групповых многообразий) торов соответствующих алгебр. Последнее, в свою очередь, означает и возможность перехода от S^3 к подструктуре E^3 , определяемой универсальным накрытием над букетом $S^1 \vee S^2$ (рис. 1, в, г):

$$S^2 (\text{где } i \in S^1) \leftarrow S^3 \supset (S^3 \setminus S^1) \setminus \{x_i\} \cong E^3 \setminus S^1 \sim S^1 \vee S^2 \leftarrow \sum_i^k S_i^2. \quad (4)$$

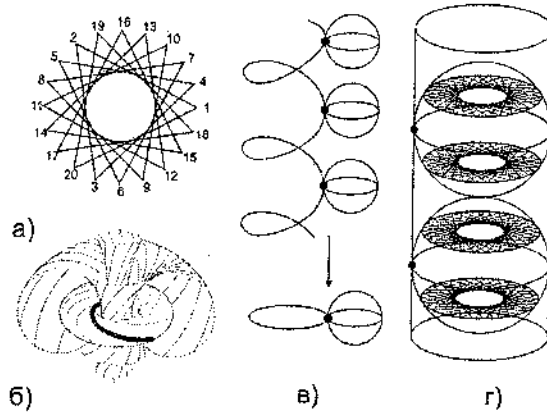


Рис. 1. Звездчатый полигон 30/11 (а). Стереографическая проекция S^3 на E^3 как семейство торов. Множество окружностей Вилларсо (одна показана жирной линией) реализует в E^3 расслоение Хопфа для S^3 (б). Накрытие над букетом $S^1 \vee S^2$ окружности и сферы как набор сфер, прикрепленных к прямой (в). Две сферы из накрытия (б), прикрепленные в неподвижных точках (черные кружки) к образующей цилиндра. В плоскостях, симметричных относительно экваториальных плоскостей сферы, – полигоны 30/11 (г)

"Полигон" на S^3 может быть задан посредством отображения на S^3 подструктуры, состоящей из $8I_n/\gamma$ корней $\{4_{21}\}$, где $\gamma = 1$ или 2 ; I_n – инвариант E_8 . Можно показать, что неподвижным точкам x_i в (4) соответствуют k_{js} корней некоей полупростой алгебры, при этом число $I_s = k_{js} + k_{js}m_{js}$ – также инвариант E_8 . На экватор каждой из k_{js} сфер отобразится $8I_n/2\gamma k_{js}$ точек из $\{4_{21}\}$, среди которых будет $m_{js}+1$ точка из I_s/k_{js} . Поскольку экваторы всех сфер равны, параллельны и эквидистантны (в силу введения внешней метрики [8]), то справедливы определяемые только инвариантами полупростых алгебр соотношения, которые задают порядок p/d винтовой оси геликоида (рис. 2):

$$\{4_{21}\} \rightarrow \frac{4I_n}{\gamma k_{js}} \supset \frac{I_s}{k_{js}} = m_{js} + 1, \quad \frac{4}{\gamma} \frac{I_n}{k_{js}} / m_{js} = \frac{4}{\gamma} \frac{I_n}{I_s} \frac{m_{js} + 1}{m_{js}} = p/d. \quad (5)$$

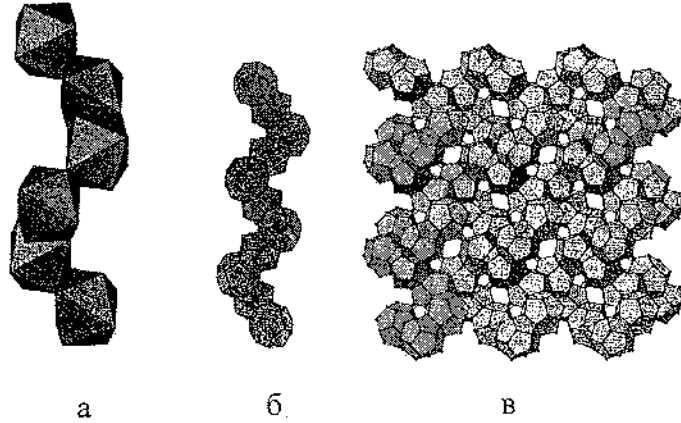


Рис. 2. Геликоид 4_1 из граничащих по ребрам полиэдров Бернала Z8 в структурном типе шеелита (а). Геликоид $15/4$ (вращение на 96°) из додекаэдров (б). Структура клатрата-IX [8] как объединение геликоидов (б), деформированных до возникновения оси 4_1 (вращение на 90°) (в)

Авторы благодарят А. А. Реу за большую помощь в оформлении рукописи. Часть работы выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-03-32539), программ ОХН РАН-7 и Президиума РАН "Поддержка инноваций-2006".

Литература

1. Samoilovich M. I., Talis A. L. Nanostructures and photon crystals // In plenary reports of the 10th Intern. Conf. "High Technology In Russian Industry" (Moscow, 2004). 2004. Pp. 5–114.
2. O'Keffe M., Andersson S. Rod Packing and Crystal Chemistry // Acta Cryst. 1977. Vol. A33. Pp. 914–923.

3. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990. Т.1, 2. 791с.
4. Manton N.S. Connections on discrete fibre bundles // Commun. Math. Phys. 1987. Vol. 113. Pp.341-351.
5. Coxeter H.S.M. Regular polytopes. N.Y.: Dover, 1973. 321 p.
6. Хамфри Дж. Линейные алгебраические группы. М.: Наука, 1980. 400 с.
7. Дубровин Б. Л., Новиков С. П., Фоменко А. Т. // Современная геометрия. Т. 2. М.: Эдиториал УРСС. 2001. 268 с.
8. Шевельков А. В. Супрамолекулярные кватраты: от экзотических веществ к материалам нового поколения // СОЖ. 2004. N 2. С.44–49.

NANOSTRUCTURES AS UNION OF HELICES AND CONSTRUCTIONS OF ALGEBRAIC GEOMETRY

M. I. Samoilovitch¹, A. L. Talis²

¹Central Scientific Research Institute of Technology
"Technomash", Moscow, Russia;
samoilovich@technomash.ru

²A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,
Russian Academy of Sciences Moscow, Russia;
stm@vniisims.ru

The crystals are infinite structures, therefore adequate symmetry description of nanostructures is impossible in the framework of classical crystallography. Constructions of algebraic geometry allow to work with finite sets of points too. In this work are determined all types of helices with rotation axes on the angle $(2\pi/p) \cdot d$, $1 \leq d < p/2$. These helices are determined by unique 8-dimensional lattice E_8 .

**ВЫРАЩИВАНИЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК CVD-МЕТОДОМ НА ШАБЛОНАХ
ИЗ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**Ф. Ф. Комаров¹, Л. А. Власукова², Э. Муноз³,
Е. Террадо³, Н. И. Мухуров⁴, В. Б. Карпович²,
И. К. Кирина²**

¹Лаборатория элионики НИИ ПФП им. А. Н. Севченко,
Минск, Беларусь; komarovf@bsu.by

²Кафедра физической электроники БГУ, Минск, Беларусь

³Институт химии углеродных материалов, Сарагоса, Испания

⁴Институт электроники НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Углеродные нанотрубки получены в результате химического газофазного осаждения на шаблонах из анодного оксида алюминия. На его поверхности и внутри пор синтезированы два типа массивов нанотрубок. Нанотрубки, выросшие на поверхности, хаотично ориентированы и имеют большой разброс диаметров, тогда как внутри пор сформированы ряды параллельных друг другу трубок, диаметр и плотность которых определяются диаметром и плотностью пор шаблона.

В большинстве практических применений необходимо формирование упорядоченных массивов нанотрубок [1]. Управлять в процессе синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) их формой, плотностью, длиной и диаметром – комплексная и объемная задача. Использование нанопори-

стых подложек-шаблонов – один из путей ее реализации. При химическом газофазном осаждении внутри пор шаблонов формируются углеродные нанотрубки. Затем шаблон можно удалить химическим растворением, и будет получен упорядоченный массив УНТ. В настоящей работе представлены результаты выращивания УНТ химическим газофазным осаждением с использованием шаблонов из анодного оксида алюминия (АОА) – материала с наноразмерными сквозными каналами.

Оксид алюминия формировался анодированием алюминиевой фольги (чистота 99,99 %) в гальваностатическом режиме с плотностью тока $300 \text{ A}\cdot\text{м}^2$ в 4 %-м растворе щавелевой кислоты. Полученный Al_2O_3 включал параллельные друг другу и перпендикулярные поверхности ряды пор диаметром $\sim 60 \text{ нм}$. Затем удалялся барьерный слой растворением в фосфорной кислоте, одновременно диаметр пор увеличили до $\sim 100 \text{ нм}$. После этого на дно пор электрохимически осаждался никель из сернокислотного электролита. Толщина образцов Al_2O_3 составляла 70 мкм .

Для выращивания УНТ подложки нагревались в трубчатой печи до 800°C в атмосфере аргона. После стабилизации температуры проводилась обработка в течение 5 мин в потоке аммиака ($100 \text{ см}^3/\text{мин}$), потом в систему вводился ацетилен ($15 \text{ см}^3/\text{мин}$). Время синтеза УНТ составляло 10 и 15 мин. По завершении синтеза образцы медленно охлаждались в атмосфере аргона.

Для характеристики структуры и морфологии образцов использовались сканирующая электронная микроскопия (микроскоп Hitachi S-806) и комбинационное рассеяние (КР) света. Спектры КР регистрировались на рамановском модуле ИК-Фурье спектрометра NEXUS в спектраль-

ном диапазоне $100 - 1800 \text{ см}^{-1}$. В качестве лазерного источника использовался лазер Nd:YVO_4 с длиной волны 976 нм .

На рис. 1 представлены изображения нанотрубок, синтезированных на поверхности Al_2O_3 . По всей поверхности образцов выросли беспорядочно ориентированные, скрученные и изогнутые нанотрубки длиной от десятых долей микрона до десятков микрон. Разброс диаметров трубок в поверхностных массивах определяется временем синтеза. При времени выращивания 10 мин диаметры трубок находятся в интервале от 35 до 60 нм. Увеличение времени синтеза до 15 мин приводит к возрастанию разброса диаметров (40–120 нм) и длины трубок в поверхностных массивах.

На рис. 2 представлена морфология массива трубок,

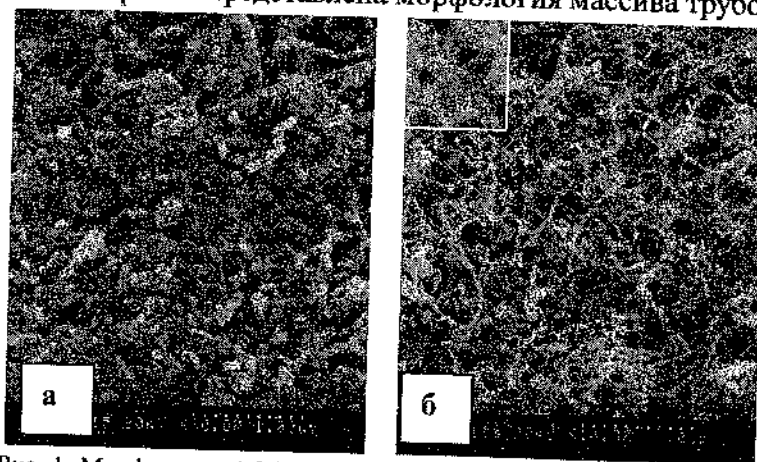


Рис. 1. Морфология АОА с нанотрубками (вид сверху). Время выращивания 10 мин (а) и 15 (б) при температуре 800°C . Вставка (б) – увеличенное изображение нескольких отдельных трубок

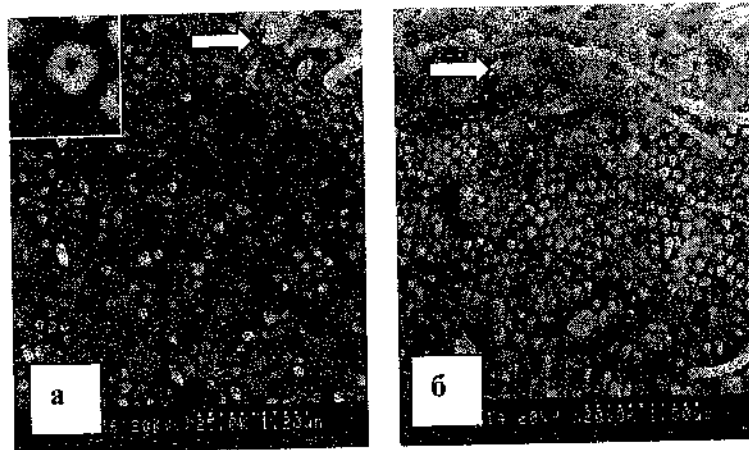


Рис. 2. Вид образцов АОА с нанотрубками, сколотых под небольшим (~ 8–10 град) углом к поверхности. В верхней части рисунков видна поверхность образцов (показана стрелками). Вставка (а) – увеличенное изображение нанотрубки внутри поры

выращенных внутри каналов образцов АОА. Видно, что они характеризуются следующими важными особенностями: 1) все нанотрубки параллельны друг другу и образуют периодическую плотноупакованную гексагональную структуру (на вставке 2, а – трубка в гексагональной ячейке); 2) каждая пора заполнена одной нанотрубкой, диаметр которой определяется диаметром поры (около 100 нм). Разброс диаметров трубок в массиве очень мал (90–110 нм), плотность их составляет 3×10^9 и $4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ для образцов, выращенных в течение 10 и 15 мин соответственно. Толщина стенок УНТ возрастает с увеличением времени синтеза.

На рис. 3 показан типичный КР-спектр образца с УНТ.

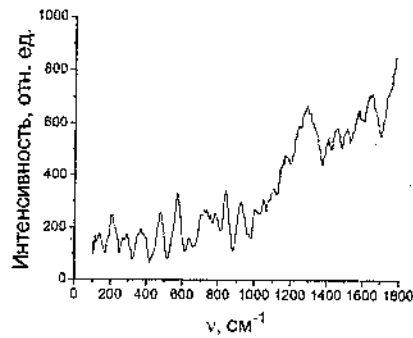


Рис. 3. КР-спектр образца анодного оксида алюминия с нанотрубками, выращенными CVD-методом (800 °С, 10 мин)

Интенсивность линий низка из-за малой мощности возбуждения лазерного источника (~ 0,15 Вт). При возрастании мощности лазера низкая теплопроводность Al_2O_3 приводила к перегреву и появлению теплового сигнала, экранировавшего спектр КР. В спектре видны две полосы, которые можно отнести к нанотрубкам: полоса в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями химических связей в шестичленных углеродных кольцах, и полоса в области $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, которая связывается с наличием частиц аморфного углерода, а также с дефектами структуры: пяти- и семичленные кольца и разрывы связей.

Рост УНТ по всей поверхности анодного Al_2O_3 без прорастания трубок из пор наблюдался ранее авторами [2]. По-видимому, сам оксид алюминия может служить катализатором расщепления источника углерода при слоевом синтезе графита.

Таким образом, химическим газофазным осаждением на поверхности и внутри пор анодного Al_2O_3 синтезированы два типа массивов нанотрубок. Выросшие на поверхно-

сти нанотрубки хаотично ориентированы и имеют большой разброс размеров (длина от десятых долей микрона до десятков микрон и диаметр от 35 до 120 нм). Внутри пор сформированы ряды параллельных друг другу трубок, диаметр и плотность которых определяются диаметром и плотностью пор шаблона.

Авторы благодарны С. А. Филатову и Е. В. Батыреву (Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси) за предоставленную возможность проведения измерений комбинационного рассеяния.

Литература

1. Huczko A. Synthesis of aligned carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. A74. Pp. 387–391.
2. Im W. S., Cho Y. S., Choi G. S., Yu F. C., Kim D. J. Stepped carbon nanotubes synthesized in anodic aluminium oxide templates // *Diamond and Related Materials.* 2004. Vol. 13. Pp. 1214 – 1217.

**SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES ARRAYS
BY CVD-METHOD IN POROUS ALUMINIUM OXIDE
TEMPLATES**

**F. F. Komarov¹, L. A. Vlasukova², E. Munoz³, E. Terrado³,
N. I. Muhurov⁴, V. B. Karpovich², I. K. Kirina²**

¹Laboratory of Elionics, A. N. Sevchenko Institute of Applied
Physical Problems, Minsk, Belarus; komarovf@bsu.by

²Chair of Physical Electronics, Belarussian State University,
Minsk, Belarus

³Institute of Carbon Materials Chemistry, Saragossa, Spain

⁴Institute of Electronics, National Academy of Sciences of Be-
larus, Minsk, Belarus

Carbon nanotubes have been synthesized by CVD-method in anodic alumina templates. Two types of carbon nanotubes arrays were grown on the surface and in the pores of templates. Nanotubes grown on the surface were characterized with random orientation and wide tube diameter distribution while the arrays of parallel tubes were created in the pores. Diameter and density of these tubes were defined by the diameter and density of alumina templates pores.

**ИССЛЕДОВАНИЕ
НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КОМПОНЕНТОВ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ
МЕДЬ – НАНОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА**

В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун

Институт механики металлополимерных систем
им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь;
pasovets@nostra.by

Методами компьютерного моделирования исследовано напряженно-деформированное состояние области контактного взаимодействия между компонентами порошкового материала, включающего частицы меди и наноструктуры углерода. Проведен сравнительный анализ полей распределения эквивалентных и контактных напряжений при воздействии сжимающей нагрузки.

Перспективным направлением создания порошковых композиционных материалов и покрытий, способных эксплуатироваться при повышенных нагрузочно-скоростных режимах в условиях сухого и граничного трения, является их модифицирование наноразмерными компонентами (фуллеренами, углеродными нанотрубками (УНТ), луковичными наноструктурами углерода (ЛНУ)), обладающими комплексом уникальных свойств [1].

Определенный интерес представляет получение порошковых композитов электроконтактным спеканием.

Данный процесс можно отнести к категории сложных технологий. Он заключается в одновременном воздействии на порошковую систему электрическим током и давлением. Электроконтактное спекание можно рассматривать и как процесс спекания, активируемый приложенным извне давлением, и как процесс прессования при температуре спекания [2, 3].

В настоящей работе объектами исследования выбраны области контактного взаимодействия компонентов следующих порошковых композиционных систем: медь – графит (медные частицы размером 90 нм и частицы графита дисперсностью 30 нм (рис. 1, а)); медь – УНТ (медные частицы размером 90 нм и многослойные УНТ с внешним диаметром 30 нм и внутренним диаметром 17 нм (рис. 1, б)); медь – ЛНУ (медные частицы размером 90 нм и луковичные наноструктуры углерода диаметром 30 нм (рис. 1, в)).

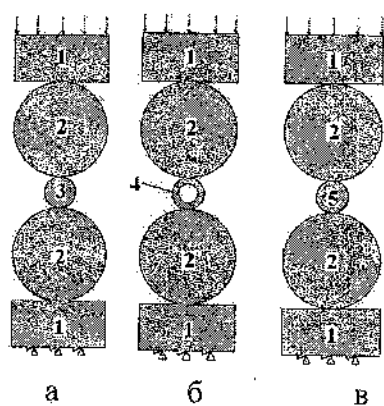


Рис. 1. Модели области контактного взаимодействия компонентов порошковых систем: а – с частицей графита; б – с УНТ; в – с ЛНУ; 1 – электрод-пуансон, 2 – частица меди, 3 – частица графита, 4 – УНТ, 5 – ЛНУ

Начальные данные включают модель упругости порошкового материала, содержащего частицы меди ($E_m = 110$ ГПа, $\nu_m = 0,37$), мелкодисперсный графит ($E_r = 1060$

ГПа, $\nu_r = 0,18$), многослойную УНТ ($E_{\text{унт}} = 2000$ ГПа, $\nu_{\text{унт}} = 0,15$), ЛНУ ($E_{\text{лну}} = 2210$ ГПа, $\nu_{\text{лну}} = 0,12$). На каждый из представленных фрагментов действует сжимающая нагрузка, равная $6,4 \cdot 10^{-6}$ Н. Нижнее основание жестко закреплено.

Моделирование плосконапряженного состояния областей контактного взаимодействия композиционных материалов позволило получить и исследовать поля распределения эквивалентных и контактных напряжений. Анализируя картину напряженно-деформированного состояния (НДС) медно-графитового порошкового фрагмента, можно отметить следующее (рис. 2, а). Максимальные эквивалентные напряжения возникают в зонах контакта частиц меди и графита и достигают значения 49 900 МПа (табл. 1). Средняя величина напряжений в частицах меди составляет 16 000–22 000 МПа. Контактные напряжения имеют максимальное значение в центре зоны контакта – 47 900 МПа (рис. 3, а), по мере удаления к периферии их значение снижается.

Проведенный анализ НДС фрагмента области взаимодействия медь – УНТ показал, что максимальные эквивалентные напряжения возникают на внутренней поверхности УНТ и составляют 316 000 МПа (рис. 2, б). В среднем напряжения внутри многослойной УНТ на два порядка выше, чем эквивалентные напряжения в частицах меди (табл. 1).

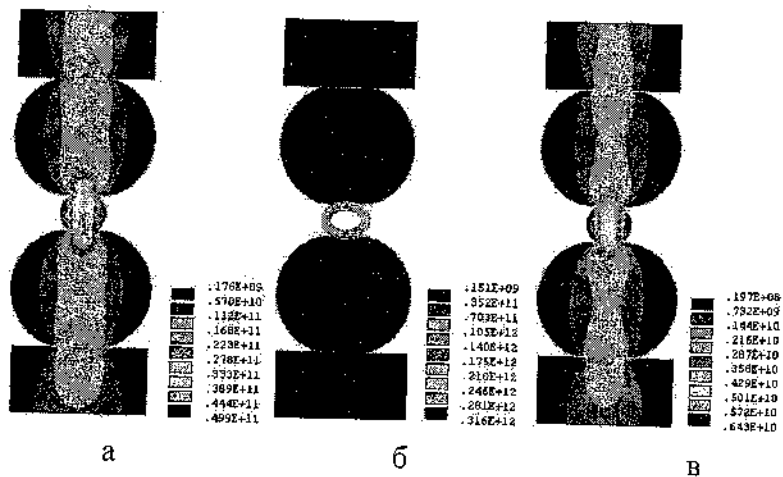


Рис. 2. Распределение эквивалентных напряжений по Мизесу в области контактного взаимодействия компонентов порошковых систем: а – с частицей графита; б – с УНТ; в – с ЛНУ

Таблица 1

Результаты исследования НДС

Фрагмент	Частица	Эквивалентные напряжения, МПа		Максимальные контактные напряжения, МПа
		min	max	
Медь – графит	Медь	180	27 800	47 900
	Графит	11 200	49 900	
Медь – УНТ	Медь	150	35 200	36 900
	УНТ	70 300	316 000	
Медь – ЛНУ	Медь	730	2 160	5 550
	ЛНУ	2 870	6 430	

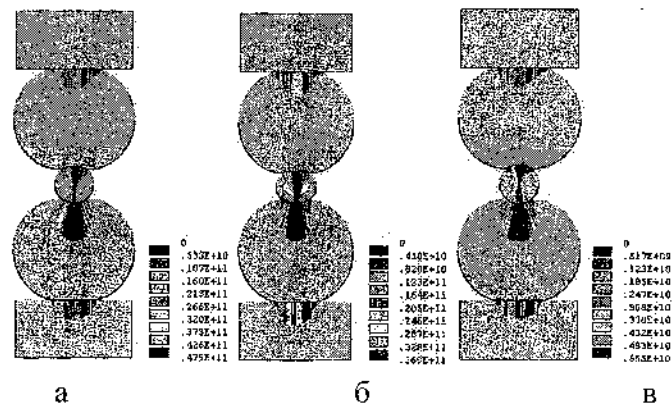


Рис. 3. Распределение контактных напряжений в области контактного взаимодействия компонентов порошковых систем: а – с частицей графита; б – с УНТ; в – с ЛНУ

Исследуя картину напряженного состояния фрагмента медь – ЛНУ (рис. 2, в), необходимо отметить, что максимальные эквивалентные напряжения возникают в местах контакта ЛНУ с медными частицами. Картина распределения контактных напряжений аналогична описанному выше (рис. 3, в), за исключением того, что максимальные контактные напряжения в зоне контакта частиц меди и ЛНУ на порядок ниже, чем максимальные контактные напряжения в фрагментах медь – графит и медь – УНТ (табл. 1).

Таким образом, исследования напряженно-деформированного состояния областей контактного взаимодействия порошковых композитов при воздействии сжимающих нагрузок показали, что наибольшие эквивалентные и контактные напряжения возникают в зонах контакта дисперсий медь – УНТ. В то же время самые низкие значения эквивалентных и контактных напряжений наблюдались в фрагменте медь – ЛНУ. Если полученные данные по напряжениям в УНТ и ЛНУ сопоставить с на-

пряжениями в мелкодисперсном графите, то можно отметить, что максимальные эквивалентные напряжения, возникающие в УНТ, на порядок выше, а напряжения в ЛНУ на порядок ниже, чем в мелкодисперсном графите. При этом величина контактных напряжений в зоне контакта медь – ЛНУ в десять раз меньше, чем в зонах контакта медь – графит и медь – УНТ.

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса: Пер. с англ. М.: Мир. 2002.
2. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. М.: Metallurgia, 1987.
3. Ковтун В. А., Плескачевский Ю. М. Триботехнические покрытия на основе порошковых меднографитовых систем / Под науч. ред. акад. П. А. Витязя. Гомель: ИММС НАНБ, 1998.

**RESEARCH OF STRESS STRAIN STATE
OF INTERACTION AREA OF COMPONENTS
OF POWDER SYSTEMS COPPER - CARBON
NANOSTRUCTURES**

V. N. Pasovets, V. A. Kovtun

V.A. Biely Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems,
National Academy of Sciences , Gomel, Belarus

By the methods of computer simulation stress strain state of the area of contact interaction was investigated between components of a powder material including particles of copper and nanostructures of carbon. The comparative analysis of distribution fields of equivalent and contact stresses was conducted under the effect of compressive load.

ПЛАЗМОНЫ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ

Н. А. Векесер, Е. М. Байтингер

Челябинский государственный педагогический университет,
Челябинск, Россия; e-mail: wekesser@csru.ru

Представлены экспериментальные и расчетные результаты изучения дисперсии $\pi+\sigma$ -плазмонов в графите. Пространственная дисперсия $\pi+\sigma$ -плазмонов графита характеризуется двумя плазменными ветвями с положительным и отрицательным наклоном. Обе ветви дублетны. Кинематическое уравнение, которое учитывает взаимодействие плазмона со средой, удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные результаты.

Плазменные колебания в углеродных системах пониженной размерности являются важным инструментом для исследования их электронной и атомной структуры. Это относится в первую очередь к нанотрубкам, являющимся перспективным материалом нанoeлектроники.

В углеродных системах пониженной размерности существуют несколько разных типов плазменных колебаний с отличающимися частотами: поперечные и продольные π - и $\pi+\sigma$ -плазмоны. Требуются исследования особенностей поведения π - и $\pi+\sigma$ -плазмонов в реальных углеродных средах с различными типами дефектов, разными вариантами диссипации плазменной энергии, а также процессов межплазмонного взаимодействия. Кроме того, в зависимости от физико-химического состоя-

ния самой углеродной системы (например, ее функционализации [1]) частота плазменных колебаний может существенно изменяться.

В докладе обсуждаются особенности плазменной дисперсии $\pi+\sigma$ -плазмонов в графите [2]. Графит является одной из наиболее стабильных кристаллических форм конденсированного углерода и считается родоначальником большого класса слоистых и каркасных углеродных структур [3]. Вследствие этого закономерности плазменных колебаний, обнаруженные в графите, в той или иной степени присущи и другим графитоподобным объектам, например углеродным нанотрубкам.

Кинематическое уравнение, которое описывает взаимодействие плазмона со средой (например, электронами, фононами, плазмонами), можно представить в первом приближении простым выражением [4]

$$1 = \omega_0^2 \frac{1}{\left(\omega_p - \frac{k p}{m}\right)^2 - \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2}}, \quad (1)$$

в котором $\hbar k$ – импульс плазмона, ω_0 – ленгмюровская частота (или частота плазменных колебаний при $\hbar k = 0$), ω_p – частота плазмона, p – дополнительный импульс, переданный плазмону при взаимодействии со средой, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона. Решение уравнения (1) есть две дисперсионные ветви: ветвь с положительной и с отрицательной дисперсией плазмонов. Параметрами, которые необходимо использовать из эксперимента, являются ленгмюровская частота ω_0 и переданный импульс $p = \alpha \hbar k$. Безразмерный коэффициент α ($0 < \alpha < 1$) определяет степень упругости взаимодействия плазмона с окружением.

Результаты вычислений и экспериментальные данные для дисперсии $\pi+\sigma$ -плазмонов в графите приведены на рис. 1. Экспериментальные результаты получены из анализа угловых зависимостей спектров характеристических потерь энергии электронами (энергия первичного пучка 200 эВ) [2]. Как видно из экс-

периментальных данных, существуют две дисперсионные плазменные ветви с положительной дисперсией (черные кружки) и две – с отрицательной (светлые кружки).

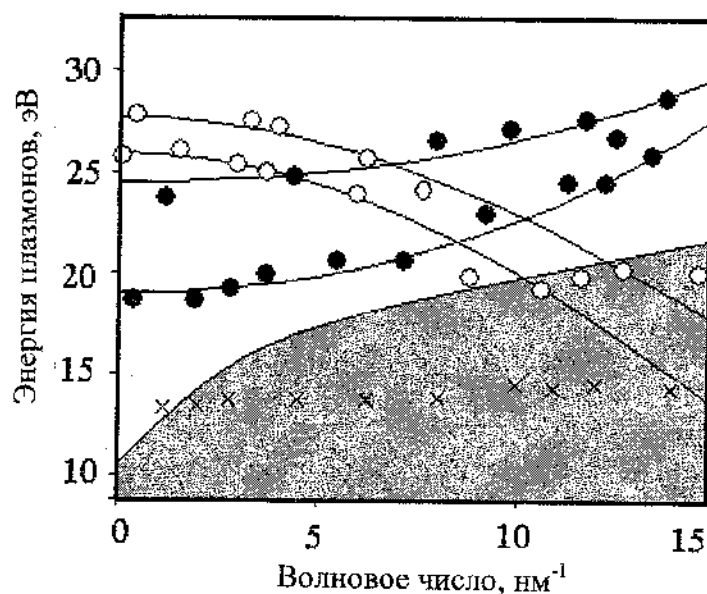


Рис.1. Пространственная дисперсия π + σ -плазмонов в зоне Бриллюэна графита. Сплошные линии – расчет по формуле (1). Кружки – экспериментальные результаты для объемных плазмонов, кресты – для поверхностных. Затененная часть рисунка ориентировочно выделяет область, недоступную одноэлектронным межзонным переходам π - и σ -электронов

Выбор подгоночных параметров ω_0 и α позволил достаточно удовлетворительно описать экспериментальные результаты для всех четырех ветвей плазменной дисперсии (рис. 1). При этом величины коэффициентов α , определяющих степень упругости взаимодействия со средой, существенно больше для

плазмонов с отрицательной дисперсией (расчетные значения α изменяются от 0,7 до 0,85), чем для плазмонов с положительной дисперсией (α изменяется от 0,4 до 0,45).

Дисперсия продольных поверхностных $\pi+\sigma$ -плазмонов отмечена на рис. 1 (крестики). Дисперсия поверхностных плазмонов незначительна: их энергия возрастает от ≈ 13 до 15,5 эВ.

В затененной области (рис. 1) не могут возникать одноэлектронные возбужденные состояния, обусловленные межзонными переходами. Пересечение границы одноэлектронных и коллективных возбуждений при больших волновых числах k (более 10 нм^{-1}), как видно, существенно видоизменяет характер дисперсионных зависимостей плазмонов для ветвей с отрицательной дисперсией. На этот эффект, возможно, оказывает влияние также когерентное рассеяние плазмонов вблизи края зоны Бриллюэна ($k = 14 \text{ нм}^{-1}$).

Таким образом, плазменные взаимодействия в системах пониженной размерности играют существенную роль. Можно предположить, что описанный эффект присущ в равной мере как π -, так и $\pi+\sigma$ -плазонам. В случае π -плазмонов в углеродных нанотрубках это явление экспериментально обнаружено в работе [5] при исследовании влияния ионного облучения.

За счет неупругого взаимодействия со средой возможна и положительная плазменная дисперсия, и отрицательная. Введенный параметр α показывает степень неупругости взаимодействия плазмонов со средой. При больших α , т.е. значительной потере квазиимпульса, возможно наблюдать отрицательную дисперсию плазмонов, а именно уменьшение их энергии при возрастании квазиимпульса. Несохраниение квазиимпульса (и энергии) в этом процессе может означать, что в рассеянии принимает участие еще одна частица, возможно, фонон.

Параметр α может быть также показателем степени несовершенства углеродной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ. (Регистрационный номер НИР: 1. 1.05)

Литература

1. Федоров А. С., Сорокин П. Б. // ФТТ. 2006. Т. 48, № 2. С. 377.
2. Байтингер Е. М., Бржезинская М. М., Шнитов В. В. Плазмоны в графите // Химическая физика и мезоскопия, 2002. Т. 4. № 2. С. 178–189.
3. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Topics in applied physics. Berlin: Springer-Verlag, 2001. Vol. 80. P. 447.
4. Клеммоу Ф., Доуэрти Дж. Электродинамика частиц и плазмы: Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 526 с.
5. Brzhezinskaya M. M., Baitinger E. M., Shnitov V. V. // Physica B. 2004. Vol. 348. Pp.95–100.

PLASMONS IN LOW-DIMENSION CARBON MATERIALS

N. A. Wekesser, E. M. Baitinger

Chelyabinsk State Pedagogical University, Chelyabinsk,
Russia; e-mail: wekesser@cspu.ru

The experimental and calculated results of the plasmon dispersion in graphite are presented. Spatial dispersion of the $\pi+\sigma$ -plasmon is characterized by two double dispersion branches with positive and negative dispersion. The interaction of plasmon with environment is approximated with the help of the simple cinematic equation, with which the obtained experimental results conform.

**ELECTRON TRANSPORT PROPERTIES
OF ARMCHAIR CARBON NANOTUBES**

**V. O. Galenchik¹, D. V. Pozdnyakov²,
F. F. Komarov³, V.M. Borzdov⁴**

¹ Belarus State University, Minsk, Belarus, galenchik@bsu.by

² Belarus State University, Minsk, Belarus;
pozdnyakov@bsu.by

³ Belarus State University, Minsk, Belarus; komarovf@bsu.by

⁴ Belarus State University, Minsk, Belarus; borzdov@bsu.by

The kinetic Boltzmann equation was solved to describe electron transport properties of the nanotubes. The equation was solved numerically by using both the finite difference approach and the Monte Carlo simulation procedure. The current in single wall armchair nanotubes was calculated.

At present the interest to the study of carbon nanotubes increases dramatically [1]. But, it is necessary to note that the theoretical study of carbon nanotubes presently has much to be desired. It concerns both the descriptions of the physical properties of nanotubes, and the descriptions of the charge carrier transport in such structures. One of the important areas in investigations of the nanotubes is the study of their electrophysical properties, especially the properties of the armchair single-wall nanotubes. It is known that such nanotubes can be reproduced in the best way, and their electrophysical properties are practically independent on their diameter [1]. This cannot be

said about the nanotubes with another chiralities. Therefore, to avoid the account of the edge effects let us consider rather long structures ($L > 20$ nm), i.e. we will consider the armchair nanotubes with the length more times greater than electron mean free path [1, 2]. To describe the electron transport in such carbon nanotubes the semiclassical approach and the kinetic Boltzmann equation for one-dimensional electron gas can be used. That is why the purposes of the present study is to develop a model of electron transport in such nanotubes based on the solution of the Boltzmann transport equation.

Let us consider the phonon scattering in nanotubes at the electric quantum limit, i.e. when the angular momentum of all electrons is equal to zero [2]. To meet this condition the nanotubes with small diameter $d < 3$ nm are considered. Such nanotubes correspond to (n, n) armchair nanotubes with the chirality index $n < 20$ [1]. In this case the scattering rates can be calculated by using the perturbation theory [2]. Having calculated the scattering rates of all possible phonon scattering processes in the armchair nanotubes we have concluded that the dominant scattering mechanisms are the longitudinal optical (LO) and acoustic (LA) phonon backscattering processes as well as the transverse acoustic (TA) phonon (twiston) backscattering. The longitudinal phonon scattering is intraband with the transition from one Dirac point to another [2], whereas the TA scattering causes interband transition in the vicinity of Dirac points. The other phonon scattering processes can be neglected because their rates are very little in comparison with the TA, LA and LO backscattering rates of active electrons, the electrons, which are in a vicinity of the Dirac points K and K_0 close to the Fermi level. It should be noted that in other studies only

these dominant scattering mechanisms are taken into account [1, 2].

Let us write down the equations describing the state of the electron gas in the armchair nanotube. In general, these equations can be presented as [2]

$$\frac{\partial f_{1,2}}{\partial t} + \frac{\partial f_{1,2}}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial f_{1,2}}{\partial x} \left(\frac{\partial k}{\partial x} \right)_{1,2} + \hat{I} f_{1,2} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} = -\frac{e}{\hbar} F, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{1,2} = u_{1,2} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{1,2}}{\partial k}, \quad (2)$$

$$n_L = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} (f_1 + f_2) dk, \quad u_{dr} = \frac{1}{\pi n_L} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} (u_1 f_1 + u_2 f_2) dk. \quad (3)$$

Here t is the time; $f_{1,2} = f_{1,2}(k, x, t)$ is the electron distribution function in the band 1 and 2, respectively; \hat{I} is the operator of the electron-phonon interaction taking into account the Pauli principle; $F = F(x, t)$ is the electric field strength in the nanotube along X ; $u_{1,2} = u_{1,2}(k)$ is the electron group velocity in the band 1 and 2, respectively; $n_L = n_L(x, t)$ is the electron linear concentration; $u_{dr} = u_{dr}(x, t)$ is the electron drift velocity; e is the value of elementary charge. According to [2] the operator \hat{I} effects on the electron distribution function as follows

$$\hat{I} f = \sum [W f (1 - f') - W' f' (1 - f)]. \quad (4)$$

Here the sum is over all possible final states; f_0 is the electron distribution function in a final state; W_0 is the rate of scattering causing the return of electrons to the initial state. So, to study the kinetic processes in the armchair single-wall carbon nanotubes it is necessary to solve the kinetic Boltzmann equation (1) using the equations of motion (2). Then the electric current in the nanotube $J = J(x, t)$ can be calculated as

$$J = -en_L u_{dr}. \quad (5)$$

Let us consider electron transport in the infinite length armchair nanotubes in uniform constant electric field. Such a transport is practically equivalent to electron transport in rather a long nanotube placed on the ideal metal contacts [1]. Meanwhile, the nanotube can be considered as long if its length is greater or at least the same order as the TA phonon limited mean free path of active electrons. In this case the eq. (1) is reduced to

$$\frac{eF}{\hbar} \frac{\partial f_{1,2}}{\partial k} - \hat{H}f_{1,2} = 0. \quad (6)$$

In fig.1 the results of calculations of the electric current in the armchair nanotubes at $T_{TA}=T=290$ K are presented. Here T is the temperature of the nanotubes surroundings. Moreover, the experimental data are presented in fig.1 along with the theoretical results obtained by A. Javey et al. [3], who applied the Monte Carlo simulation procedure using the set of fitting parameters. This figure demonstrates a good agreement between the theory and experiment.

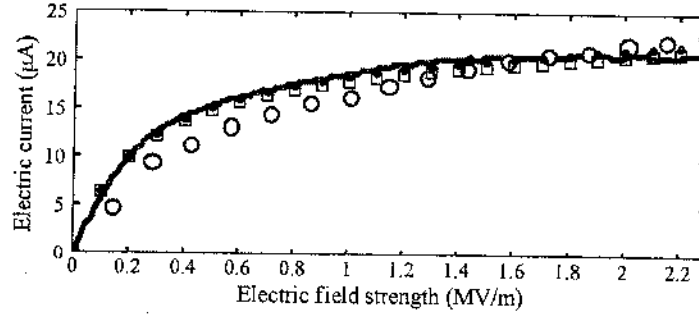


Fig. 1. The function of the electric current versus the electric field strength in armchair single-wall carbon nanotube. The solid curve is the experimental data from [3] ($L = 700$ nm). The circles are the theoretical results from [3] ($L = 700$ nm). The points are our theoretical results ($L = \infty$).

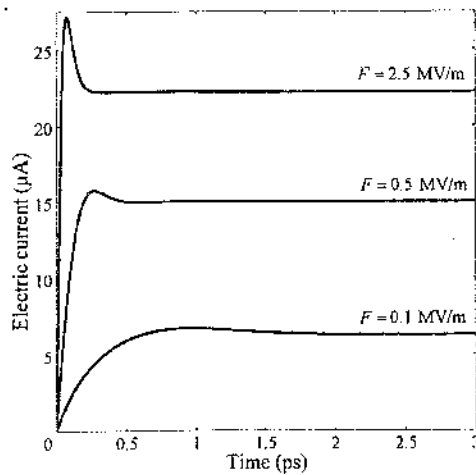


Fig. 2. The transient electric current characteristics in carbon nanotubes

The transient electric current characteristics in carbon nanotubes are presented in fig.2. This figure shows that there are current peaks at high fields. These peaks can be explained by the features of the phonon scattering processes.

Thus in this study the model of the electron drift in single-wall armchair nanotubes is developed. The calculated results are in the good agreement with the results of the experiment

References

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. New York: Academic Press, 1996. 188 p.
2. Pozdnyakov D.V., Galenchik V.O., Komarov F.F., and Borzdov V.M. Electron transport in armchair single-wall carbon nanotubes//Physica E (accepted for publication).

3. Javey, Guo J., Paulsson M., Wang Q., Mann D., Lundstrom M., H. Dai. High field quasiballistic transport in short carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92, № 10. P. 106804-1106804-4.

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ
В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ
ТИПА ARMCHAIR**

**В. О. Галенчик, Д. В. Поздняков,
Ф. Ф. Комаров, В. М. Борздов**

Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь

Решено кинетическое уравнение Больцмана для описания особенностей электропереноса в углеродных нанотрубках. Это уравнение решено численно как конечно-разностным методом, так и методом Монте-Карло. Рассчитан электрический ток в одностенной углеродной нанотрубке типа armchair.

**ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ ПЛАСТИЧНЫХ
СМАЗОК И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ТРЕНИЯ**

В. И. Жорник, А. В. Ивахник

ИМИНМАШ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь;
e-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

Показано, что наноразмерные алмазографитовые частицы выступают в качестве центров структурообразования дисперсной фазы пластичной смазки. Это приводит к образованию разветвленного структурного каркаса в пластичной смазке. Подобный каркас обеспечивает повышение маслоудерживающей способности и увеличивает прочность граничного слоя смазочного материала. Как установлено, добавление модифицирующих наноразмерных алмазографитовых компонентов в пластичные смазки позволяет уменьшить износ поверхности трения. Эффективность применения модифицирующих наноразмерных добавок в смазочный материал в значительной степени зависит от исходной твердости поверхности трения.

Пластичные смазочные материалы (пластичные смазки) широко применяются в узлах трения современных машин и механизмов. Пластичная смазка является многокомпонентной коллоидной системой, содержащей дисперсионную среду – жидкую основу (масло) и дисперсную фазу – твердый загуститель. Дисперсная фаза образует струк-

турный каркас в виде переплетенных волокон, в значительной степени определяющий свойства пластичной смазки (нагрузочную способность, температурный диапазон применения, коллоидную стабильность и др.).

Существенное повышение свойств пластичной смазке придают твердые добавки из кластерного углерода, получаемого в результате детонационного синтеза. Это обусловливается чрезвычайно высокими значениями поверхностной энергии, модуля упругости, твердости, теплопроводности, а также совместимостью с компонентами смазочного материала и другими ценными свойствами ультрадисперсной алмазграфитовой шихты (УДАГ), представляющей собой смесь алмаза и графитоподобной фазы со средним размером углеродных кластеров (4–6 нм).

Следует отметить, что частицы ультрадисперсного алмаза имеют большую удельную поверхность (400–500 м²/г) и обладают значительной поверхностной энергией, вследствие чего в обычных условиях они склонны к агломерированию с образованием агломератов размером до 0,5 мкм. В связи с этим для восстановления высокой активности частиц УДАГ и их структурообразующей способности агломераты следует дезинтегрировать перед введением загущающих кислот в масло. Введенные подобным образом частицы УДАГ выступают в качестве центров структурообразования дисперсной фазы пластичной смазки, и начало процесса комплексообразования происходит на их поверхности, что приводит к увеличению загущающей способности солей и образованию разветвленного структурного каркаса (рис. 1).

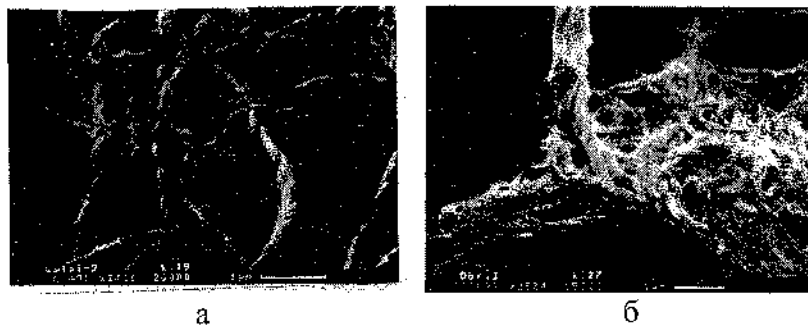


Рис. 1. Микроструктура дисперсной фазы пластичной литевой смазки Литол-24 без модификатора (а) и с углеродным наноразмерным модификатором УДАГ (б)

Разветвленный каркас обеспечивает повышение маслоудерживающей способности и приводит к увеличению прочности граничного слоя смазочного материала в зоне трения. При этом частицы наноалмаза не остаются в дисперсионной среде смазочной композиции, а имплантируются в дисперсную фазу, что, во-первых, повышает механическую и термическую стабильность пластичной смазки и, во-вторых, предотвращает агломерацию частиц УДАГ, увеличивая коллоидную стабильность смазочного материала.

Испытаниям были подвергнуты смазка Литол-24 стандартного состава и смазка Литол-24, модифицированная добавками УДАГ. Испытания образцов проводились на четырёхшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75, фиксирующей результат скольжения верхнего подвижного шара относительно трёх неподвижных нижних шаров, и на машине трения СМТ-1.

Как показывает анализ результатов испытаний, введение частиц УДАГ в качестве твердых добавок в пластичные смазочные материалы наряду с повышением кри-

тической нагрузки и нагрузки сваривания изменяет интенсивность изнашивания поверхностей трения. Интенсивность изнашивания контактирующих поверхностей определяется исходной твердостью материала. В частности, модифицирование смазки добавками УДАГ снижает интенсивность изнашивания образцов из стали 45 твердостью 20-25 HRC примерно в 30 раз, образцов из стали ШХ-15 твердостью 35-40 HRC – в 5 раз, а для стали ШХ-15 твердостью 62-65 HRC интенсивность изнашивания при использовании модифицированной смазки несколько возрастает – с $0,07 \cdot 10^{-7}$ до $0,10 \cdot 10^{-7}$ г/м.

Анализ распределения работы выхода электрона по поверхности трения, регистрируемой по изменению контактной разности потенциалов между эталонным образцом и исследуемой поверхностью (метод Кельвина) и характеризующей неоднородность деформации в поверхностном слое и, следовательно, неоднородность контактирования поверхностей трения, показал, что в случае применения модифицирующей добавки в виде частиц УДАГ поверхность трения формируется более гомогенной. Это свидетельствует о формировании более равномерного и стабильного слоя смазочного материала при его модифицировании частицами УДАГ.

С целью выявить влияние модифицирования частицами УДАГ смазочного материала на механизм изнашивания контактирующих поверхностей трибосопряжения проводились исследования состояния поверхности трения после испытаний с помощью оптической и электронной микроскопии, которые показали, что при использовании модифицированной смазки поверхность трения является более гладкой, с характерными для данных режимов трения ре-

гулярно чередующимися впадинами и выступами. На поверхности трения выявлены отдельные очаги питтинга. В случае применения Литола-24 стандартного состава также наблюдается чередующаяся структура поверхности трения, однако явление питтинга проявляется на обширных областях. В ямках питтинга видна сетка остроконечных трещин, что указывает на интенсивное разрушение поверхности трения. Поверхность трения материалов с высокой твердостью (62-64 HRC) отличается от поверхности трения с более низкой твердостью (35-40 HRC), при этом положительная роль добавок УДАГ с увеличением исходной твердости материала трибопары становится менее заметной.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о формировании поверхностного рабочего слоя в процессе трения при воздействии приложенной нагрузки, повышенной температуры и смазочного материала. При деструкции смазочного материала на точечном контакте химические связи между частицами УДАГ и молекулами дисперсной фазы смазочного материала ослабевают и частицы УДАГ внедряются в поверхность трения и упрочняют ее. При длительных триботехнических испытаниях формируются условия для питтинга, однако внедренные в поверхностный слой частицы УДАГ не позволяют формироваться большим усталостным трещинам, в результате образуются отдельные локальные области питтинга, вытянутые вдоль направления скольжения. В случае трения относительно твердых материалов, в которых формирование рабочего поверхностного слоя затруднено, не происходит внедрения частиц УДАГ в поверхность трения. Появляющиеся в процессе деструкции смазочного материала

свободные частицы УДАГ, вероятно, коалесцируют с образованием агломератов с повышенной твердостью, наличие которых в зоне трения приводит к абразивному износу трущихся поверхностей.

Таким образом, проведенные исследования показали, что добавка наноразмерных алмазографитовых частиц при синтезе пластичных смазок способствует образованию разветвленного структурного каркаса дисперсной фазы с повышенной маслосодерживающей способностью и снижению износа поверхности трения. При этом эффективность применения модифицирующих наноразмерных добавок в смазочный материал в значительной степени зависит от исходной твердости поверхности трения.

**THE INFLUENCE OF NANOSIZED CARBON
ADDITIVES ON THE GREASE'S STRUCTURE
AND WEAR RESISTANCE OF FRICTION
SURFACES**

V. I. Zhornik, A. V. Ivakhnik

The Institute of Machine Mechanics and Reliability, National Academy of Sciences of Belarus; e-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

It is shown, that nanosized diamond-graphite particles represent themselves as the centers of the formation of grease's disperse phase structure, it leads to formation of the ramified

structural skeleton in plastic lubricant. Such skeleton provides the increase of the oilretentive capacity and also leads to the increase of strength of a boundary lubricant layer. It is determined, that the addition of the modifying nanosized diamond-graphite components in plastic lubricants, in general, promotes a reduction of wear of a friction surface. Thus the operational effectiveness of the modifying nanosized additives in the lubricant substantially depends on initial hardness of a friction surface.

**ТЕПЛООБМЕН ПРИ ИСПАРЕНИИ В ПОРАХ
КАПИЛЛЯРНОГО ПОКРЫТИЯ СТЕНКИ
МИНИ-КАНАЛА**

Л. Л. Васильев, А. С. Журавлёв, А. В. Шаповалов

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: lvasil@hmti.ac.by

Представлены результаты исследования теплообмена при парообразовании в пористом теле. В капиллярном покрытии трубы, помещенной в цилиндр с образованием коаксиального мини-канала, имели место особенности, характерные для нано- и микромасштабных, а также мини-масштабных объектов, их сочетание способствовало повышению интенсивности теплообмена до 2,5–3 раз по сравнению с процессом в большом объеме.

Особенностью современных электронных устройств является высокая плотность компоновки тепловыделяющих элементов. С целью создания эффективных систем охлаждения компонентов электроники в лаборатории пористых сред Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси изучается теплообмен при парообразовании в пористых телах [1, 2]. Процесс исследуется на горизонтальных медных трубах со спеченным покрытием из порошка того же материала (пористость ~50 %). Рабочей жидкостью служит пропан (R290), обладающий хорошими термодинамическими характеристиками и хими-

ческой совместимостью с конструкционными материалами. Проведены эксперименты при температуре насыщения 20 °С. Для сравнения гидродинамики в большом объеме жидкости и в условиях мини-канала образец помещался внутрь цилиндра с образованием коаксиального зазора, уровень жидкости h относительно нижней образующей трубы изменялся от 75 до 5 мм (рис. 1).

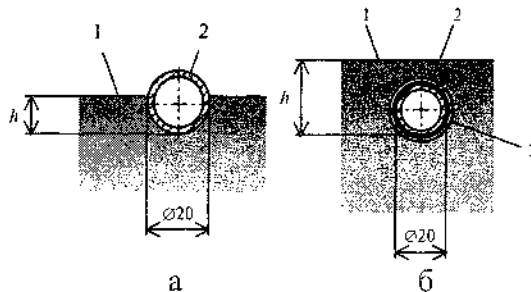


Рис. 1. Образец в большом объеме жидкости (а) и внутри цилиндра (б): 1 – поверхность жидкости, 2 – образец, 3 – внешний цилиндр, h – уровень жидкости

Спеченное из порошка покрытие представляет собой систему открытых микро- и макропор (рис. 2). По микропорам жидкость подводится к местам парообразования, макропоры являются каналами эвакуации пара, образующегося на поверхностях менисков в устьях микропор. Вследствие большого числа таких менисков их суммарная площадь весьма велика, что позволяет отводить большие тепловые потоки с единицы поверхности. В зоне I толщина пленки жидкости соизмерима с размером молекул, здесь условия для образования пара неблагоприятны. В зоне III из-за большой толщины пленки ее термическое сопротивление велико в сравнении с зоной II, где толщина пленки

составляет нанометры и условия оптимальны для теплообмена. В зоне II происходит до 70–75% теплосъема вследствие интенсивного парообразования.

Теплообмен в порах подобен процессу в тепловой микротрубке (рис. 3). В объеме жидкости имеет место явление закрытой тепловой микротрубки, в незатопленной зоне частично погруженного в жидкость образца – тепловой трубки открытого типа. Благодаря этому явлению интенсивность теплообмена при парообразовании в пористом теле значительно выше, чем на гладкой поверхности в большом объеме, где слой жидкости над тепловыделяющим элементом оказывает существенное гидродинамическое сопротивление выходу пара.

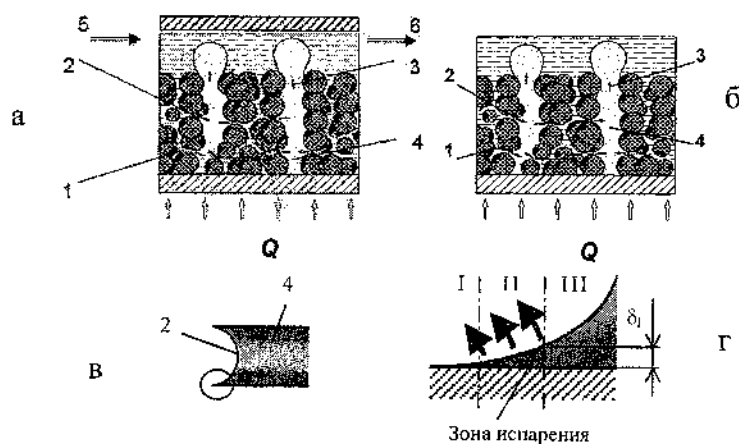


Рис. 2. Капиллярно-пористая структура из спеченного металлического порошка: а) мини-канал, б) большой объем жидкости, в) устье микропоры с мениском, г) элемент мениска; 1 – микропора, 2 – мениск, 3 – пар, 4 – макропора, 5, 6 – поток жидкости и двухфазный поток в мини-канале. I, II, III – зоны испарения

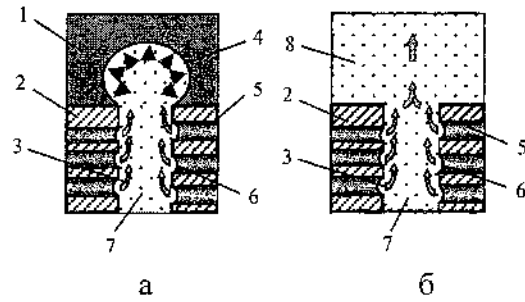


Рис. 3. Явление тепловых микротрубок закрытого (а) и открытого (б) типов в пористом покрытии: 1 – объем жидкости, 2 – пористое тело, 3 – выходящий пар, 4 – зона конденсации, 5 – заполненная жидкостью микропора, 6 – мениск, 7 – макропора, 8 – паровое пространство

Данные для различных условий процесса при уровне жидкости $h = 75$ мм представлены на рис. 4.

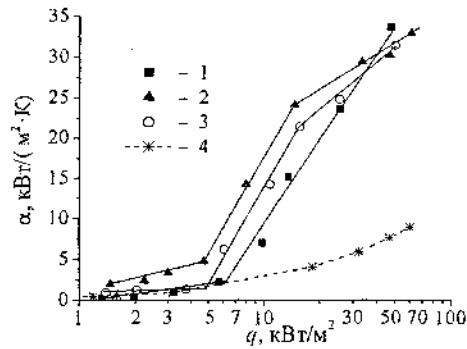


Рис. 4. Теплоотдача на горизонтальной трубе при $h = 75$ мм: 1 – 3 – пористая труба, 1 – в большом объеме жидкости, 2 – в кольцевом мини-канале, 3 – между вертикальными пластинами (боковые мини-зазоры), 4 – гладкая труба в большом объеме жидкости

При размещении образца внутри коаксиального цилиндра с мини-зазорами от 0,8 до 1,8 мм имели место особенности теплообмена как микромасштабов (явление тепловых микротрубок внутри пористой структуры), так и мини-масштабов (конвекция Марангони в кольцевом мини-канале). Визуальные наблюдения показали сложный характер движения потока в кольцевом мини-канале. Пузырьки выполняли роль микронасоса, вынуждающего двигаться пар и жидкость не только перпендикулярно теплоотдающей поверхности, но и вдоль оси трубы. При тепловых нагрузках до 100 кВт/м^2 вынужденная конвекция в кольцевом мини-канале, как и эффект тепловых микротрубок в пористом теле, благоприятствовали теплообмену. В этих условиях коэффициенты теплоотдачи были в 10 раз выше, чем при кипении на гладкой трубе в большом объеме (рис. 5).

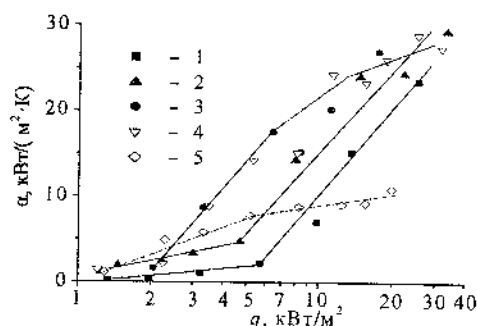


Рис. 5. Интенсивность теплообмена на пористой трубе в большом объеме и в кольцевом мини-канале при разных уровнях жидкости: 1 – большой объем, $h=75$ мм, 2-5 – кольцевой мини-канал, 2 – 75 мм; 3 – 20; 4 – 15; 5 – 10

Процесс парообразования был стабильным при минимальных перегревах поверхности трубы. Повышение плотности теплового потока не приводило к росту темпе-

ратурных напоров. Следовательно, густота центров парообразования по поверхности теплообмена автоматически росла с повышением тепловой нагрузки. В условиях кольцевого мини-канала теплообмен в 2,5-3 раза интенсивней по сравнению с процессом на том же образце с пористым покрытием, расположенным в большом объеме. Понижение уровня жидкости на четверть диаметра образца ($h = 15$ мм) в кольцевом мини-канале сопровождалось ростом среднего по поверхности коэффициента теплоотдачи. Дальнейшее снижение уровня приводило к уменьшению интенсивности теплообмена.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при испарении жидкости в пористой структуре, спеченной из медного порошка, явление тепловых микротрубок способствует повышению коэффициентов теплообмена в 8-10 раз по сравнению с кипением на гладкой трубе. Наиболее интенсивный теплообмен происходит в зонах криволинейных менисков, где толщина пленки жидкости составляет десятки и сотни нанометров. Наличие явлений нано- и микромасштабов увеличивает эффективность охлаждающей системы при более высокой степени ее компактности. Двухфазный теплообмен в кольцевом мини-зазоре в сочетании с устойчивым процессом парообразования в порах покрытия теплоотдающей трубы создаёт условия для возникновения конвекции Марангони без приложения дополнительной энергии, что также способствует повышению интенсивности теплообмена.

Совокупность явления тепловых микротрубок в порах структуры и вынужденного двухфазного конвективного потока в кольцевом мини-канале, вызванного парообразованием внутри пор и уменьшением суммарной плотно-

сти двухфазной среды, можно рассматривать как эффективный механизм организации интенсивного теплообмена, применимый в современных системах охлаждения компонентов электроники.

Литература

1. Васильев Л., Хроленок В., Журавлёв А. Теплообмен при кипении пропана в большом объеме на поверхности трубы // Тр. 2-й Рос. нац. конф. по теплообмену. М., 1998. Т. 4. С. 53–56.
2. Vasiliev L., Zhuravlyov A., Shapovalov A., Litvinenko V. Vaporization heat transfer in porous wicks of evaporators // Archives of Thermodynamics. 2004. Vol. 25, No. 3. P. 47–59.

HEAT TRANSFER AT VAPORIZATION IN PORES OF CAPILLARY COATING OF MINICHANNEL WALL

L. L. Vasiliev, A. S. Zhuravlyov, A. V. Shapovalov

Luikov Heat & Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: lvasil@hmti.ac.by

The results of the investigation of vaporization heat transfer in porous body are presented. A tube with capillary coating was placed inside of cylinder, so a co-axial minichannel was formed. Peculiarities of nano-, micro- and mini-scale objects took place, a combination of them promoted to a heat transfer intensity up to 2.5–3 times in comparison with a process in a liquid pool.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

В. Н. Адриха¹, В. А. Шаповалов¹, А. П. Солнцев²

¹ИММС НАН Беларуси, Гомель, Беларусь; vnad@tut.by

²ИТМО НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

apsolntsev@rambler.ru

Влияние углеродных нанотрубок и двух марок сажи на износостойкость политетрафторэтилена сопоставлено в диапазоне наполнения до 0,5 мас.%; найдено, что максимальное повышение износостойкости обеспечивает канальная сажа в сравнении с печной и УНТ. Введение такой сажи сопровождается снижением степени кристалличности матрицы и уменьшением размера кристаллитов. Это указывает на сильное взаимодействие между частицами сажи и макромолекулами как причину снижения молекулярной подвижности и кристалличности. При малом наполнении протяженная ленточная структура политетрафторэтилена разбивается на мелкие области, отличающиеся размером и направлением ориентации лент, в результате уменьшается размер и количество продуктов износа.

Интерес к новым углеродным наноматериалам – фуллеренам, нанотрубкам, ультрадисперсным алмазам – в области материаловедения обусловлен их необычайно высокими показателями удельной прочности, что открывает принципиальную возможность значительного

повышения эксплуатационных показателей композиционных материалов, содержащих нанонаполнители в качестве добавок. Имеется ряд работ, подтверждающих эффективность использования нанотрубок, фуллеренов и фуллереновых саж в смазках и композитах на различных, в том числе полимерных, матрицах [1–3], однако особенности механизма влияния нанонаполнителей на структуру и свойства получаемых материалов изучены недостаточно. Не меньший интерес для создания полимерных нанокомпозитов с научной и особенно с практической точки зрения представляют промышленные марки сажи, большая часть которых может быть отнесена к наноматериалам по размеру индивидуальных частиц ($L < 100$ нм).

В работе исследовано влияние углеродных нанотрубок, полученных в результате реакции смеси $H_2:CO:N_2$ в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД) и представленных преимущественно многослойными нанотрубками с диаметрами от 10 до 50 нм, и двух марок сажи (технического углерода К354 и П803, ГОСТ 7885) с размерами индивидуальных частиц 10–30 нм и 10–250 нм соответственно на трибологические характеристики, структуру и свойства композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Композиции ПТФЭ с углеродными нанотрубками (УНТ) получали смешением суспензий УНТ и ПТФЭ в этаноле с последующим испарением растворителя; композиции ПТФЭ с сажей готовили высокоскоростным сухим смешением. Смеси таблетировали и спекали в заготовки при (375 ± 5) °С по известной технологии. Триботехнические характеристики определяли в режиме трения-скольжения по схеме вал –

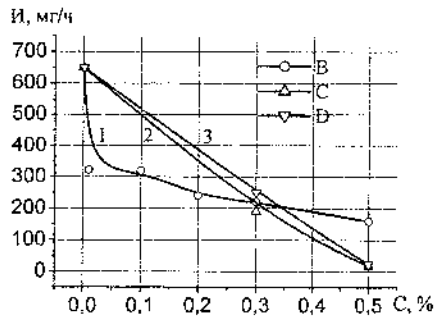


Рис. 1. Зависимость скорости изнашивания композитов ПТФЭ от содержания УНТ (1), сажи K354 (2) и П803 (3)

частичный вкладыш при скорости 1 м/с и давлении 1 МПа по стали 40X твердостью 45–47 HRC_Э и шероховатостью поверхности $R_a \leq 0,32$ мкм при пути трения не менее 3,6 км. Термограммы ДСК регистрировали при скорости нагрева-охлаждения 8 °C/мин в диапазоне до 385 °C, степень кристалличности рассчитывали по энтальпии кристаллизации, принимая ее равной 80 Дж/г для полностью закристаллизованного ПТФЭ [4].

Определение массовой скорости изнашивания полученных композитов показало (рис. 1), что при введении УНТ скорость изнашивания фторопласта снижается, причем эффект отмечается уже при концентрации УНТ 0,01 мас. % и с ростом степени наполнения износостойкость повышается линейно, увеличиваясь в ~ 4 раза при содержании УНТ 0,5 мас. %. Введением технического углерода достигается гораздо больший эффект, и скорость изнашивания при таком же наполнении снижается до 30–40 раз, при этом наиболее эффективно введение сажи K354, в связи с чем ее влияние на свойства композитов ПТФЭ было исследовано более подробно.

Из зависимости скорости изнашивания (рис. 2) следует, что износостойкость при введении 1 – 5 % сажи повышается более чем в 600 раз. Это заметно превосходит эффект от введения фуллереновой сажи [5] и находится на уровне промышленных композитов ПТФЭ триботехнического назначения. Подобный эффект от введения небольших добавок сажи на структуру и поведение ПТФЭ при трении обусловлен, очевидно, высокой удельной поверхностью наполнителя, наличием значительного количества кислородсодержащих функциональных групп (рН водной суспензии 3,7–4,5), нанометровым размером частиц. Микрокалориметрия показала снижение степени кристалличности уже при малых степенях наполнения (рис. 2), снижение температуры плавления и повышение температуры кристаллизации с ростом содержания сажи (табл. 1). Полученные результаты можно объяснить тем, что индивидуальные частицы сажи благодаря высокой

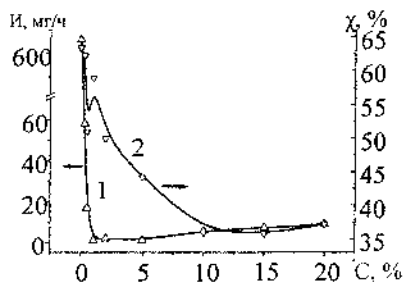


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости изнашивания (1) и степени кристалличности по ДСК (2) композита ПТФЭ – технический углерод К354

активности поверхности взаимодействуют с макроцепями ПТФЭ, резко ограничивая их подвижность, при охлаждении расплава это существенно тормозит кристаллизацию прилегающих слоев. Образование таких областей в аморфной фазе ПТФЭ определенным образом ее структурирует и пред-

определяет появление более мелких кристаллитов (снижение $T_{пл}$ и рост $T_{кр}$, см. табл. 1). Отметим, что при введении в ПТФЭ ультрадисперсных наполнителей типа сиалонов наблюдали не снижение, а повышение степени кристалличности при малом наполнении [6], и максимальная износостойкость достигалась при содержании наполнителя 5–10 мас. %. Особое поведение композитов с сажей может быть обусловлено специфическим взаимодействием компонентов, приводящим к значительному (на несколько порядков) снижению термостабильности и вязкости расплава [7]. Это, вероятно, способствует образованию

Таблица 1
Зависимость температур плавления, кристаллизации и скорости изнашивания от содержания сажи

C, %	$T_{кр}$, °C	$T_{пл}$, °C	I, мг/ч
0	306,7	332,7	630
0,3	306,5	329,3	58
0,5	306,6	329,1	17
1	307,6	331,3	1,07
2	308,5	331	2,02
5	308,1	328,4	1,1
10	308,3	328,2	5,9
15	308,5	327,5	7,6
20	307,6	326,6	8,9

более стабильной структуры материала. Максимальное снижение скорости изнашивания композита ПТФЭ происходит уже при 1 %-м наполнении, при котором достаточно ярко выражены изменения кристаллической структуры ПТФЭ. Поверхности скола такого материала, по данным СЭМ, демонстрируют разбиение ленточной структуры, характерной для ненаполненного полимера, на более

мелкие по размеру области, направления ориентации лент

в которых отличаются друг от друга. Это, очевидно, делает невозможным изнашивание протяженными пленками, характерное для исходного ПТФЭ [8], и предопределяет уменьшение размера частиц износа и снижение скорости изнашивания малонаполненного ПТФЭ. При повышении степени наполнения в структуре материала появляются надмолекулярные образования в виде неправильных многогранников, так называемые сферолитоподобные структуры [6], более устойчивые к сдвиговым напряжениям трения.

Литература

1. Hwang G. L. and Hwang K. C. Carbon nanotube reinforced ceramics // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. Pp. 1722–1725.
2. Tu J. P., Yang Y. Z., Wang L. Y., Ma X. C., and Zhang X. B. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites // *Tribology Letters.* 2001. Vol. 10, No. 4. Pp. 225.
3. Ruan S. L., Gao P., Yang X. G., Yu T. X. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes // *Polymer.* 2003. Vol. 44. Pp. 5643–5654.
4. Sawyer W. G., Freudenberg K. D., Bhimaraj P., L.S. Schadler. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles // *Wear.* 2003. Vol. 254. Pp. 573–580.
5. Гинзбург Б. М., Точильников Д. Г., Щепелевский А. А., Будтов В. П., Пугачев А. К. Влияние фуллереновой сажи на трибологические свойства фторопласта-4 и фторопластового композита Ф-4К20 // *Трение и износ.* 1999, Т. 20, № 5. С. 555 – 562.

6. Охлопкова А. А., Виноградов А. В., Пинчук Л. С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель: ИММС НАНБ, 1999. 164 с.
7. Klinedinst K. A., Vogel W. M., Stonehart P. Rheological characterization and thermal degradation of PTFE - 2. The Interaction between PTFE and Carbon Black. // J. Mater. Sci. 1976. Vol. 11, No. 5. Pp. 794–800.
8. Biswas S. K., Kalyani Vijayan Friction and wear of PTFE - a review // Wear. 1992. Vol. 158. Pp. 193–211.

EFFECT OF ULTRADISPERSED DIAMOND ON TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF PTFE COMPOSITES

V. N. Adrikha¹, V. A. Shapovalov¹, A. P. Solntsev²

¹ V. A. Biely Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus; vnad@tut.by

² A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus; apsoltsev@rambler.ru

Addition of carbon MWNT and two grades of carbon black (CB) on tribological behavior of PTFE is studied in the range of filler content of up to 0.5 % by mass. Channel CB has been found to produce the maximum reduction of the wear rate compared to the furnace CB and MWNT matched by considerable reduction in crystallinity and crystallite size, which indicates strong interaction between CB particles and macromolecules reducing the chain mobility. At small filling CB induces subdivision of the ribbon-type supermolecular structure specific of neat PTFE into smaller regions which differ in size and ribbon orientation causing reduction in size and total quantity of debris.

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО
НАПОЛНЕННЫХ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ**

**А. Я. Валендо¹, В. Н. Адериha², Е. И. Воронова¹,
В. А. Шаповалов²**

¹ ИФОХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

ifoch@ifoch.bas-net.by

² ИММС НАН Беларуси, Гомель, Беларусь, vnad@tut.by

Методами ДСК- и ИК-спектроскопии установлено немонокотное снижение степени кристалличности композитов в области малого наполнения, что коррелирует с изменениями механических свойств. Показано также совпадение концентрационных зависимостей модуля упругости при растяжении композитов, наполненных ультрадисперсным алмазосодержащим графитом и графитом С-1, что согласуется с наличием аморфной углеродной оболочки у частиц ультрадисперсного алмаза.

Ультрадисперсные алмазы (УДА) относятся к классу наноматериалов с уникальным комплексом свойств. Это определяет их перспективность в качестве модификаторов материалов на металлической и неметаллической матрицах. При разработке полимерных композитов существует теоретическая возможность создания наноконпозиционных материалов при условии эффективного диспергирова-

ния продуктов опытно-промышленного синтеза УДА – агломератов индивидуальных частиц размером 4–8 нм [1]. Одним из успешных применений УДА в полимерных композитах является их использование для создания износостойких пластмасс на матрице политетрафторэтилена (ПТФЭ) [2, 3]. С учетом ряда общих особенностей в поведении ПТФЭ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) как термопластов со сверхвысокой молекулярной массой представляло интерес исследование возможности создания композитов СВМПЭ для триботехнических приложений, содержащих в качестве наполнителя УДА, поскольку имеющиеся данные о применении ультрадисперсных (50–70 нм) нитридов и оксидов металлов для наполнения СВМПЭ показывают их эффективность уже при сравнительно небольшом (до 2 мас. %) содержании [4]. Наполнителем служил ультрадисперсный алмазосодержащий графит (УДАГ) с соотношением алмазной и неалмазной форм углерода 75:25, образующийся при детонации бризантных веществ в среде с отрицательным кислородным балансом (ТУ РБ 28619110.001–95).

Для получения композиций СВМПЭ использовали метод полимеризационного наполнения, проводимого с применением высокоактивных модифицированных магнийорганическими соединениями каталитических систем, включающих тетрахлорид- и тетрабутоксид титана. Образцы перерабатывали методом компрессионного прессования при 200 °С (выдержка 10 мин под давлением 10 МПа и быстрое охлаждение на воздухе под грузом) в пластинки толщиной 1 мм, из которых вырубали лопатки для испытаний на разрывной машине Instron 5567. Степень кристалличности методом ДСК определяли по энтальпии

кристаллизации при скорости нагрева-охлаждения 8 °С/мин в диапазоне температур 50–210 °С и выдержке 5 мин при 210 °С. Энтальпию кристаллизации полностью кристаллического полиэтилена (ПЭ) принимали равной 290 Дж/моль [5]. Степень кристалличности методом ИК-спектроскопии определяли по известной методике [6] на пленках толщиной 60–100 мкм, подвергнутых дополнительному отжигу при температуре 130–135 °С в течение 30 мин.

На рис. 1 показано изменение механических характеристик полимеризационно наполненных (ПН) УДАГ композитов СВМПЭ. Видно, что исходный СВМПЭ и его ПН композиты обладают высокими прочностными характеристиками. Обращает на себя внимание небольшой максимум в области малого наполнения (~0,6 %), который в случае механически наполненных полимерных композитов объясняется эффектом межструктурного наполнения [7, 8] – распределения частиц высокодисперсного наполнителя на границе структурных (кристаллических) образований. Это повышает их подвижность (снижает σ_T) и облегчает трансформацию в фибриллярную структуру при растяжении, способствуя таким образом достижению более высоких σ_p и ϵ_p .

Для установления связи механических характеристик со структурой материалов определены параметры кристаллической фазы, приведенные в табл. 1.

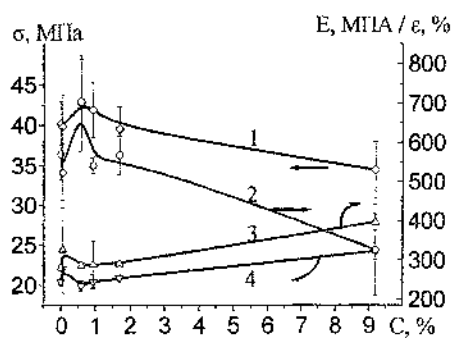


Рис. 1. Зависимость прочности (1), относительного удлинения (2), модуля упругости (3) и предела текучести при растяжении (4) полимеризационно наполненных УДАГ композиций СВМПЭ от содержания наполнителя.

Анализ полученных результатов позволяет говорить о том, что зависимости степени кристалличности от наполнения, по данным ИК-спектроскопии и ДСК, хорошо согласуются между собой с учетом различий в термической истории образцов и свидетельствуют о немонотонном характере изменения фазового состава полимерной матрицы. Значительное по-

вышение $T_{кр}$ (на 6–8 °С) при введении 0,94 мас. % и более УДАГ указывает на активную зародышеобразующую роль частиц УДАГ в процессе кристаллизации. Рост числа центров кристаллизации (как, например, при $C = 0,94$ мас. %, $T_{пл} = 117,3$ °С) создает кинетические и стерические затруднения для процесса кристаллизации ($\chi = 23–26\%$) и влияет на топологию трехмерной физической сетки, ответственной за механическое поведение полимерной матрицы. Изменение степени кристалличности меняется симбатно с изменением предела текучести образцов и частично коррелирует с изменениями пластичности. Причины немонотонного хода зависимости степени кристалличности не вполне понятны и требуют дальнейшего изучения.

Таблица 1

Влияние содержания УДАГ на $T_{пл}$, $T_{крист}$ и степень кристалличности ПН композитов СВМПЭ

Содержание УДАГ, С, мас. %	$T_{крист}$, °С	$T_{пл}$, °С	Степень кристалличности, %, %	
			ДСК	ИК*
0	109,2	132,1	33,8	56,9
0,058	111,7	133,1	36,5	43,0
0,6	110,5	131,8	34,3	-
0,94	117,3	133,0	22,9	26,5
1,7	115,1	133,5	40,4	53,5
9,2	116,7	131,9	34,6	43,0

Примечание. ИК* – ИК-спектроскопия.

Величина модуля упругости при растяжении в исследованном диапазоне меняется в целом линейно, за исключением локального экстремума при 0,6 %-м наполнении,

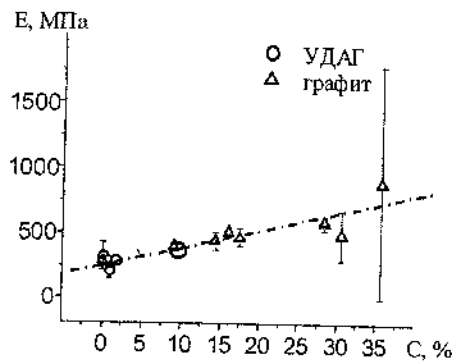


Рис. 2. Зависимость модуля упругости ПН композиций от содержания УДАГ и графита

повторяющего экстремум для ϵ_p и σ_p . Как видно на рис. 2, данные для УДАГ и графита хорошо аппроксимируются одной зависимостью, что можно было ожидать, учитывая наличие аморфной углеродной оболочки у частиц УДАГ.

Таким образом,

проведенные исследования показали, что метод полимеризационного наполнения позволяет получить композиты СВМПЭ с УДАГ, обладающие высокими деформационно-прочностными характеристиками в исследованном диапазоне степеней наполнения, и обеспечивает создание композитов со специальными свойствами, близких к исходному СВМПЭ по механическим показателям.

Литература

1. Дюматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 7. С. 697–708.
2. Охлопкова А. А. Свойства политетрафторэтилена, модифицированного ультрадисперсными алмазами // Материалы, технологии, инструменты. 1999. Т. 4, № 3, С. 60–63.
3. Shi-Quan Lai, Li Yueb, Tong-Sheng Li, Zhi-Meng Hua. The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene filled with ultrafine diamond // Wear, 2006, Vol. 260. Pp. 462–468.
4. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск, ЯФ. Изд. СО РАН, 2003. 224 с.
5. Wunderlich B., Cormier C. M. Heat of fusion of polyethylene // J. Polym. Sci., A-2, Polym. Phys. 1967. Vol. 5, No 5. Pp. 987–988.
6. Setnescu R., Jipa S., Setnescu T., Podina C., Osawa Z. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: II. Chemiluminescence from γ -irradiated polymers // Polym. Degrad. Stab. 1998. Vol. 61. Pp. 109–117.

7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
8. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. 264 с.

**MECHANICAL PROPERTIES OF UHMWPE
COMPOSITES POLYMERIZATION-FILLED
WITH ULTRAFINE DIAMONDS**

A. Ya. Valendo¹, V. N. Aderikha², E. I. Voronova¹,
V. A. Shapovalov²

¹ The Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
ifoch@ifoch.bas-net.by

² V.A. Biely Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus;
vnad@tut.by

Crystallinity of the composites, determined by DSC and IR-spectroscopy techniques, is found to vary non-monotonously in the studied filler content range, noticeably decreasing at small filler content, that trends to correlate with the character of variation of the mechanical properties. It has also been established, that modulus of elasticity dependencies of UFD- or graphite-filled composites vs. filler content vary similarly. The last agrees with the presence of amorphous carbon coating on UFD particles.

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
НАНОУГЛЕРОД – ФРАКТАЛЬНЫЙ КРЕМНИЙ
ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

В. Г. Луценко, Н. И. Пархоменко

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина;

lutsenko@ionc.kar.net

Представлена принципиально отличная стратегия: вместо получения материалов на основе кремния с использованием наночастиц нами посредством хлорирования хлорпроизводными метана порошков кремния сформированы намного большего размера частицы фрактального кремния, в котором стенки пор покрыты тонким слоем наноуглерода.

В настоящее время существует необходимость замены анодов на основе углеродных материалов для Li-ионных источников тока новыми материалами, которые могут обеспечить значительно большую емкость. За последние пять лет особенно интенсивно исследуют кремний в качестве материала для анодов литиевых аккумуляторов [1, 2]. Наибольшая сложность на пути применения кремния в качестве анода состоит в том, что в процессе внедрения лития в кремний и при последующем его удалении из Si происходит существенное изменение объема кремния, которое обуславливает катастрофическое изменение его морфологии. Поэтому чаще всего для приготовления

кремниевого анода используют наночастицы кремния, которые различными методами покрывают углеродом [1–3].

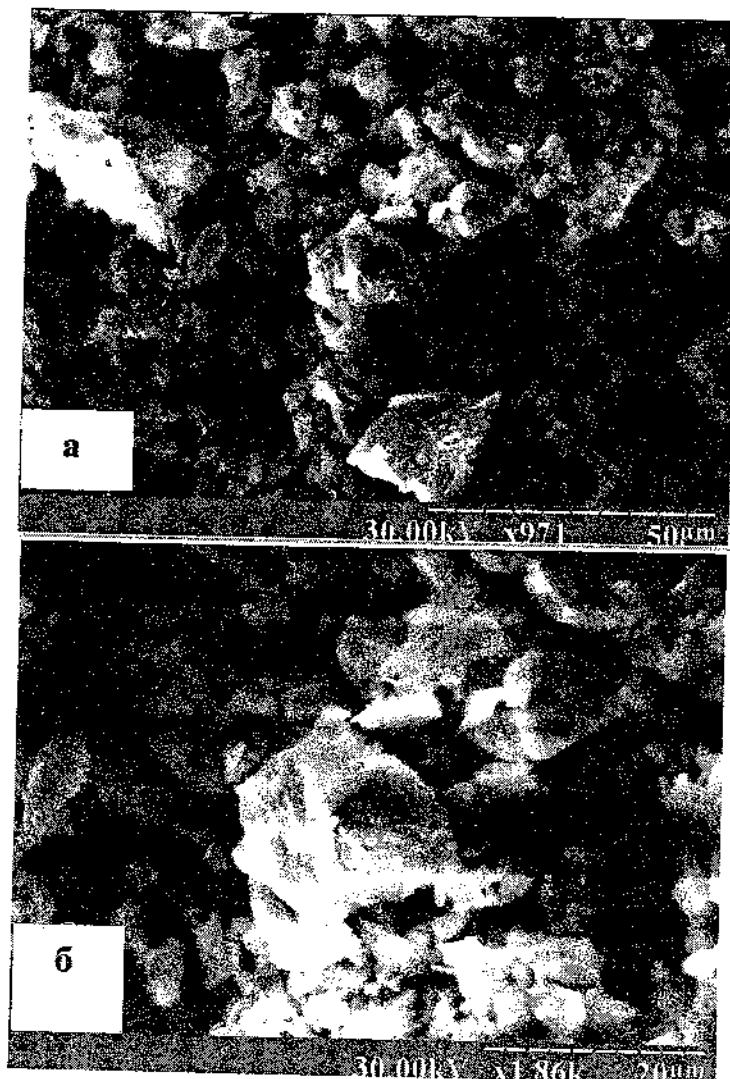


Рис. 1. Морфология хлорированного кремния

В работах [3, 4] предложен метод превращения Si в углеродные фазы посредством хлорирования хлорпроизводными метана. В работе [3] нами проведена экспериментальная проверка циклируемости композиционного материала фрактальный кремний – наноуглерод, полученного посредством хлорирования хлорпроизводными метана. Анод фрактальный Si – наноуглерод показал высокую емкость, хорошую обратимость и циклируемость.

В настоящей работе рассмотрен процесс хлорирования и свойства композиционного материала Si – наноуглерод. Используются промышленные порошки дробленого металлургического Si, которые подвергали дополнительной очистке. После очистки отсеивали фракцию менее 40 мкм. Общее количество металлических примесей в ней составляло менее 1–1,3 мас. %. Процесс хлорирования осуществляли хлороформом и тетрахлоридом углерода в интервале 550–820 °С. Исходные и хлорированные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, Оже-спектроскопии и химического анализа. Морфология порошков Si не изменялась в процессе хлорирования (рис. 1). Порошки Si после дробления содержат микродвойниковые прослойки и инверсионные слои с различным типом проводимости. Возможно также наличие наноразмерных областей политипов кремния, которые образуются при наноиндентировании Si [4, 5]. Эти порошки подвергаются селективному травлению в растворе HF, т. е. проявляют аномальные химические свойства. Причина селективного взаимодействия с HF и хлорпроизводными метана и образования пористых фрактальных структур (рис. 2) обусловлена двойникованием, инверсией типа

проводимости и, по-видимому, политипообразованием (квантовые ямы).

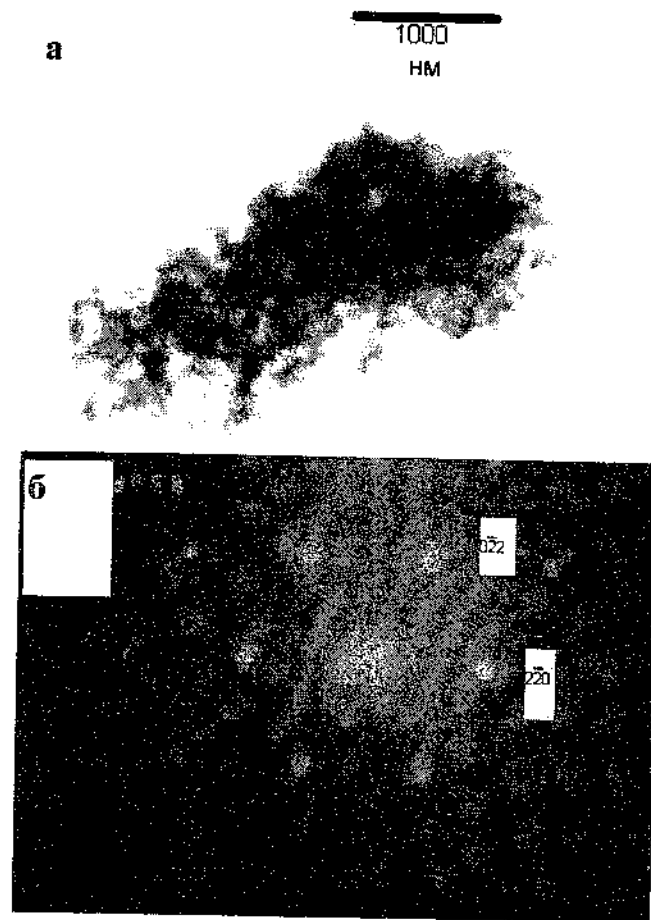


Рис. 2. Кремний из композиционного материала после удаления нанокуглеродных фаз

Литература

1. Dimov N., Rugino S., Yoshio M. Carbon coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. Pp. 1579–1589.
2. Yoshio M., Kugino S., Dimov N. Electrochemical behaviors of silicon based anode material // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 153, No. 2. Pp. 375–379.
3. Lutsenko V. G. Conversion of Elemental Substances and Inorganic compounds to carbon nanostructures // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* (D. M. Gruen et al., Eds.). Springer, Netherlands, 2005. Vol. 192. Pp. 289–298.
4. Kuksenko S. P., Lutsenko V. G. Li⁺-insertion into Fractal Si – Nanocarbon composite. Theodor Grotthuss Electrochemical Conference. Book of Abstracts, June 5-8, 2005, Vilnius. P.95.
5. Ge D., Domnich V., Gogotsi Y. High-resolution transmission electron microscopy study of metastable silicon phases produced by nanoindentation // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93, No. 5. Pp. 2418–2423.

**NANOCARBON – FRACTAL Si COMPOSITE
FOR Li-ION BATTERIES**

V. G. Lutsenko, N. I. Parkhomenko

V.I. Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry,
Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine;
lutsenko@ionic.kar.net.

We present a conceptually different strategy: instead of preparing Si-based materials in the form of nanoparticles; we have prepared rather large fractal Si-particles in which the walls of pores were covered by a thin layer of nanocarbon. These composites were prepared from silicon powders by chlorination with chlorinated derivatives of methane.

**РАДИАЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

**Ю. И. Головин¹, Д. В. Лопатин¹, М. А. Умрихина¹,
Д. В. Кошарев², А. Л. Литвинов², Р. Н. Любовская²**

¹ Тамбовский государственный университет, г. Тамбов,
Россия; lopatin@tsu.tmb.ru

² Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия

Проведено исследование влияния слабоинтенсивного ионизирующего β -облучения на проводимость донорно-акцепторных комплексов на основе фуллера C₆₀. Обнаружен эффект возникновения радиационной проводимости в TBPDA-2C₆₀ и LCV-C₆₀ при воздействии слабоинтенсивным ионизирующим β -облучением. Показано, что данные материалы могут использоваться для прямого преобразования энергии радиационного излучения в электрическую.

Исследование электрических свойств, в частности проводимости, донорно-акцепторных комплексов с органическими донорами представляет особый интерес в связи с их практическим применением как фотопреобразователей солнечной энергии, фотодатчиков и т. д. [1, 2]. Показано [3], что слабоинтенсивное ионизирующее β -облучение эффективно влияет на проводимость монокристаллов фуллерита C₆₀. Целью данной публикации являлось обнаружение и ис-

следование влияния слабого β -облучения на проводимость ряда донорно-акцепторных комплексов на основе фуллере-на C_{60} .

В работе использованы молекулярные комплексы с органическими донорами TBPDA (N,N,N',N'-tetrabenzyl-p-phenylenediamine) и LCV (4,4',4''-methyldynetris (N,N-dimethylaniline)), выращенные в ИПХФ РАН. Характеристикой проводимости служил ток, протекающий через серебряные контакты, которые крепились к одной из граней образца при помощи серебряной пасты. Для исследований был использован препарат на основе $Sr^{90}+Y^{90}$ с активностью $A = 40$ МБк и со средней энергией эмитируемых электронов 0,2 МэВ для Sr^{90} и 0,93 МэВ для Y^{90} .

При облучении с интенсивностью $K \sim 10^6$ см⁻²с⁻¹ и постоянном напряжении $U = 5-10$ В на контактах проводимость образцов TBPDA·2C₆₀ увеличивается в 8 раз (рис. 1, а), при той же интенсивности проводимость LCV·C₆₀ возрастает в 50 раз (рис. 1, б). Время насыщения и релаксации радиационного тока в обоих комплексах составляет порядка 1-2 мин. Донорно-акцепторные комплексы TBPDA·2C₆₀ и LCV·C₆₀ устойчивы к воздействию слабоинтенсивного ионизирующего облучения. При повторных облучениях той же поверхности не наблюдалось изменений количественных и качественных характеристик радиационного тока.

Следует отметить, что и в отсутствие разницы потенциалов на контактах воздействие ионизирующего облучения приводило к появлению радиационного тока порядка $I_R \sim 10^{-12}$ А в комплексах ТВРДА·2С₆₀ и LCV·С₆₀ (рис. 2). В тех же условиях при облучении белым светом фототок порядка $I_{ph} \sim 10^{-13}$ А появляется только у кристаллов LCV·С₆₀ (см. врезку на рис. 2). Отсутствие фотоиндуцированной проводимости на образцах ТВРДА·2С₆₀, возможно, связано с приповерхностным окислением при его длительном хранении.

Увеличение проводимости под влиянием β -облучения не может быть связано с инжекцией электронов из источника в глубь образца, так как прибавка тока, обусловленная инжекцией электронов, на несколько порядков меньше прибавки тока, наблюдаемой в эксперименте ($\Delta I \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ А). Из [3] известно, что к возрастанию проводимости монокристаллов С₆₀ под влиянием ионизирующего β -облучения может привести многокаскадная ударная ионизация молекул решетки релятивистскими электронами внешнего возбуждения. Величина прибавки радиационного тока ΔI , рассчитанная в рамках данной модели, для комплексов ТВРДА·2С₆₀ и LCV·С₆₀ совпадает с экспериментальными данными.

Возникновение радиационной и фотопроводимости при отсутствии разницы потенциалов на контактах образцов можно объяснить при помощи модели [1], описывающей природу фотовольтаического эффекта в композитах

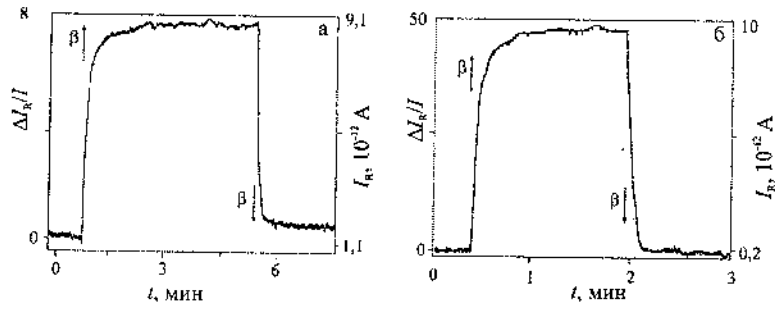


Рис. 1. Зависимость относительной прибавки тока $\Delta I_R/I$ от времени β -облучения t в донорно-акцепторных комплексах: а) TBPDA·2C₆₀; б) LCV·C₆₀. Стрелками обозначены моменты начала и прекращения облучения

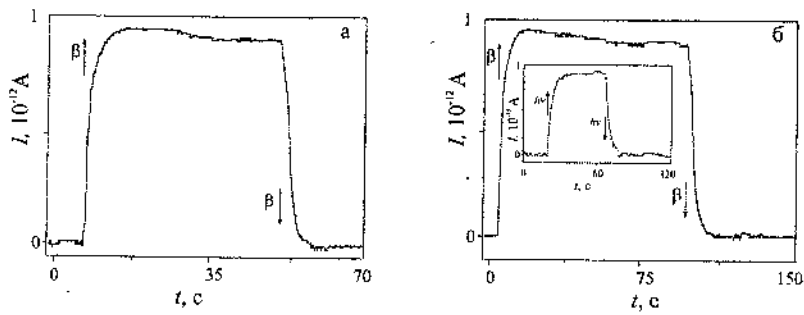


Рис. 2. Зависимость радиационного тока I от времени β -облучения t при отсутствии напряжения на контактах в донорно-акцепторных комплексах: а) TBPDA·2C₆₀; б) LCV·C₆₀. Стрелками обозначены моменты начала и прекращения облучения. На врезке показана зависимость фотоиндуцированного тока от времени

проводящих полимеров с фуллеренами. Индуцированный перенос электронной плотности с донора на акцептор приводит к образованию разделенных зарядов с большим временем жизни за счет пространственной делокализации электрона на объемной молекуле C_{60} и последующему движению электрона по фуллереновому слою вследствие эффективного перекрывания молекулярных орбиталей соседних молекул. Это в конечном итоге приводит к появлению разности потенциалов.

В работе показано, что проводимость донорно-акцепторных комплексов на основе фуллерена C_{60} чувствительна к слабоинтенсивному β -облучению. Полученные результаты указывают на возможность использования данных материалов как основы новых датчиков слабоинтенсивного радиационного излучения, а также прямых преобразователей радиационной энергии в электрическую.

Литература

1. Sariciftci N. S. Optoelectronic devices based on fullerenes: present state and future prospects // VII Biennial international workshop «Fullerenes and atomic clusters», St. Petersburg, Russia 27 June – 1 July, 2005.
2. Poole C., Owens F. Carbon nanostructures. In Introduction to nanotechnology. New York: Wiley, 2003. 423 p.
3. Головин Ю. И., Лопатин Д. В., Николаев Р. К., Умрихин А. В., Умрихина М. А. Влияние слабого магнитного поля на радиационную проводимость монокристаллов C_{60} // ФТТ. 2006. Т. 48, № 4. С. 761 – 763.

**RADIOACTIVE CONDUCTIVITY
OF DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES
OF FULLERENE C₆₀**

**Yu. I. Golovin¹, D. V. Lopatin¹, M. A. Umrikhina¹,
D. V. Konarev², A. L. Litvinov², R. N. Lyubovskaya²**

¹G. R. Derzhavina the state university of Tambov, Tambov,
Russia; lopatin@tsu.tmb.ru

²Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka of
Moscow region, Russia

Influence of low intensity β -irradiation on conductivity of
complexes of fullerene C₆₀ with organic donors was observed.
Models explaining received effects were suggested.

**МАГНИТНО-ПОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ
НА ФОТОПРОВОДИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ**

**Ю. И. Головин¹, Д. В. Лопатин¹, В. В. Родаев¹,
Д. В. Кошарев², А. Л. Литвинов², Р. Н. Любовская²**

¹Тамбовский государственный университет, Тамбов, Россия; lopatin@tsu.tmb.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Обнаружено влияние энергетически слабого магнитного поля с индукцией $B < 1$ Тл на фотопроводимость комплексов фуллеренов с фотоактивными органическими и металлоорганическими донорами. Показано, что данные эффекты обусловлены магниточувствительными процессами с участием экситонов с переносом заряда (СТ-экситонов).

Анализ спектров фотостимулированного ЭПР показывает, что роль фуллерена в процессе генерации свободных носителей заряда сводится к следующему. Являясь акцептором, фуллерен принимает электрон, заселяющий при фотовозбуждении LUMO донора с образованием на последнем вакансии (дырки). Вероятность данного превращения молекулярного возбужденного состояния в СТ-экситон определяется степенью перекрытия π -орбиталей соседних молекул акцептора и донора. Если имеет место значительное π - π взаимодействие между компонентами

молекулярного комплекса, то СТ-экситон образуется в результате межмолекулярного переноса электронной плотности с НОМО донора на LUMO фуллерена, минуя экситон Френкеля [1]. Таким образом, в отличие от неорганических фотопроводников, в молекулярных комплексах на основе фуллеренов не происходит прямого межзонного поглощения света, приводящего к появлению свободных электронов и дырок, а фотопроводимость обусловлена движением зарядов, образующихся в результате диссоциации СТ-экситонов. Известно, что мультиплетность таких промежуточных состояний оказывает существенное влияние на скорость процессов с их участием, поскольку эти процессы проходят за времена, существенно меньшие, чем время спин-решеточной релаксации [2]. Целью данной работы являлось обнаружение и детальное исследование спин-зависимых стадий процесса фотогенерации свободных носителей заряда в новых молекулярных комплексах фуллеренов C_{60} и C_{70} с фотоактивными донорами: ТВРДА (N,N,N',N' -тетрабензил-*p*-финелендиамин), Vz_4VTPE (тетрабензо(1,2-бис[4Н-тиопиран-4-илиден]этен)) и DEDTC (диэтилдитиокарбомат).

Фотопроводимость монокристаллических образцов $Vz_4VTPE \cdot C_{60}$ (1), $(Cu^{II}(DEDTC)_2)_2 \cdot C_{70}$ (2), $(Cd^{II}(DEDTC)_2)_2 \cdot C_{60}$ (3), $(Cu^{II}(DEDTC)_2)_2 \cdot C_{60}$ (3) и $ТВРДА \cdot (C_{60})_2$ (5), возбуждаемая белым светом с интенсивностью $10^{13}-10^{14}$ фотон/($см^2 \cdot с$), измерялась с помощью электрометрического усилителя. Ячейка с образцом находилась в герметичной кварцевой ампуле, помещенной в резонатор стандартного ЭПР-спектрометра RADIOPAN SE/X-2547. Характеристикой изменения фотопроводимости в магнитном поле служила величина относительного

изменения фототока $\Delta I/I$. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Обнаружено, что фотопроводимость комплексов (1)-(5) чувствительна к МП с индукцией $B < 1$ Тл, однако вид полевых зависимостей различен (рис. 1). Отметим, что наблюдаемые эффекты не зависели от величины напряжения, приложенного к образцам, а также не сводились к известным гальваномагнитным явлениям. Специфичность влияния МП на фотопроводимость (1)-(5) указывает на наличие различных магниточувствительных стадий процесса фотогенерации свободных носителей заряда в исследуемых материалах.

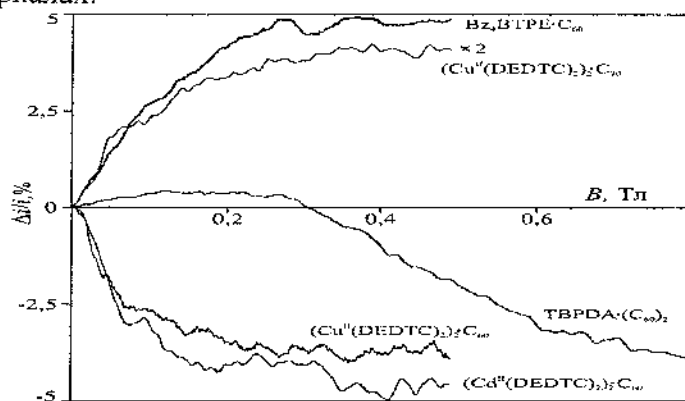


Рис. 1. Магнитно-полевые эффекты на фотопроводимости комплексов (1)-(5)

Полученные ранее спектры ЭПР, детектируемые по изменению фотопроводимости монокристаллов фуллерита C_{60} и $TBPDA \cdot (C_{60})_2$ [3, 4], подтверждают необходимость интерпретации наблюдаемых магнитно-полевых эффектов (МПЭ) с точки зрения спиновой природы влияния МП на процессы с участием промежуточных электронно-дырочных пар. Согласно принципу сохранения полного

спина системы, при поглощении света в молекулярных кристаллах первоначально образуются синглетные СТ-экситоны, часть которых из-за взаимодействия с решёткой переходит в триплетное состояние. При термодинамическом равновесии отношение заселённости триплетных (Т) и синглетных (S) состояний определяется их статистическими весами и временами жизни. Различие g-факторов электрона и дырки обуславливает появление в МП интеркомбинационных S-T переходов между спиновыми состояниями СТ-экситонов, в результате чего концентрация триплетных электронно-дырочных пар возрастает. Поскольку в молекулярных кристаллах рекомбинация из S-состояния происходит эффективнее, чем из T-состояния, то вероятность образования свободных носителей заряда в присутствии МП увеличивается (положительный МПЭ на фотопроводимости (1) и (2)). Необходимым условием эффективного действия МП на фототок в рамках этого механизма является выполнение соотношения $\tau_{S-T} < \tau < \tau_p$, где τ_{S-T} – время спиновой конверсии, τ – время жизни электронно-дырочной пары, τ_p – время спиновой релаксации. Это обеспечивает отсутствие термализации спиновой системы за время жизни пары и одновременно достаточно высокую скорость S-T переходов. Для большинства молекулярных кристаллов $\tau_p = 10^{-6} - 10^{-8}$ с. Анализ экспериментальных данных позволяет оценить величины τ_{S-T} и τ как 10^{-10} и 10^{-9} с соответственно.

Отрицательный МПЭ на фотопроводимости (3) и (4) может быть обусловлен уменьшением в МП константы скорости взаимодействия триплетных СТ-экситонов с захваченными зарядами. Это взаимодействие приводит к освобождению зарядов из глубоких ловушек в зону прово-

димости и увеличению фототока. Константа скорости взаимодействия триплетных СТ-экситонов и парамагнитных центров максимальна в отсутствие внешнего МП и уменьшается по мере увеличения его напряженности.

Полученная для (5) полевая зависимость с переменной знака характерна для процессов, связанных с влиянием МП на концентрацию триплетных СТ-экситонов [2]. Известно, что последние могут образовывать промежуточные комплексы (T-T), имеющие девять спиновых компонент. Аннигиляция двойного триплетного состояния ведет к образованию либо триплетных, либо синглетных СТ-экситонов. МП меняет вероятность протекания каждого из процессов, распределяя синглетную компоненту по спиновым подсостояниям комплекса (T-T).

В заключение отметим, что примененный в работе метод исследования, основанный на влиянии внешнего МП на специфические стадии неравновесных электронных процессов, дает новую информацию о механизмах превращения энергии электронного возбуждения в молекулярных комплексах на основе фуллеренов, которая может быть полезна в связи с перспективами их применения в микро- и наноэлектронике.

Литература

1. Sariciftci N. S., Heeger A. J. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1997. 413 p.
2. Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. Магнитно-полевые эффекты в химии и молекулярной физике // УФН. 1988. Т. 155, № 1. С. 3-45.

3. Ossipyan Yu. A., Golovin Yu. I., Lopatin D. V., Morgunov R. B., Shmurak S. Z. Paramagnetic resonance in electron-hole pairs in C₆₀ single crystals detected by photoconductivity measurements // Phys. Stat. Sol. (B). 2001. Vol. 223, No. 3. Pp. 14–15.
4. Lopatin D. V., Rodaev V. V., Umrikhin A. V., Konarev D. V., Litvinov A. L., Lyubovskaya R. N. Photogeneration of free charge carriers in the donor-acceptor complex TBPDA·(C₆₀)₂ // J. of Materials Chemistry. 2005. Vol. 15. Pp. 657 – 660.

**MAGNETIC FIELD EFFECTS
ON PHOTOCONDUCTIVITY OF FULLERENE-BASED
MOLECULAR COMPLEXES**

**Yu. I. Golovin¹, D. V. Lopatin¹, V. V. Rodaev¹,
D. V. Konarev², A. L. Litvinov², R. N. Lyubovskaya²**

¹G. R. Derzhavina the state university of Tambov, Tambov, Russia; lopatin@tsu.tmb.ru

² Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka of Moscow region, Russia

Influence of energetically weak magnetic field on photoconductivity of fullerene-based molecular complexes with photoactive organic and organometallic donors was revealed. It was shown, that given effects are caused by magnetosensitive processes with participation of charge transfer excitons.

**ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ И ТОКИ,
ОГРАНИЧЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ
ЗАРЯДОМ, В ФУЛЛЕРИТЕ C₆₀**

**Ю. И. Головин¹, Д. В. Лопатин¹, Р. К. Николаев²,
А. А. Самодуров¹, Р. А. Столяров¹**

¹ Тамбовский государственный университет, г. Тамбов,
Россия, lopatin@tsu.tmb.ru

² Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка,
Россия

Проведено исследование параметров электрически активных дефектов в фуллерите. Определены характеристические параметры монокристалла C₆₀: проводимость, концентрация локализованных и свободных носителей заряда, их подвижность, а также глубина и параметры распределения ловушек заряда в запрещенной зоне.

Кристаллические фуллерены и соединения на их основе представляют собой новый класс органических полупроводников. Известно, что внутри щели запрещенных энергий ΔE_G реальных молекулярных полупроводниковых кристаллов находятся многочисленные локальные уровни дефектов, которые являются центрами захвата носителей заряда, формирующих макроскопические свойства твердых тел.

Цель работы – исследование энергетического спектра локальных уровней захвата заряда в фуллерите C_{60} , а также определение транспортных параметров данного материала.

Использовали методы токовой спектроскопии: метод, развитый в рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), в гауссовском приближении [1] и метод термостимулированной поляризации (ТСП) [2]. В экспериментах применяли монокристаллические образцы C_{60} , выращенные в ИФФТ РАН. Контакты типа “сэндвич” изготавливали из серебряной пасты. Типичные параметры образцов $L \sim 300$ мкм, $S \sim 0,25$ мм².

Для монокристалла C_{60} получена вольт-амперная характеристика (ВАХ) при комнатной температуре (рис. 1,а), типичная для ТОПЗ в органических полупроводниках с центрами захвата носителей заряда [1, 3]. С целью определить положения максимумов распределений локальных уровней в ΔE_G монокристаллов C_{60} измерены температурные зависимости тока проводимости (рис. 1, б).

Полученные данные свидетельствуют о существовании двух типов ловушек, что подтверждается тонкой структурой, выявленной дифференцированием ВАХ (рис. 1, а, кривая 2) (локальный максимум $n = 5$ при $U \sim 60$ В и увеличение до $n = 8$ при $U > 150$ В), со средними значениями энергии активации $E_t^I = (0,28 \pm 0,02)$ эВ и $E_t^{II} = (0,20 \pm 0,02)$ эВ.

Анализ начального участка ВАХ в рамках методики ТОПЗ позволил определить проводимость образца $\gamma \sim 6 \cdot 10^{-9}$ (Ом · см)⁻¹, концентрацию свободных электронов $n_e = 2,7 \cdot 10^{16}$ м⁻³ и их подвижность $\mu = 1,39$ см²/(В·с).

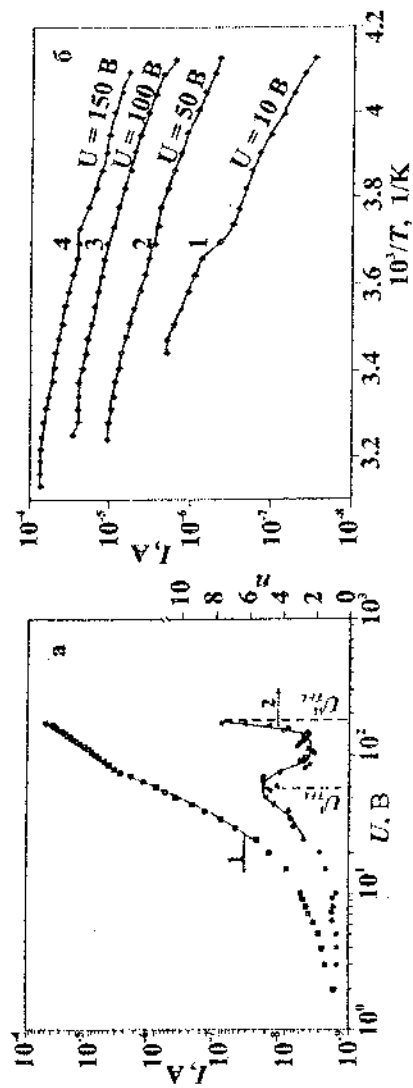


Рис. 1. а) Вольт-амперная характеристика фуллерита C_{60} : ■ — эксперимент, кривая 1 — расчет с использованием параметров из табл. 1. Кривая 2 — зависимости наклона ВАХ $n = d(\lg I)/d(\lg U)$. U_{FL} — напряжение предельного заполнения ловушек; б) экспериментальные зависимости $I = f(1/T)$ с напряжением U в качестве переменного параметра

В табл. 1 приведены значения параметров распределений, полученные с использованием аналитического приближения теории ТОПЗ, которые дают наилучшее совпадение расчетной и экспериментальной ВАХ (рис. 1). Здесь N_i – плотность состояний на энергетическом уровне E_i ; N_e – плотность состояний на дне зоны проводимости; σ – дисперсия гауссовского распределения.

Таблица 1

Значения параметров гауссовского распределения ловушек-носителей заряда в запрещенной зоне монокристалла C_{60}

E_i , эВ	σ , эВ	N_i , m^{-3}	N_e , m^{-3}
0,28	0,10	$5,45 \cdot 10^{17}$	$9,89 \cdot 10^{22}$
0,20	0,04	$1,06 \cdot 10^{18}$	$1,62 \cdot 10^{22}$

На рис. 2, а представлены спектры ТСП для фуллерита C_{60} . Видно, что с увеличением скорости нагрева максимум ТСП увеличивается и смещается в сторону высоких температур. Большая полуширина пика (30 К) свидетельствует о том, что уровни захвата носителей заряда в интервале запрещенных энергий монокристаллов не дискретны. Анализ формы пиков указывает на наличие в фуллерите быстрых ловушек (отношение скорости захвата электрона к скорости его рекомбинации с дыркой $R \gg 1$).

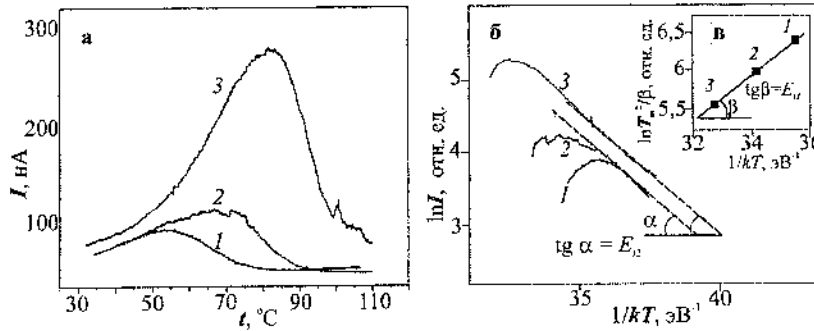


Рис. 2. а) Кривые ТСП фуллерита C_{60} , б) определение E_i по способу начального подъема, в) определение E_i по способу варьирования скоростей нагрева. Скорость нагрева β : 1 – 3 К/мин, 2 – 5, 3 – 8

Глубина залегания уровня определена способами варьирования скоростей нагрева и начального подъема пиков термостимулированного тока. Из условия максимума, представленного в виде $\ln(T_m^2/\beta) \approx E_i/kT_m + \ln E_i/k\omega$ (без учета температурной зависимости частотного фактора и порядка кинетики релаксационного процесса), вытекает, что зависимость $\ln(T_m^2/\beta)$ от $1/kT_m$, полученная при варьировании скорости нагрева, должна быть линейной, а ее наклон характеризует энергию активации электрически активных дефектов (рис. 2, в). В методе начального подъема, независимо от механизма и порядка кинетики релаксационного процесса, начальный участок термостимулированного тока в координатах $\ln I(1/kT)$ линейризуется. Наклон прямой позволяет рассчитывать энергию активации (рис. 2, б). Средние значения E_i соответственно равны: $E_{i1} = (0,29 \pm 0,03)$ эВ и $E_{i2} = (0,34 \pm 0,02)$ эВ. Величина E_{i1} хорошо согласуется с $E_i^H = 0,28$ эВ, определенной методом

ТОПЗ. Оценка плотности состояний N_i на энергетическом уровне E_i дает значения величины порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

Обобщение полученных результатов можно сделать, используя соотношение

$$N(E) = \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

описывающее зависимость плотности локальных состояний N в запрещенной зоне от энергии E (рис. 3).

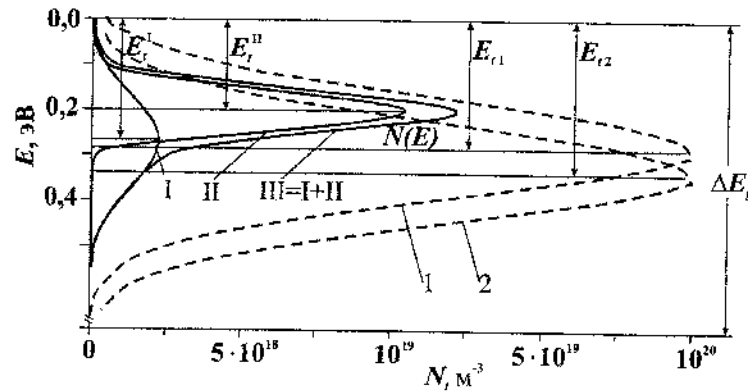


Рис. 3. Распределение ловушек в запрещенной зоне в фуллерите C_{60} : I, II – уровни E_i^I, E_i^{II} , 1, 2 – уровни E_{i1}, E_{i2}

На основе экспериментальных результатов в рамках теории ТОПЗ в модели гауссовского приближения проведено исследование распределения центров захвата носителей заряда в монокристаллах C_{60} . Обнаружено, по меньшей мере, два распределения в интервале запрещенных энергий. Найдены параметры этих распределений, определены значения проводимости, концентрации свободных носителей заряда и их подвижность. Методом термостимулированных токов в монокристаллах C_{60} выявлено наличие быстрых ловушек, определена

глубина залегания уровней, произведена оценка плотности состояний на энергетическом уровне.

Литература

1. Андреев В. А., Курик Н. В., Нешпурек С., Силиньш Э.А., Сугаков В. М., Тауре А. Ф., Франкевич Е. А., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Перенос, захват, спиновые эффекты. Рига: Зинатне, 1992. 363 с.
2. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
3. Иванов П. А., Коньков О. И., Теруков Е. И. Вольт-амперные характеристики люминесцентных структур $Me/a\text{-Si:H}\langle Er \rangle/c\text{-Si}$, изготовленных магнетронным распылением // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34, № 5. С. 617–621.

TERMOSTIMULATED CURRENTS AND SPACE-CHARGE-LIMITED CURRENTS IN FULLERITE C_{60}

Yu. I. Golovin¹, D. V. Lopatin¹, R. K. Nikolaev²,
A. A. Samodurov¹, R. A. Stolyarov¹

¹G. R. Derzhavina the state university of Tambov, Tambov,
Russia; lopatin@tsu.tmb.ru

²Institute of solid physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow region, Russia

Research of parameters of electrically active defects in C_{60} single crystal was carried out. Fullerite characteristic parameters: conductivity, concentration of localized and free charge carriers, their mobility and also depth and parameters of distribution of charged-particle traps in energy gap were determined.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОКЛАСТЕРОВ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Н. Н. Рожкова¹, В. С. Рожкова¹
Г. И. Емельянова², Л. Е. Горленко², В. В. Лунин²

¹Институт геологии Кар.НЦ РАН, Петрозаводск, Россия;
rozhkova@krc.karelia.ru

²Химический факультет МГУ, Москва, Россия;
emgi@kge.msu.ru

Водные дисперсии шунгитового углерода, полученные при ультразвуковой обработке, кинетически неустойчивы и полидисперсны. Для их стабилизации проведена модификация шунгитового углерода. Кислотная обработка и последующее озонирование шунгита позволяют стабилизировать наночастицы углерода без примесей неуглеродных кристаллов, однако наблюдается падение значений рН дисперсий до 2.19. Средний размер частиц уменьшается до 79 нм (по данным динамического светорассеяния) и до 20 нм (электронная микроскопия). Многократная последовательная обработка шунгитового углерода ультразвуком в воде также приводит к стабилизации наночастиц в дисперсии и ее очищению от микропримесей, но без изменения рН системы.

Введение

Наночастицы (НЧ) углерода играют большую роль в биологических и геохимических процессах, которые предполагают переход НЧ углерода в форму водных дисперсий. Получение стабильных водных дисперсий из гидро-

фобных НЧ, синтезированных в инертной атмосфере (фуллерены, нанотрубки, фуллереновая сажа, наноалмазы и нанографиты), возможно только после их модификации. Важная роль в стабилизации углеродных частиц в воде отводится кислородсодержащим группам на поверхности углерода, гидратация НЧ углерода также рассматривается в качестве доминирующего фактора при стабилизации гидрофобных частиц в воде. При растворении в воде дифильных частиц, к которым относятся НЧ шунгитового углерода (ШУ), содержащие наряду с неполярными участками заряженные функциональные группы, стабилизировать НЧ в воде можно, увеличивая концентрацию кислородсодержащих групп (уменьшая рН) или высвобождая подвижные структуры ШУ – изогнутые графеновые пачки [1]. В работе приводятся результаты модификации ШУ с целью стабилизации НЧ шунгита в воде.

Экспериментальная часть

Порошки Ш I (шунгит I, месторождение Шуньга) с размером частиц < 40 мкм и содержанием углерода 96–98 мас. % использовали для получения водных дисперсий при ультразвуковой обработке [2].

Первый способ модификации шунгита заключался в последовательной обработке в воде ультразвуком (6 раз) порошка, оставшегося на фильтре.

Для удаления микропримесей шунгит обрабатывали смесью 10 N соляной и 10 N плавиковой кислот. После кислотной обработки шунгит не удалось диспергировать в воде, поэтому он был озонирован (2, 4 и 15 ч) по методике, описанной в [3].

Размер частиц в водных дисперсиях до и после модификации ШУ определяют методом динамического светорассеяния (фотонный корреляционный спектрометр PhotoCor-SP) и электронной микроскопии. Электронно-микроскопические снимки получались в режиме «на просвет», а дифракционные – в режиме микродифракции на электронном микроскопе ЭМ-125. Для дифракционных исследований осаждение коллоидов проводилось на золотые сеточки, сеточки с нанесенным слоем термически напыленного аморфного углерода использовали для определения размеров частиц.

Результаты и обсуждение

Дисперсии, полученные из исходного шунгита с концентрацией ~ 0.1 мг/мл, содержат НЧ с характерными размерами от 96 до 326 нм. Размер частиц и полидисперсность увеличиваются со временем (табл. 1). Электронная дифракция позволила выявить микропримеси.

Таблица 1

Размеры частиц в водных дисперсиях по данным динамического светорассеяния и электронной микроскопии

Образец	Концентрация, мг/мл	Средний радиус, нм	Полидисперсность	pH
Ш I исходный	0,1	326	0,60	5,6
Ш I (6)**	0,07	90*	20–200	7,1
Озонирование, ч:				
2	0,16	95	0,29	2,31
4	0,26	86	0,40	2,29
15	0,72	79	0,46	2,19

* данные электронной микроскопии; ** обработан ультразвуком 6 раз

Проведенные обработки приводят к удалению примесей. Электронограммы ШУ (рис. 1) фактически не содержат дифракционных максимумов от кристаллических составляющих, характерных для исходного шунгита.

При озонировании растет концентрация НЧ шунгита в дисперсии, но значительно уменьшается рН. Морфоструктура осадка характеризуется наличием более мелких частиц размером 20–100 нм (рис. 1, а). Последовательная обработка ультразвуком также приводит к уменьшению среднего размера НЧ (рис. 1, б), но без окисления ШУ (табл. 1).

Устойчивость дисперсий проверена через три месяца (анализ проводился при одинаковых концентрациях дисперсий). Увеличения количества крупных частиц не обнаружено (рис. 2).

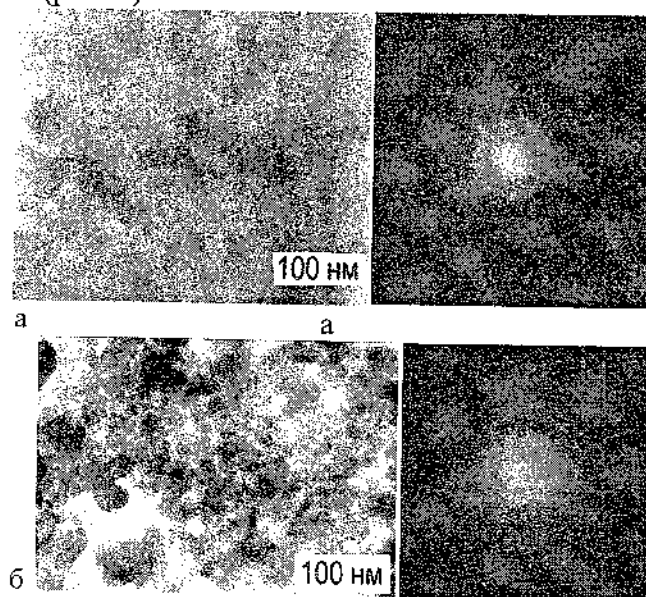


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение и соответствующая ему электронограмма продуктов осаждения коллоида шунгита: а) подвергнутого озонированию, б) обработанного ультразвуком 6 раз

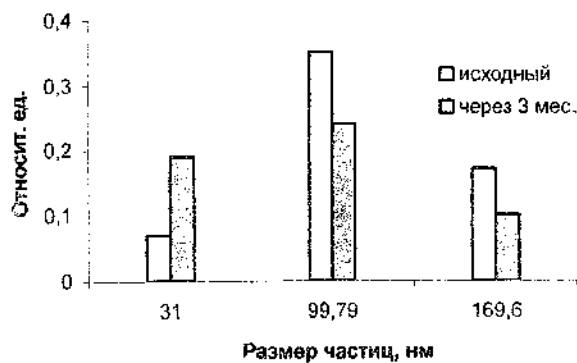


Рис.2. Изменение относительного размера частиц Ш I в водной дисперсии по данным светорассеяния (Ш I предварительно обработан кислотами и озонирован 15 ч)

Заключение

Показано, что предварительное озонирование шунгита вдвое уменьшает средний размер частиц, повышает стабильность водной дисперсии и препятствует агломерации НЧ в течение трех месяцев.

Стабилизация в этом случае связана как с кислородсодержащими группами на поверхности ШУ, так и с высвобождением структурных элементов ШУ. По-видимому, структурные элементы играют основную роль в стабилизации водной дисперсии ШУ при многократной обработке ультразвуком.

Авторы выражают благодарность В. В. Ковалевскому за проведение экспериментов по электронной микроскопии.

Работа поддержана грантом МНТЦ № 2769.

Литература

1. Avdeev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L., Rosta L., Garamus V., Rozhkova N. N. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. Vol. 44. Pp.954–961.
2. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде: Сб. науч. тр., Минск. 2000. С. 63–68.
3. Емельянова Г.И., Горленко Л. Е., Луин В. В., Тихонов Н. А., Рожкова Н. Н. Окислительное модифицирование шунгитов // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 7. С. 1232.

STABILIZATION OF AQUEOUS DISPERSIONS OF SHUNGITE CARBON NANOCCLUSERS

N. N. Rozhkova¹, V. S. Rozhkova¹
G. I. Emel'yanova², L. E. Gorlenko², V. V. Lunin²

¹Institute of Geology Karelian Research Center RAS, Petrozavodsk, Russia; rozhkova@krc.karelia.ru

²Faculty of Chemistry Moscow State University, Moscow, Russia;
emgi@kge.msu.ru

Shungite carbon (ShC) aqueous dispersions prepared by sonication are kinetically unstable and polydisperse. ShC modification was carried out to stabilize the dispersions. Acid treatment with further ozonization of shungite allows us to stabilize nanoparticles without noncarbonaceous admixtures but

with decreasing pH values (up to 2.19) of the aqueous dispersion. An average particle size reduces up to 79 nm as determined by DLS and up to 20 nm by TEM estimations. Multiple sequential ultrasonic treatment of ShC in water resulted in stabilization of nanoparticles and cleaning from admixtures but without changes in pH of the dispersion. It seems that structural elements play a dominating role in the latter stabilization.

**ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО
И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ»**

**А. Г. Ткачев, В. Л. Негров, С. В. Блинов,
Д. А. Турлаков, Н. Р. Меметов**

ГОУ ВПО Тамбовский государственный технический
университет, г. Тамбов, Российская Федерация;
postmaster@kma.tstu.ru

В результате реализации проекта по созданию промышленных технологий и аппаратного оформления синтеза углеродных наноматериалов каталитическим пиролизом углеводородов организовано экспериментально-промышленное производство углеродных наноструктурных материалов, представлены некоторые результаты использования полученных материалов в различных сферах науки и производства.

Широкое применение уникальных по своим свойствам углеродных наноструктурных материалов (УНМ) – нанотрубок и нановолокон – невозможно без создания технологий и оборудования, позволяющих обеспечить производство этих материалов в промышленных масштабах. Анализ современного рынка УНМ позволяет сделать вывод о достаточно резком снижении их стоимости, в первую очередь за счет коммерческих предложений китайских, корейских и некоторых европейских фирм-производителей и продавцов. В связи с этим наблюдается

интенсивный рост объема продаж УНМ: в 2004 году – 74 млн. \$, а в 2005 году уже 144 млн. \$. К сожалению, в России и странах постсоветского пространства еще не сформировалась инфраструктура промышленного производства УНМ и, как следствие, отсутствует рынок этих, безусловно, перспективных материалов.

В Тамбовском государственном техническом университете совместно с ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения», ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н. С. Артемова» и ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) реализуется проект, включающий проведение комплексных НИР и НИОКР по созданию промышленных технологий и аппаратурного оформления синтеза УНМ каталитическим пиролизом углеводородов (CVD).

На начальном этапе выполнения проекта нами проанализировано большое количество информации, посвященной проблемам углеродных нанотехнологий, однако каких-либо сведений о методологии проектирования оборудования, используемого при производстве УНМ в промышленных масштабах, не обнаружено.

Отсутствие возможности использовать аналоговые принципы проектирования привело к необходимости проведения целого комплекса лабораторных исследований работоспособности и эффективности различных конструктивных вариантов осуществления каталитического синтеза УНМ. Для этого изготовлен ряд опытных реакторов газофазного осаждения углерода на катализаторах (Ni, Cr, Fe), разработано устройство для нанесения на подложку ультрадисперсного катализатора, отработаны оптимальные гидродинамические условия подачи углеводородов в рабо-

чую зону реактора. Результаты экспериментов позволили определить наиболее рациональный вариант конструктивного исполнения реактора CVD процесса, отработать технологические параметры пиролиза (время, расход газа, объем катализатора и др.), сформировать технологическую схему производства УНМ.

Параллельно с проектированием основного аппарата технологического процесса производства УНМ – реактора полунепрерывного действия с неподвижным слоем катализатора на подложке из нержавеющей стали (X18P10T) – проводились исследования морфологических и физико-механических характеристик материалов, синтезированных в лабораторных условиях.

Обобщенные результаты диагностики, полученные методами сканирующей и трансмиссионной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии, термогравиметрии представлены в табл. 1 и на рис. 1.

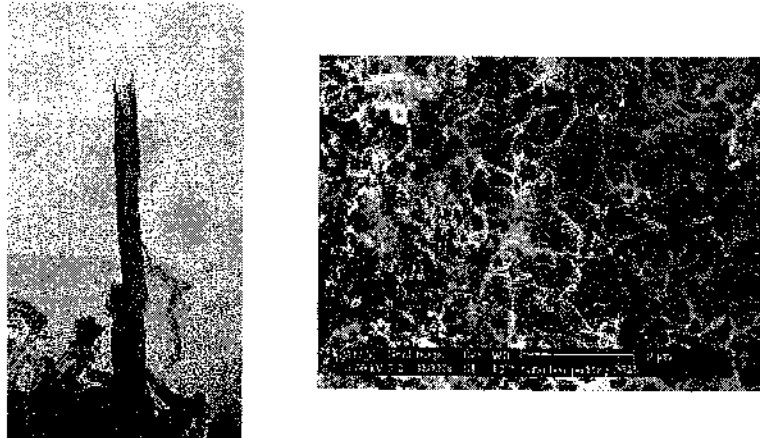


Рис. 1. Микроструктура полученных материалов

Таблица 1

Свойства получаемых продуктов

Характеристика	Значение
Наружный диаметр, нм	10-60
Внутренний диаметр, нм	10-20
Длина, мкм	>2
Общий объем примесей, %	≤1,5
Насыпная плотность, кг/м ³	0,4-0,5
Обратимая сорбционная емкость по водороду, %	4,8±0,6
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	>140
Термостабильность, °С	≤700
Средний объем пор, м ³ /кг	0,22
Средний размер пор, Å	69,61

Наряду с осуществлением проекта производства УНМ проделана значительная работа по определению областей его возможного применения в реальной производственной сфере. Ниже приведены некоторые результаты, полученные к настоящему времени.

Значительный интерес представляют измерения обратимой сорбционной ёмкости по Н₂ волюметрическим методом в условиях, приближенных к экономически оправданным эксплуатационным ($t = 20$ °С, $P_{H_2} = 13,5$ МПа, десорбция при $t < 300$ °С). Данный параметр составил 4,8 %, что в пределах точности измерения ($\pm 0,6\%$) близко к минимальным требованиям (6 %), предъявляемым к коммерческим системам аккумуляирования и хранения Н₂. Следует отметить, что способность УНМ «Таунит» аккумуляировать водород, по-видимому, может быть повышена при подборе соответствующего катализатора (например,

на основе La), увеличении уровня его диспергирования, варьировании компонентов углеродсодержащего сырья и режимов пиролиза.

Исследуется эффективность применения УНМ «Таунит» в качестве наполнителя полимерной матрицы Полиамида-6. С использованием УНМ диаметром 40–80 нм, длиной более 1 мкм, обладающих модулем упругости в 3 раза большим, чем у углеродных волокнистых материалов «Урал» и «Вискум», получены композиты, у которых в 8 раз увеличилась допустимая нагрузка (МПа), в 2 раза уменьшился коэффициент трения и в 1,5 раза увеличилась удельная ударная вязкость (кДж/м²).

В ИВЭПТ «Курчатовский институт» проведены исследования возможности использования УНМ «Таунит» как носителя для электрокатализаторов топливных элементов и электролизёров с твердым полимерным электролитом. Установлено, что вольт-амперные характеристики мембранно-электродных блоков топливных элементов и электролизёров с электрокатализаторами на основе «Таунита» близки к лучшим характеристикам блоков на основе импортного материала "Vulkan".

В Институте химической физики им. Н. Н. Сеченова РАН ведутся разработки по получению композитов на основе термопластов (полиолефинов) с повышенными механическими свойствами, электропроводящими и огнестойкими характеристиками, а в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе получены положительные результаты применения УНМ «Таунит» в качестве углеродных электродов литиевых батарей, газораспределительных слоёв топливных элементов, адсорбентов и фильтров.

В настоящее время на производственной площадке ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н. С. Артемова» завершается монтаж промышленного реактора каталитического пиролиза производительностью 2500–3000 кг/год; проектируется дополнительное оборудование для подготовки углеводородов, изготовления катализатора, очистки полученного УНМ. Прогнозируемая себестоимость УНМ «Таунит», полученного в условиях эксплуатации промышленного реактора, свидетельствует о возможности его реализации по ценам в 2–4 раза ниже сложившихся на рынке УНМ с рентабельностью не ниже 50%.

**INDUSTRIAL PRODUCTION AND APPLICATION
OF NANOSTRUCTURED CARBON
NANOMATERIALS “TAUNIT”**

**A. G. Tkachev, V. L. Negrov, S. V. Blinov,
D. A. Turlakov, N. R. Memetov**

G. R. Derzhavina the state university of Tambov, Tambov, Russia;
postmaster@kma.tstu.ru

As a result of realization of the project on creation of industrial technologies and hardware registration of synthesis of carbon nanomaterials (CNMs) by catalytic pyrolysis of hydrocarbons experimental - industrial production is organized, some results of use of the received materials in various spheres of science and production are submitted.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В. М. Огенко, Л. С. Лысюк, С. В. Волков

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина;
e-mail: secretary@ionc.kar.net

Изложены результаты исследований процесса электрохимического формирования углеродных наноразмерных структур из органических диэлектриков. Охарактеризован новый метод синтеза фрактальных углеродных материалов с частицами, имеющими волокнистое, сфероидное и другое строение.

Разработан метод формирования углеродных наноструктур в приповерхностном слое металла вентильной группы путем воздействия электрического тока на ароматические углеводороды в присутствии электролита при комнатной температуре [1]. Выбор аренов в качестве исходных веществ является резонным, так как они относятся к достаточно хорошим растворителям фуллереноподобных кластеров, что позволяет анализировать промежуточные продукты реакции.

Характерная особенность модификаций углерода, полученных по указанному методу, – их фрактальное строение (рис.1), проявляющееся в различных геометрических формах. Образование подобных структур наблюдается при протекании жидкости через твердые пористые

тела, прохождении пузырьков через вязкие жидкости, создании в диэлектрике разветвленных электрических разрядов.

В электрохимической ячейке инициирование процесса дегидрирования и поликонденсации бензола связано с возникновением на поверхности металлического электрода локальных коротких электрических разрядов. Дальнейшее развитие процесса происходит в сопровождении отдельных разрядов либо в режиме дугового пробоя. Возникающие в диэлектрической среде каналы проводимости обусловлены, по-видимому, формированием различных перколяционных кластеров углерода.



1 мм

Рис. 1. Общий вид полученных фрактальных структур углерода

Методом сканирующей электронной микроскопии (Tesla, ЧССР) показано, что в зависимости от условий экс-

перимента получается несколько видов углеродных структур, которые достаточно часто воспроизводятся, чтобы можно было их идентифицировать как типовые морфологические формы [2]. В РФЭ-спектрах (Kratos AS 800) зафиксирована основная линия электрона C1s с энергией связи 284,09 эВ (80 %) и два пика при разложении уширенной части спектра с 285,45 и 287,2 эВ, что близко по значениям к энергиям связи C-C, C-H.

На рис. 2 видно присутствие в углеродных образованиях множественных разветвленных волокон, состоящих из более тонких субволокон и, кроме того, наблюдались также сферические, тороидные, конусоподобные и другие элементы.

Подобные процессы получения электропроводящих полимеров из бензола и его соединений изучены ранее [3, 4]. Необходимым условием в этих процессах является применение платинового электрода, полярного растворителя, кислот Льюиса, термостатирование при -75°C . Образуется полимеризат линейной структуры $\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{H}$, где n имеет значения от 3 до 16.

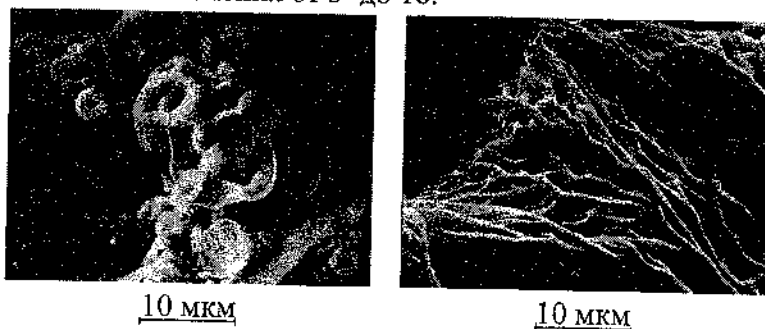


Рис. 2. Микрофотографии некоторых углеродных структур, полученных на поверхности оксида алюминия в различных электрохимических режимах

В отличие от указанного разработанный нами метод направлен на создание разветвляющихся полифениленовых цепей, развитие которых происходит в соответствии с силовыми линиями поля. При этом в локальных объемах реакционной среды создаются условия для формирования полициклических углеродных кластеров различного геометрического строения. Предположительно процесс протекает по известной схеме развития пробоя. На первой стадии искрового разряда в диэлектрической жидкости возникает узкий канал проводимости, заполненный нагретым веществом. На его границах формируется нерастворимая в бензоле коаксиально ориентированная углеродная пленка. Таким методом получают полые и заполненные углеродные волокна, а в идеальном случае – монослойные нанотрубки. Второй стадией разряда является возникновение вблизи канала проводимости газового пузырька из паров жидкости, расширяющегося вследствие внутреннего давления. Граница канала движется в радиальном направлении, образуя фронт уплотнения, в котором давление скачкообразно изменяется от исходного (в объеме бензола) до высокого значения вблизи наружной границы пузырька. Если при этом удастся обеспечить достаточно интенсивный отвод водорода, то в процессе поликонденсации формируются сферические углеродные структуры. Третья стадия разряда сопровождается прекращением тока, отрывом ударной волны от газового пузырька и продолжением его расширения по инерции. Ударная волна гасится окружающей жидкостью, давление внутри пузырька падает. Углеродные образования в таких условиях приобретают вид тора, усеченной сферы и т. п.

В реальных системах формирование термодинамически устойчивых, обладающих минимальной поверхностной энергией углеродных структур неизбежно сопровождается отделением элементов, оказавшихся избыточными по каким-либо параметрам: вследствие обрыва цепи, энергетического либо стерического несоответствия и др. Кроме того, в реакционный объем поступают полупродукты, обладающие хорошей растворимостью в бензоле. При этом полярные соединения концентрируются на поверхности электрода либо переходят в электролит, а неполярные компонуются в неполярном растворителе.

Методом полевой масс-спектрометрии проанализирован состав растворившихся в бензоле продуктов реакции. На рис. 3 приведена гистограмма, отображающая масс-спектры полевой десорбции бензольного раствора при температуре образца 20, 50 и 90 °С. Отмечено 13 основных пиков, соотношение которых менялось с повышением температуры.

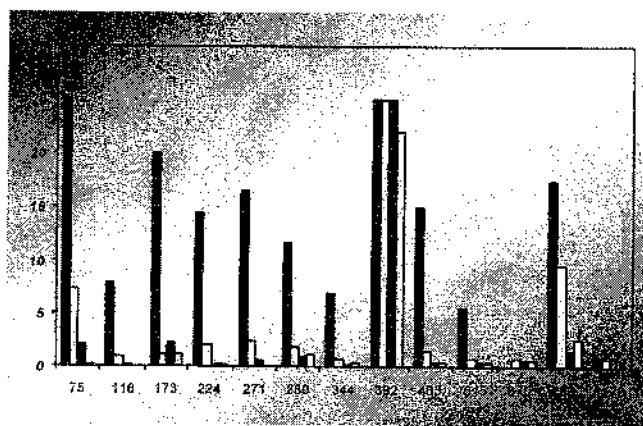


Рис. 3. Состав бензольного раствора углеродных соединений по данным масс-спектрометрии. На оси абсцисс – массовые числа пиков (m/z), на оси ординат – интенсивности пиков в масс-спектрах

Исходя из величин интенсивности пиков, можно выделить основные молекулярные ионы. Так, преобладающим фрагментом является вещество с молекулярной массой 392 а.е.м. На основании величин m/z предположим наличие индена, дифенилнафталина, катион-радикалов трифенилена, бензфлуорантена, тетра(*перинафтилен*)антрацена и других углеводородов с 5- и 6-членными кольцами в молекуле. Предложенная нами модель молекулы с брутто-формулой $C_{32}H_8$ представляет собой структуру, в которой шестичленные кольца образуют трехмерную квазицилиндрическую трубку [4]. Такие соединения можно трактовать как структуры нового типа – переходные между полициклическими ароматическими углеводородами и фуллеренами, нанотрубками.

Литература

1. Огенко В. М., Лысюк Л. С., Волков С. В., Шпак А. П. Новые углеродные наноструктуры, полученные электрохимическим методом // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології, Киев, 2004. Т. 1. Вып. 1. С.157–164; Т. 2. Вып. 2. С. 553–562.
2. Yamamoto K., Kimihisa A. et al. Preparation of Poly(*p*-phenylene) by Electrooxidative Polymerization in Acide Media // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. Vol. 61, No. 5. Pp. 1731–1734.
3. Soubiran P., Aeiych S. et al. Electrosynthesis & spectroscopic characterization of poly-*para*-phenylene films prepared by oxidation of benzene in liquid sulfur dioxide // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol. 251, No. 1. Pp. 89–102.

4. Огенко В. М., Дубровина Л. В., Лысюк Л. С., Касумов М. Синтез наноструктур методами физико-неорганической химии // УХЖ. 2005. Т. 71, № 11–12. С. 16–20.

FORMATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN ELECTRIC FIELD

V. M. Ogenko, L. S. Lysyuk, S. V. Volkov

V.I. Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry,
Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine;
lutsenko@ionc.kar.net.

The paper presents results of investigations of processes of electrochemical conversion of organic dielectrics into nanosized carbon structure. A new low-temperature method for the synthesis of fractal carbon materials with micro- and nanoparticles having a fibrous, spheroidal, dendritic, and other structure has been briefly characterized.

АЛЛОТРОПИЯ УГЛЕРОДА

Л. И. Гречихин

Минский государственный высший авиационный колледж,
Минск, Беларусь; Gretchihin@yandex.ru

Рассмотрены механизмы формирования энергетических потенциалов с учетом ковалентной и ионной связи, точечного заряда-диполь и диполь-дипольного взаимодействий применительно к молекулам C_2 и C_3 , фенольного графита, фуллеренов, нанотрубок и алмаза. Показано, что фенольный графит образуется преимущественно вследствие взаимодействия молекул $C_2 - C_2$, фуллерены – как результат взаимодействия молекул C_3 с атомами углерода, нанотрубки – в случае взаимодействия $C_3 - C_2$ и алмаз – в итоге взаимодействия $C_3 - C_3$.

Сфера применения графита весьма многообразна – это организация сухого трения [1]; использование фенольного графита в качестве теплозащитного покрытия в спускаемых аппаратах искусственных спутников Земли [2]; металл-фуллеренов – в качестве сорбционных датчиков, покрытий с низким коэффициентом трения, тензорезистивных датчиков, в медицине, измерительной технике и других областях [3]; нанотрубок – в энергетике для улучшения характеристик источников энергии [4] и, наконец, алмазов – в машиностроении как абразивный и режущий инструмент [1]. Экспериментально хорошо изучены разнообразные структуры аллотропического изменения углерода и физи-

ко-химические свойства таких структур. Попытки сформировать адекватные модели путем применения одночастичной квантовой теории твердого тела и молекулярной динамики не имели успеха. Одночастичная квантовая теория твердого тела не верна в своей постановке задачи, а вторая теория – чисто эмпирическая, так как в ее основе используется эмпирический потенциал Леннарда – Джонса [5].

Аллотропические изменения обычно трактуются как фазовый переход второго рода. Данный подход позволил обосновать условия, в которых происходит такой переход в металлах [6]. Применительно к углероду каждая структура изначально формируется в определенных условиях. В этой связи рассмотрим процесс возникновения различных структур углерода путем анализа строения атома углерода, молекул углерода C_2 и C_3 , а также включение различных взаимодействий вида $C - C$, $C_2 - C$, $C_2 - C_2$, $C_3 - C$, $C_3 - C_2$, $C_3 - C_3$.

Атом углерода содержит 6 электронов, которые образуют оболочки вида $1s^2, 2s^2$ и $2p^2$. Волновые функции, описывающие состояния электронов в сложных атомных системах, предложены Слэтером в 1940 г. [7]. С учетом этих волновых функций средние удаления электронов, находящихся в различных оболочках, составили $r_{2s} = 1,226 \text{ \AA}$ и $r_{2p} = 1,538 \text{ \AA}$, что приводит к гибридизации результирующего состояния [8]. Гибридизация волновых функций обуславливает взаимное смещение их относительно ядра атома. В результате внутри атома возникает встроенный дипольный электрический момент 2,2 D [9], существенно влияющий на энергетику образования различных возможных аллотропических состояний углеродных веществ.

Ковалентная связь и доля ионной связи рассчитывались по формулам, полученным автором [5] в рамках двухчастичной квантовой механики твердого тела.

Каждый валентный электрон взаимодействует со встроенным электрическим диполем противоположного атома. Диполь-дипольное взаимодействие оценивалось с учетом структуры конденсированной фазы. Обменное взаимодействие будет максимальным, когда деформированные орбиты валентных электронов вследствие явления гибридизации расположатся вдоль линии связи взаимно противоположно. Результирующая энергия связи в молекуле C_2 составляет 6,374 эВ, что соответствует энергии диссоциации. Экспериментальное значение энергии диссоциации равно $(6,2 \pm 10\%)$ эВ [10]. В пределах ошибок измерений расчетное значение энергии диссоциации молекулы C_2 совпадает с экспериментальным значением.

Взаимодействие атома углерода с молекулой C_2 приводит к обобщению всех трех атомов в единую молекулу C_3 . При этом молекула C_2 деформируется и расстояние между атомами в данной молекуле возрастает до 1,540 Å. Значение затраченной на процесс работы равно 1,787 эВ и считается положительной величиной. Учет всех возможных типов взаимодействий в системе $C_2 - C$ позволил установить, что общая энергия разрыва связи $C_2 - C$ составляет 6,383 эВ, энергия ионизации молекулы $C_3 - 11,5$ эВ, а средний ее радиус – 1,584 Å.

Взаимодействие $C_2 - C_2$ в заданной плоскости приводит к их растяжению. Расстояние между атомами внутри молекулы возрастает до 1,415 Å [8], затраченная работа равна 2,017 эВ. Результирующая энергия связи молекул C_2 в плоском слое 1,855 эВ. Энергия связи при этом опреде-

ляется диполь-дипольным взаимодействием. Расстояние между слоями 3,35 Å. Если подслоя размещается со сдвигом так, что молекулы C₂ находятся по центру шестиугольника, то результирующая энергия связи будет положительной и составит 0,182 эВ. При смещении подслоя вправо или влево от центра шестиугольника энергия связи уже составит 0,290 эВ. Незначительные сдвиговые деформации вызывают расслоение. Таким свойством обладает графит [8].

При взаимодействии атомов углерода с молекулой C₃ происходит постепенное наращивание вокруг молекулы C₃ атомов углерода с образованием замкнутой конфигурации из 5, 8, 34 и т.д. устойчивых конфигураций. Когда в молекуле C₃ сверху и снизу располагается атом углерода, то возникает устойчивая конфигурация из 5 атомов. Энергия связи атома углерода с молекулой C₃ составит 4,831 эВ. Расстояние между взаимодействующими центрами C₃ и C равно 2,354 Å, а расстояние между частицами составит 1,54 Å. Между атомами углерода диполь-дипольное взаимодействие составляет 0,178 эВ и ослабляет результирующую энергию связи, которая в совокупности обусловлена электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиями.

Когда формируется конфигурация из 8 атомов, то минимальная энергия связи следующих атомов углерода составляет 4,664 эВ. Энергии связи атомов углерода непосредственно с молекулой C₃ существенно не отличаются друг от друга. Атомы углерода, взаимодействуя с молекулой C₃, образуют кластер. Последующие атомы углерода взаимодействуют с кластером. Каждый атом углерода взаимодействует одновременно с тремя атомами углерода,

расстояние между которыми 1,54 Å. Результирующая энергия связи для каждого атома углерода последующего слоя ~ 4,15 эВ.

Энергия связи атомов углерода независимо от того, в каком слое они находятся, составляет более 4 эВ на атом. Каждый полностью заполненный слой представляет собой макромолекулу с обобщением валентных электронов. Образующиеся таким образом частицы получили название «фуллерены».

Наличие в центре конденсации молекул C_2 молекулы C_3 приводит к возникновению отростков из молекул C_2 , которые взаимно отталкиваются друг от друга. Дальнейший их рост обуславливает замкнутую структуру. Внутри такой структуры образуется пустота, размер которой составляет десятки нанометров. Нарастивание слоев приводит к формированию нанотрубок.

Взаимодействие $C_3 - C_3$ формирует гранецентрированную кубическую структуру с расстоянием между атомами 1,54 Å, как это реализуется в молекуле C_3 . Молекулы C_3 располагаются снизу и сверху и каждая из них образует свою кубическую структуру, которая сдвинута относительно исходной кубической структуры на половину ее грани. Возникает алмазная структура. Общая энергия связи составляет 10,026 эВ, а диполь-дипольное взаимодействие – 74 % от общей энергии связи. Поэтому алмазная структура углерода обладает хрупким разрушением, что и подтверждается экспериментом.

Таким образом, взаимодействие молекул $C_2 - C_2$ в слое и между слоями предопределяет структуру графита. Взаимодействие $C_3 - C$ определяет структуру фуллеренов,

взаимодействие $C_3 - C_2$ – структуру нанотрубок и, наконец, взаимодействие $C_3 - C_3$ – структуру алмаза.

Литература

1. Витязь П. А. Наноструктурные материалы и перспективы их применения // Наноструктурные материалы – 2004: Беларусь – Россия: Материалы III Междунар. семинара (Минск, 12 – 15 октября 2004). Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2004. С. 7 – 9.
2. Huber P. V., Evans J. S., Schexnayder Jr. C. J. Comparison of Theoretical and Flight-Measured Ionization in a Blunt Body Re-Entry Flowfield // AIAA J. 1971. Vol. 9, No. 6. Pp. 1154–1182.
3. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые материалы и структуры // XI Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 8 – 10 сентября 2005). М.: ОАО «Техномаш», 2005. С. 122 – 130.
4. Дворкин В. В., Дзбановский Н. Н., Кривченко В. А. и др. Исследование углеродных нанотрубок, полученных методом гидролиза // XI Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 8 – 10 сентября 2005). М.: ОАО «Техномаш», 2005. С. 144 – 148.
5. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Минск: УП «Технопринт», 2004. 399 с.
6. Гречихин Л. И. Энергия связи и фазовые переходы в металлах // Сб. тр. IX Междунар. науч.-техн. конф. «Машиностроение и техносфера XXI века» (Севастополь – Донецк, 9 – 15 сентября 2002). Донецк: ДонНТУ. 2002. Т. 1. С. 138 – 146.

7. Slater J. C. Wave Functions in a Periodic Potential // Phys. Rev. 1937. Vol. 51, No. 10. Pp. 846–851.
8. Глинка Н. Л. Общая химия: Уч. пособие для вузов / Под ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1983. 704 с.
9. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
10. Радциг Ф. Ф., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

CARBON ALLOTROPY

L. I. Gretchikhin

Minsk State High Aviation College, Minsk, Belarus;
Gretchihin@yandex.ru

Power budget formation mechanisms taking into account covalent and ion bond, point dipole-charge and dipole-dipole interaction as applied to C_2 and C_3 , phenol graphite, fullerenes, nanotubes and diamond molecules are considered. It is shown that phenol graphite is generated mainly in consequence of $C_2 - C_2$ molecules interaction, fullerenes - in consequence of interaction between C_3 molecules and carbon atoms, nanotubes - in consequence of $C_3 - C_2$ interaction and diamond - in consequence of $C_3 - C_3$ interaction.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
МЕТАЛЛОСодержаЩИХ Производных
Фуллерена**

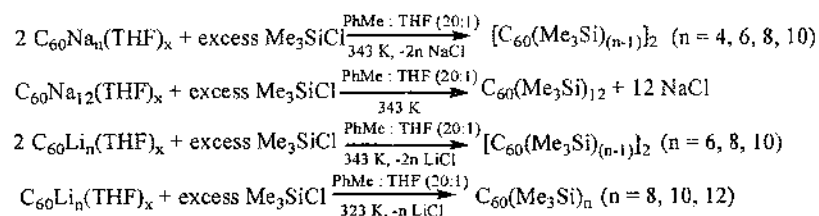
**С. Н. Титова, Е. А. Горина*, Л. В. Калакутская,
Г. А. Домрачев, А. М. Объедков, М. А. Лопатин,
С. Ю. Кетков, О. В. Кузнецова**

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
РАН Нижний Новгород, Россия; e-mail*:
alesch2003@mail.ru

Впервые на примере реакций $C_{60}Me_n(THF)_x$, где $Me = Li, Na$, $n = 4, 6, 8, 10, 12$, с избытком триметилхлорсилана (Me_3SiCl) в растворе толуола и THF (20:1) систематически изучен процесс образования растворимых димерных, $[C_{60}(Me_3Si)_{(n-1)}]_2$ ($n = 4, 6, 8, 10$), и мономерных, $C_{60}(Me_3Si)_n$ ($n = 8, 10, 12$), производных фуллерена. Показано влияние C_{60} на реакционную способность связи Si – C_{60} в реакциях гидролиза, ацидолиза, термораспада.

Ранее нами сообщалось о разработанном стехиометрическом синтезе представляющих большой теоретический и практический интерес соединений фуллерена с щелочными металлами: $C_{60}Me_n(THF)_x$, где $Me = Li, Na$; $n = 1-4, 6, 8, 10, 12$.

В процессе исследований реакционной способности этих соединений изучено взаимодействие их с триметилхлорсиланом Me_3SiCl :



Показано, что при взаимодействии $\text{C}_{60}\text{Na}_n(\text{THF})_x$ ($n = 4, 6, 8, 10$) с Me_3SiCl образуются димерные соединения фуллерена $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{(n-1)}]_2$ ($n = 4, 6, 8, 10$), а для $n = 12$ — мономерный $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$. Данные соединения получены впервые и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрии, а соединение $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_7]_2$ исследовано методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии [1].

В реакциях $\text{C}_{60}\text{Li}_n(\text{THF})_x$ ($n = 6, 8, 10$) с избытком Me_3SiCl , проведенных при 343 К, синтезированы димерные $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_5]_2$ (I), $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_7]_2$ (II), $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_9]_2$ (III) соединения фуллерена, а при взаимодействии $\text{C}_{60}\text{Li}_n(\text{THF})_x$ ($n = 8, 10, 12$) с избытком Me_3SiCl при 323 К выделены мономерные $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_8$ (IV), $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{10}$ (V), $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$ (VI) соединения фуллерена. Интересно отметить, что реакция $\text{C}_{60}\text{Li}_6(\text{THF})_x$ с Me_3SiCl даже при 303 К не привела к образованию соответствующего мономерного соединения $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_6$, а был идентифицирован $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_5]_2$. Синтез и выделение соединений I–VI проводили по методике, описанной в [1]. Они были идентифицированы ИК-спектроскопией (рис. 1).

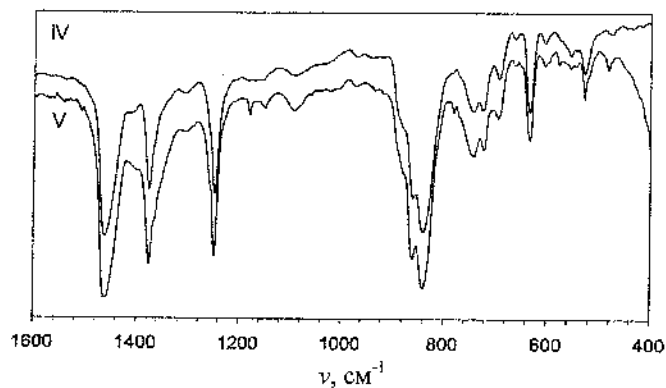


Рис. 1. ИК-спектры (суспензия в вазелиновом масле): IV – $(\text{Me}_3\text{Si})_8\text{C}_{60}$ (из Li_8C_{60}); V – $(\text{Me}_3\text{Si})_{10}\text{C}_{60}$ (из $\text{Li}_{10}\text{C}_{60}$)

ИК-спектры соединений I–III, VI представлены в работе [1] и с учетом данных рис. 1 характеризуются: $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_5]_2$ (I), ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 475, 528, 553, 564, 578, 604, 634, 701, 745, 782, 840, 858, 887, 1181, 1250. $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_7]_2$ (II), ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 476, 527, 555, 600, 632, 697, 747, 782, 840, 888, 1182, 1250. $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_9]_2$ (III), ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 476, 527, 555, 593, 600, 632, 697, 747, 782, 840, 888, 1181, 1250. $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_8$ (IV), ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 482, 528, 554, 563, 576, 604, 633, 694, 742, 840, 858, 885, 1180, 1250. $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{10}$ (V), ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 482, 527, 556, 577, 604, 634, 696, 744, 840, 860, 1181, 1250. $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$ (VI), ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 632, 694, 745, 840, 890, 1250.

Наличие димерной связи доказано на основании литературных данных, полученных масс-спектров, а также на основании присутствия в ИК-спектрах исследуемых соединений полосы поглощения 782 cm^{-1} , характерной только для димерных соединений, образованных по механизму [2+2] циклоприсоединения.

Возможность создания мономерных комплексов фуллерена из литиевых производных свидетельствует о том, что на анион-радикале $C_{60}^{\cdot-}(Me_3Si)_{(n-1)}$ имеется меньшая электронная плотность по сравнению с натриевым аналогом. Это позволяет высказать предположение о существенной доле ковалентной составляющей в связи лития с фуллереном.

Все соединения фуллерена с триметилсилильными группами являются чувствительными к кислороду и влаге воздуха.

Реакционная способность названных выше соединений была изучена на примере реакций с H_2O , HCl и термораспада. Известно, что на реакционную способность $Si-C$ связи в кремнийорганических соединениях ($SiOC$) решающее влияние оказывают тип и величина органической группы, связанной с кремнием. Связь $Si-C$ в алкильных, арильных или смешанных производных при комнатной температуре устойчива по отношению не только к H_2O , но и к кислотам и щелочам.

Гидролиз в атмосфере аргона в среде $H_2O:THF$ (1:1) для $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ протекает легко с отщеплением Me_3Si -групп, что свидетельствует о достаточно сильной реакционной способности связи $Si-C_{60}$ (рис.2). Реакция $C_{60}(Me_3Si)_{12}$ с газообразным HCl в растворе толуола также прошла в достаточно мягких условиях (при комнатной температуре) с образованием C_{60} и Me_3SiCl .

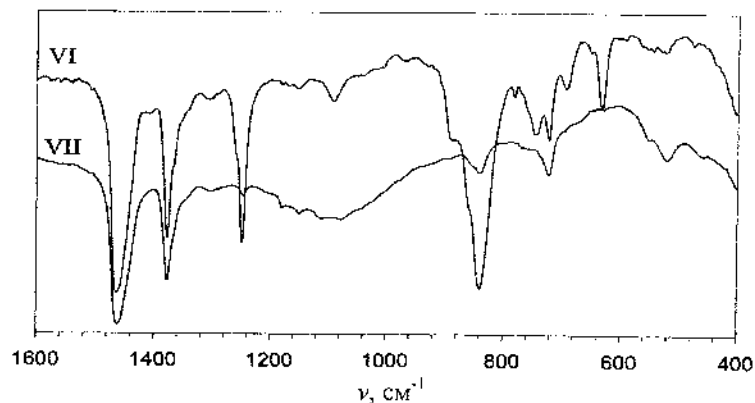


Рис. 2. ИК-спектры (суспензия в вазелиновом масле): VI – $(\text{Me}_3\text{Si})_{12}\text{C}_{60}$; VII – продукт гидролиза $(\text{Me}_3\text{Si})_{12}\text{C}_{60}$

Известно, что алкильные и арильные SiOC обладают исключительно высокой термической стабильностью. При термораспаде $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_7]_2$, проведенном при 300 °C в течение 8 ч, произошло полное расщепление связей Si-C₆₀ с образованием C₆₀ и продуктов дальнейшего превращения Me₃Si-групп.

При экспозиции на воздухе реакционной смеси, содержащей C₆₀(Me₃Si)₁₂ в момент выделения, проявилось влияние кислорода. Поскольку на ИК-спектрах выделенного продукта реакции отсутствуют линии 527 и 576 см⁻¹, а при окислении линия 782 см⁻¹ усиливается (рис. 3), то можно предположить, что молекула с 12 Me₃Si-группами способна образовать димер. Это обусловлено тем, что молекула C₆₀(Me₃Si)₁₂ сильно сольватирована толуолом и связь C₆₀-SiMe₃ для кислорода оказалась недоступной.

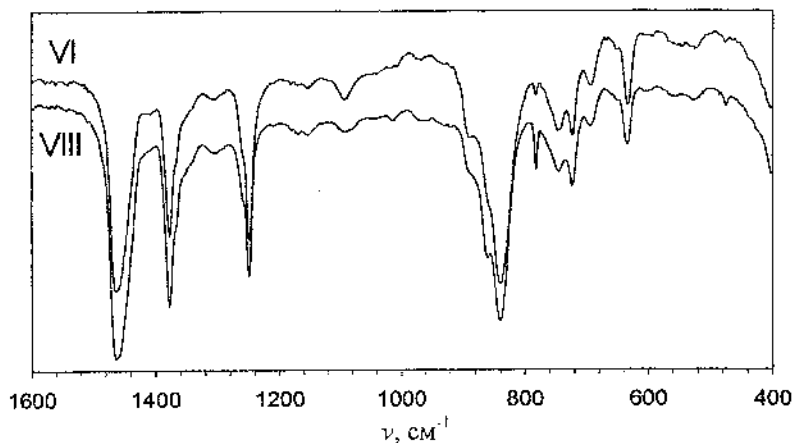


Рис. 3. ИК- спектры (суспензия в вазелиновом масле): VI – $(\text{Me}_3\text{Si})_{12}\text{C}_{60}$; VIII – $(\text{Me}_3\text{Si})_{12}\text{C}_{60}\text{O}$ – продукт окисления

Электроноакцепторный характер фуллерена в соединении $\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}$ проявился при взаимодействии его с кобальтоценом (1:2). Выделен дианионный комплекс $[\text{C}_{60}(\text{Me}_3\text{Si})_{12}]^{2-} \times 2[\text{Cr}_2\text{Co}]^+$, охарактеризованный УФ-, ИК-спектроскопией и методом ЭПР.

Таким образом, в данной публикации показана возможность управления синтезом Me_3Si -производных фуллерена, т. е. получения мономерных или димерных соединений фуллерена. Выявлено влияние фуллерена на реакционную способность связи $\text{Si}-\text{C}_{60}$ в реакциях гидролиза, ацидолиза, термораспада.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ НШ-8017.2006.3, программ Президиума РАН и контракта № 02.442.11.7286.

Литература

1. Титов С. Н. и др. Взаимодействие натриевых производных фуллерена с триметилхлорсиланом // ФТТ. 2006. Т. 48, вып. 5. С. 748 – 754.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME METAL-CONTAINING FULLERENE DERIVATIVES

S. N. Titova, E. A. Gorina*, L. V. Kalakutskaya,
G. A. Domrachev, A. M. Ob'edkov, M. A. Lopatin,
S. Yu. Ketkov, O. V. Kuznetsova

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: alesch2003@mail.ru

A formation of soluble dimeric, $[C_{60}(Me_3Si)_{(n-1)}]_2$ ($n=4,6,8,10$), and monomeric, $C_{60}(Me_3Si)_n$ ($n=8,10,12$), fullerene compounds in the reaction of $C_{60}M_n(THF)_x$ ($M = Li, Na; n=1-4,6,8,10,12$) with excess trimethylchlorosilane has been systematically studied for the first time. An influence of the C_{60} fragment on the reactivity of the Si-C(C_{60}) bond in reactions of hydrolysis, acidolysis, and thermal decomposition has been revealed.

**УДАРНОЕ СЖАТИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ПРИ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

**В. В. Милявский¹, А. В. Уткин², К. В. Хищенко¹,
В. В. Якушев², А. З. Жук¹, В. Е. Фортов^{1,2}**

¹ИТЭС ОИВТ РАН, Москва, Россия; vlvn@ihed.ras.ru

²ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Экспериментально исследована ударная сжимаемость фуллерена C₆₀ и скорость звука в ударно-сжатом C₆₀ в области давлений до 50 ГПа. Результаты ударно-волновых измерений использованы при полуэмпирическом описании термодинамических свойств фуллерена C₆₀ и продуктов его превращений в широком диапазоне давлений и температур.

Экспериментально исследована ударная сжимаемость фуллерена C₆₀, а также проведено измерение скорости звука за фронтом ударных волн в этом веществе при давлениях до 50 ГПа. Образцы (цилиндрические таблетки диаметром 25 мм и толщиной 1.5–4 мм) изготовлены путем прессования поликристаллического фуллерена с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой в гидростатической камере высокого давления и имели начальную плотность $\rho_{00} = (1.64 \pm 0.01) \text{ г/см}^3$. Методика проведения эксперимента подробно изложена в работе [1]. Результаты измерений ударной сжимаемости фуллерена C₆₀ представлены на рис. 1. Полученные ударно-волновые данные ис-

пользованы для описания термодинамических свойств фуллерена в рамках полуэмпирической модели уравнения состояния.

Согласно этой модели, в качестве термодинамического потенциала вещества выбрана свободная энергия F , которая представляется в виде суммы двух слагаемых, определяющих упругую часть взаимодействия при $T=0$ К (F_c) и тепловой вклад атомов (F_a): $F(V,T)=F_c(V)+F_a(V,T)$.

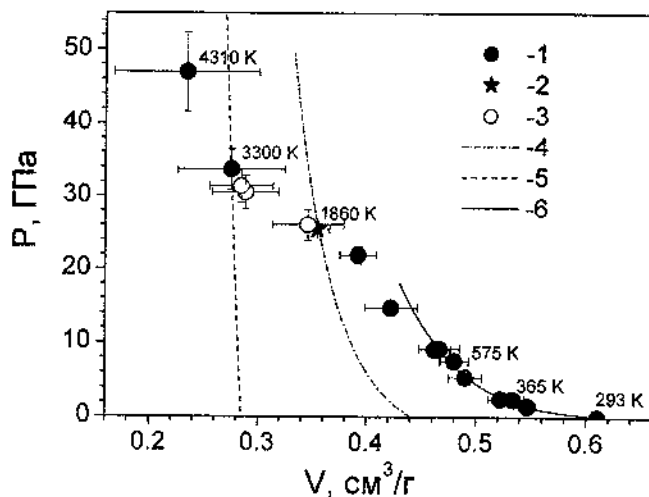


Рис. 1. Результаты экспериментов по определению ударной сжимаемости фуллерена C_{60} (1–3); 2, 3 – параметры "первой" и "второй" ударных волн в области существования "двухволновой" конфигурации. Линии – ударные адиабаты фуллерена C_{60} (4), графита (5) и алмаза (6) ($\rho_{00} = 1.64 \text{ г/см}^3$, расчет по уравнениям состояния; 4 – настоящая работа, 5 и 6 – [2]). Около некоторых экспериментальных точек приведены соответствующие им расчетные значения температуры

Энергия на части кривой, соответствующей зоне пониженных температур, задается полиномом [3]

$$F_c(V) = V_{0c} \left[a_m \left(\sigma_c^m / m - \sigma_c^l / l \right) + a_n \left(\sigma_c^n / n - \sigma_c^l / l \right) \right] + E_{sub},$$

обеспечивающим условие $P_c(V_{0c}) = -dF_c/dV = 0$, а также выбранное значение энергии сублимации $F_c = E_{sub}$ при $V \rightarrow \infty$. Для определения коэффициентов a_m , a_n и m требуется выполнение условий для свободной энергии, модуля объемного сжатия и его первой производной при $\sigma_c = 1$: $F_c(V_{0c}) = 0$, $B_c(V_{0c}) = -V dP_c/dV = B_{0c}$, $B'_c(V_{0c}) = dB_c/dP = B'_{0c}$. Параметры V_{0c} , B_{0c} и B'_{0c} подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись табличная величина удельного объема V_0 и значения изэнтропического модуля сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = B_{S0}$ и его производной по давлению $B'_S = B'_{S0}$, определенные по данным статических и динамических измерений. Вклад тепловых возбуждений кристаллической решетки в свободную энергию задается следующим образом:

$$F_a(V, T) = F_a^{acst}(V, T) + \sum_{\alpha=1}^{3(\nu-1)} F_{a\alpha}^{opt}(V, T),$$

$$F_a^{acst}(V, T) = \frac{RT}{\nu} \left[3 \ln \left(1 - e^{-\theta^{acst}/T} \right) - D \left(\theta^{acst}/T \right) \right],$$

$$F_{a\alpha}^{opt}(V, T) = \frac{RT}{\nu} \ln \left(1 - e^{-\theta_{\alpha}^{opt}/T} \right),$$

где R – газовая постоянная, ν – число атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки, D – дебаевская функция, θ^{acst} и θ_{α}^{opt} – характеристические температуры акустических и оптических ветвей фононного спектра, причем $\theta^{acst}(V)/\theta_0^{acst} = \theta_{\alpha}^{opt}(V)/\theta_{0\alpha}^{opt}$, а значения коэффициентов θ_0^{acst} и $\theta_{0\alpha}^{opt}$ выбираются по экспериментальной зависимости удельной теплоемкости фуллерена при нор-

мальном давлении от температуры [4]. Результаты расчетов по построенному уравнению состояния приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 и 2, ударная адиабата фуллера C_{60} и зависимость скорости звука в ударно-сжатом фуллерене от давления имеют ряд особенностей, связанных с серией полиморфных фазовых превращений. При амплитуде ударной волны ~ 9 ГПа наблюдается фазовое превращение, сопровождающееся резким увеличением скорости звука в ударно-сжатом веществе. Конечным продуктом данного превращения является аллотропная модификация углерода с достаточно высоким модулем объемного сжатия – вероятно, двумерно-полимеризованная ромбоэдрическая фаза фуллера C_{60} (плотность 1.9 г/см³, продольная скорость звука при нормальных условиях $6.8 - 7.4$ км/с [5]).

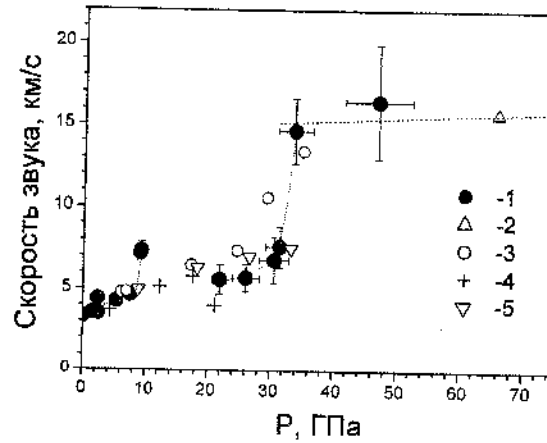


Рис. 2. Экспериментальная зависимость эйлеровой скорости звука в ударно-сжатом материале в зависимости от давления: 1 – фуллерен C_{60} ; 2 – 5 – графит

В области давлений 9–22 ГПа происходит разрушение полимеризованной фазы фуллерена C_{60} с образованием графитоподобного углерода. В области давлений 25–33 ГПа наблюдается фазовое превращение, завершающееся формированием плотной аллотропной модификации углерода (кубического алмаза). При давлении за фронтом ударной волны свыше 33 ГПа ход ударной адиабаты фуллерена C_{60} определяется термодинамическими свойствами алмазоподобной фазы высокого давления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 04-02-16471 и 06-02-17464).

Литература

1. Milyavskiy V. V., Utkin A. V., Zhuk A. Z. et al. Shock compressibility and shock-induced phase transitions of C_{60} fullerite // *Diamond and Related Materials*. 2005. Vol. 14, Iss. 11–12. Pp. 1920 – 1923.
2. Khishchenko K. V., Fortov V. E., Lomonosov I. V. Multi-phase equation of state for carbon over wide range of temperatures and pressures // *Int. J. of Thermophysics*. 2005. Vol. 26. No. 2. Pp. 479–491.
3. Бушман А. В., Канель Г. И., Ни А. Л., Фортвов В. Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1988.
4. Lebedev B. V., Tsvetkova L. Ya, Zhogova K. B. Thermodynamics of allotropic modifications of carbon: synthetic diamond, graphite, fullerene C_{60} and carbyne // *Thermochemica Acta*. 1997. Vol. 299. Pp. 127–131.
5. Levin V. M., Blank V. D., Prokhorov V. M. et al. Elastic modules of solid C_{60} : mesurement and relationship with

**SHOCK COMPRESSION AND THERMODYNAMIC
PROPERTIES OF C₆₀ FULLERITE UNDER HIGH
PRESSURES AND TEMPERATURES**

**V. V. Milyavskiy¹, A. V. Utkin², K. V. Khishchenko¹,
V. V. Yakushev², A. Z. Zhuk¹, V. E. Fortov^{1,2}**

¹Institute of Thermal Physics of Extreme States, Joint Institute
of High Temperatures, Moscow, Russia; vlvm@ihed.ras.ru.

²Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka,
Russia.

Hugoniot of C₆₀ fullerite and sound velocity in shock-compressed fullerite were experimentally studied at the pressure range up to ~ 50 GPa. The results of the shock-wave measurements were used for the semi-empirical description of thermodynamic properties of C₆₀ and products of its transmutations in a wide range of pressures and temperatures.

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{70}
С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ПЛОТНОУПАКОВАННОЙ
СТРУКТУРОЙ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ
НАГРУЖЕНИИ В ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ 8–19 ГПА**

**С. Н. Соколов, В. В. Милявский, Т. И. Бородина,
Д. М. Жерноклетов, В. А. Моздыков, А. З. Жук**

ИТЭС ОИВТ РАН, Москва, Россия, real_serg@mail.ru

Выполнено ударно-волновое нагружение фуллера C_{70} с гексагональной плотноупакованной структурой в диапазоне давлений до 19 ГПа. Установлено, что кристаллическая модификация C_{70} с такой структурой стабильна вплоть до давления 8 ГПа. В области давлений 9–19 ГПа фиксируется фазовое превращение ГПУ→ГЦК, глубина которого увеличивается по мере увеличения интенсивности нагружения.

Ранее нами выполнена серия экспериментов по исследованию фазовых превращений фуллера C_{70} при ударно-волновом нагружении в диапазоне давлений до 52 ГПа [1]. В качестве исходного материала использовался порошкообразный фуллерен C_{70} полифазного состава (смесь гексагональной плотноупакованной (ГПУ) и ромбоэдрической (Р) кристаллических модификаций C_{70}). В данной работе приводятся результаты экспериментов по ударно-волновому нагружению фуллера C_{70} монофазного (ГПУ) состава в диапазоне давлений 8–19 ГПа.

Исходный поликристаллический фуллерен C_{70}

(~ 99,5 %) был изготовлен в Институте металлоорганической химии РАН (Н. Новгород). Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что материал содержит только ГПУ-модификацию фуллерена C_{70} с параметрами решетки $a = 1,068$ и $c = 1,737$ нм (рис. 1).

Для проведения экспериментов порошок фуллерена C_{70} запрессовывался между двумя медными пробками в стальные ампулы сохранения плоской геометрии. Давление запрессовки составляло ~ 3,4 кбар, плотность образцов – $(1,64 \pm 0,01)$ г/см³. Образцы имели толщину ~ 0,34 мм и диаметр 15 мм. Экспериментальные сборки, состоящие из ампулы сохранения, стального охранного кольца и массивного стального основания [1], нагружались плоским ударом алюминиевых пластин, разгоняемых при помощи взрывных метательных устройств. Максимальные ударные давления достигались в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое ударно-волновое сжатие) и составляли 8, 9, 14 и 19 ГПа. Структура образцов, сохраненных после ударно-волнового нагружения, исследовалась методами рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3М. Результаты микроструктурных исследований представлены в табл. 1 и на рис. 1.

В материале, сохраненном после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} до давления 8 ГПа, доминирующей кристаллической фазой являлся фуллерен C_{70} с ГПУ-структурой, имеющий параметры кристаллической решетки $a = 1,065$ нм, $c = 1,734$ нм, $c/a = 1,63$. Согласно литературным данным, такая величина c/a характерна для “идеальной” гексагональной структуры C_{70} . Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассматриваемой фазы составляет 25–30 нм.

Таблица 1

Фазовый состав исходных образцов и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} (об. %)

Ударное давление	Работа [1]			Данная работа		
	ГПУ	ГЦК	Р	ГПУ	ГЦК	ГПУ ₂
Исходное	47	0	53	100	0	0
8 ГПа	-	-	-	88	0	12
9 ГПа	27	73	0	40	60	0
14 ГПа	16	84	0	15	85	0
19 ГПа	12	88	0	11	89	0
23,5 ГПа	5	0	0	-	-	-

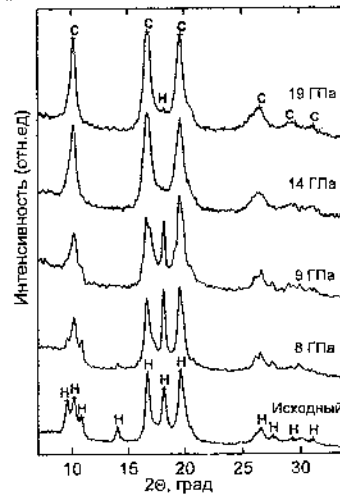


Рис.1. Рентгенограммы исходного образца и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} (CuK_{α} -излучение). Дифракционные пики соответствуют кристаллическим фазам фуллерена C_{70} : Н – ГПУ; С – ГЦК

Вторая кристаллическая фаза C_{70} , зафиксированная в материале (в дальнейшем изложении – ГПУ₂), также имела гексагональную структуру. Параметры кристаллической решетки ГПУ₂: $a = 1,017$ нм, $c = 1,861$ нм ($c/a = 1,83$). Считается, что она имеет дефектную ГПУ-структуру [2]. ГПУ₂ занимает около 12 % объема кристаллической части образца. Помимо кристаллических фаз в сохраненном материале присутствовало в небольшом количестве рентгеноаморфное вещество (мономолекулярный фуллерен C_{70}).

Материал, сохраненный после нагружения фуллерена до давления 9 ГПа, также отличается низким содержанием мономолекулярной составляющей C_{70} . Кристаллическая часть образца включает две фазы: одна из них имеет ГЦК-структуру с параметром решетки $a = 1,502$ нм, вторая – ГПУ-структуру с параметрами решетки $a = 1,062$ нм, $c = 1,732$ нм ($c/a = 1,63$). Содержание ГЦК-фазы составляет 60 об. %, ГПУ-фазы – 40 об. % Размер ОКР у ГЦК-фазы составлял 15–20 нм, у ГПУ-фазы – около 30 нм.

В материале, сохраненном после нагружения фуллерена до давлений 14 и 19 ГПа, доминирует фаза с ГЦК-структурой (см. табл. 1). Параметр кристаллической решетки кубического C_{70} в обоих случаях составляет $a = (1,501 \pm 0,001)$ нм, размер ОКР – 13 нм (14 ГПа) и 14 нм (19 ГПа). В исследованных образцах также присутствует фаза C_{70} с ГПУ-структурой. Величина c/a у ГПУ-фазы в сохраненном материале несколько выше, чем в исходном фуллерене C_{70} , размер ОКР превышает 100 нм. В исходном C_{70} эта величина составляла 30 нм. Таким образом, сохранившаяся часть гексагональной фазы в процессе экспериментов подверглась рекристаллизации.

Сравнивая полученные в настоящей работе результаты с данными, опубликованными в работе [1] (см. табл. 1), можно сделать заключение, что во всем исследованном диапазоне давлений результаты ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} с различным исходным фазовым составом качественно совпадают. Кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с ГПУ-структурой в условиях ступенчатого ударно-волнового нагружения стабильна вплоть до давления 8 ГПа. В области давлений 9–23,5 ГПа фиксируется фазовое превращение ГПУ→ГЦК, глубина которого увеличивается по мере роста интенсивности нагружения: в образцах, сохраненных после ударно-волнового нагружения C_{70} до давления 23,5 ГПа, наблюдается лишь кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с ГЦК-структурой (~5 об.%) При дальнейшем увеличении ударного давления происходит полное разрушение молекул фуллерена C_{70} с образованием графитоподобного углерода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17707).

Литература

1. Milyavskiy V. V., Borodina T. I., Sokolov S. N., Zhuk A. Z. Shock-induced phase transitions of C_{70} fullerite // *Diamond and Related Materials*. 2005. Vol. 14, iss. 11 – 12. Pp. 1924–1927.
2. Verheijen M. A., Meekes H., Meijer G., Bennema P., Boer J. I., Smaalen S., Tendeloo G., Amelinckx S., Muto S., Landuyn J. The structure of different phases of pure C_{70} crystals // *Chemical Physics*. 1992. Vol. 166. Pp. 287–297.

**PHASE TRANSITIONS OF C₇₀ FULLERITE WITH
HCP-STRUCTURE UNDER SHOCK-WAVE
COMPRESSION AT THE PRESSURE RANGE 8–19 GPa**

**S. N. Sokolov, V. V. Milyavskiy, T. I. Borodina,
D. M. Zhernokletov, V. I. Mozdikov, A. Z. Zhuk**

Institute of Thermal Physics of Extreme States, Joint Institute
of High Temperatures, Moscow, Russia, real_serg@mail.ru

Shock-induced phase transitions of C₇₀ fullerite with hcp-structure were studied at the pressure range up to 19 GPa. It was found, that hcp-structure of C₇₀ fullerite remained practically unchanged at shock pressure 8 GPa. Shock-induced transformation of hcp into fcc structure was fixed at pressures in the range 9–19 GPa. Depth of this transformation was increasing with growth of shock pressure.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОЭДС ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. М. Байтингер¹, Б. Нолтинг², А. В. Мавринский¹

¹Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск, Россия

²Прусский частный институт технологии, Берлин, Германия

Представлены результаты экспериментального изучения коэффициента термоэдс углеродных депозитов, содержащих нанотрубки, и температурной зависимости коэффициента термоэдс многослойных углеродных нанотрубок в интервале температур 100–400 К. Проведено качественное обсуждение экспериментальных результатов. Величина и знак коэффициента термоэдс характеризуются величиной и знаком химического потенциала. Определенную роль играют также резонансные особенности в плотности состояний типа ван-Хова, расположенные вблизи краев валентной π -зоны и π -зоны проводимости.

Введение

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для использования в самых различных отраслях науки и техники. Среди уникальных свойств, кроме высокой термической стойкости, низкого коэффициента термического расширения, высокого коэффициента автоэмиссии, можно назвать также и термоэлектрические характеристики. Особенности эти обусловлены главным об-

разом цилиндрическим каркасным строением нанотрубок. В настоящей работе отражены результаты исследования термоэлектрического коэффициента углеродного депозита, содержащего в своем составе нанотрубки, и температурной зависимости коэффициента термоэдс многослойных углеродных нанотрубок в интервале температур 100–400 К.

Методика эксперимента

Исследовался депозит, полученный осаждением из углеродной плазмы дугового разряда (ЗАО «Астрин»), а также многослойные нанотрубки. Депозит содержал смесь многослойных нанотрубок ($\approx 10\%$), фуллеренов ($\approx 10\%$), чечевицеобразных онионов ($\approx 40\%$) и графитоподобной составляющей. Инородные примеси содержались лишь в количестве около 2 % объема.

Каждый порошкообразный образец перед измерением утрамбовывался в кварцевую трубочку диаметром 5 мм, которая с торцов плотно закрывалась фторопластовыми пробками. С торцов же подводились медьконстантановые термопары. Образец помещался между нагревателем и охлаждающей стойкой. Предусмотрен также нагрев образца в интервале температур 100–400 К. Термоэдс измерялась вольтметром между медными концами термопар. Стандарно определено абсолютное значение коэффициента термоэдс всех исследованных нанотрубок и депозита.

Описание результатов экспериментов

Результаты измерений коэффициента термоэдс при комнатной температуре приведены в табл.1. В последнем столбце представлена относительная погрешность экспе-

риментального определения коэффициента термоэдс, которая не превышает 9 %. В первой строке дано среднее значение α (мкВ/град) для исходного депозита. Далее (строка 2) приведено значение α для онионов. Как видно, коэффициент термоэдс чечевицевидных образований отрицателен. Этот важный результат требует дополнительного теоретического и экспериментального изучения, поскольку предположительно онионы не имеют в своем составе инородных примесей, способных существенно изменить знак носителей заряда. После удаления из образцов нанотрубок графитоподобной составляющей, имеющей небольшое значение α , наблюдается дальнейшее возрастание термоэдс до ~ 27 мкВ/град (строка 4).

Таблица 1

Коэффициент термоэдс углеродных депозитов

№ п/п	Название образца	α , мкВ/град	Погрешность, %
1	Исходный депозит	8,5	9
2	Онионы	-5,6	5
3	Депозит без онионов	20,7	8
4	Многослоевые нанотрубки	27,4	8

Образцы многослоевых нанотрубок исследовались в интервале температур от 100 до 400 К. Обнаружено монотонное возрастание коэффициента термоэдс при температурах ниже комнатной, а также максимум α при температуре ~ 370 К. Значение коэффициента термоэдс при максимальной температуре составляет 34,5 мкВ/град. Последний результат вполне соответствует экспериментальным дан-

ным, полученным в работе [1] для многослойных нанотрубок и в работе [2] на пучках параллельно ориентированных однослойных нанотрубок. Величина коэффициента термоэдс в максимуме, по данным авторов [1, 2], достигает ≈ 60 - 80 мкВ/град.

Обсуждение результатов эксперимента

Так же как и в графите, численное значение и знак коэффициента термоэдс (α) в нанотрубках обусловлены особенностями в поведении π -электронов [3]. Однако существенно влияют и такие параметры, как диаметр нанотрубки и хиральность. Влияние цилиндричности заключается в появлении в плотности π -состояний особенностей типа ван-Хова. Хиральность обуславливает образование щели в π -электронном спектре. Вероятно, основной вклад в термоэдс вносят полуметаллические (зигзагообразные) нанотрубки с нулевой щелью в π -электронном спектре и, следовательно, с существенно меньшим удельным электросопротивлением. Вызвано это преимущественным протеканием термоэлектрического тока по траекториям с меньшим электрическим сопротивлением. Можно назвать и еще одну причину, согласно которой превалирующую роль в термоэлектрических эффектах играют именно полуметаллические и металлические нанотрубки. Она заключается в том, что всевозможные дефекты (например, изменение формы нанотрубок за счет искривлений или их функционализация) приводят к появлению всплеска плотности состояний в энергетической щели [4], тем самым превращая полупроводниковую нанотрубку в металлическую.

Положительное значение коэффициента термоэдс исследованных нанотрубок (строка 4) связано, по нашему мнению, с их дефектностью. Депозит (строка 1) по этой причине также имеет положительное значение коэффициента термоэдс, однако меньшее из-за влияния отрицательного вклада в термоэдс чечевицеvidных онионов.

Величина и знак коэффициента термоэдс α определяются как минимум тремя параметрами π -электронной системы полуметаллических нанотрубок. В первую очередь, это величина и знак химического потенциала $|E_F|$. Как правило, величина химического потенциала в нанотрубках, не подвергшихся специальному легированию или функционализации, составляет несколько сотых долей электрон-вольта. Определенную роль играют также локальные резонансные особенности в плотности состояний (типа ван-Хова), симметрично расположенные вблизи краев валентной π -зоны и π -зоны проводимости. Энергия ($|E_i|$), при которой появляются эти особенности, зависит от диаметра нанотрубок. Наконец, еще одним важным параметром является концентрация (C) внедренных примесей. При не очень значительной концентрации C энергия химического потенциала $|E_F|$ меньше, чем энергия $|E_i|$. В этом случае роль кривизны нанотрубок несущественна и коэффициент термоэдс возможно определить практически таким же способом, как и в монослое графита [5]. Однако, если $|E_F| \approx |E_i|$, сказываются эффекты искривления слоев, обусловленные резонансными процессами вблизи особенностей ван-Хова и достаточно сложной зависимостью концентрации свободных носителей (π -электронов или дырок) от температуры. Появление максимума температурной зависимости коэффициента термоэдс происходит, как и в плоском гра-

фитовом монослое, за счет эффективной термической активации носителей заряда противоположного знака. Уменьшение (увеличение) значения химического потенциала обуславливает смещение максимума термоэдс в сторону меньших (больших) температур.

Литература

1. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L. Thermal transport measurement of individual multiqualled nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87. Pp. 215502.
2. Kongl W. J., Lu L., Zhu H. W., Wei B. Q., Wu B. Q. Thermoelectric power of a single-walled carbon nanotubes strand // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. Vol. 17. P. 1923.
3. Шулепов С. В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия, Челябин. отд-е, 1990. 336 с.
4. Аврамов П. В., Якобсон Б. И., Скусерия Г. Влияние дефектов углеродной сетки на электронную структуру полупроводниковых однослойных углеродных нанотрубок // *ФТТ*, 2004. Т. 46, вып. 6. С.1132–1136.
5. Байтингер Е. М. Электронная структура конденсированного углерода, Свердловск: Изд. УрГУ, 1988. 152 с.

**TEMPERATURE DEPENDENCE
OF THERMOELECTRIC POWER
OF THE SEMI-METALLIC CARBON NANOTUBES**

E. M. Baitinger¹, Bengt Nölting², A. V. Mavrinsky¹

¹Chelyabinsk State Pedagogical University, Chelyabinsk,
Russia

²Preussisches Privatinstitut fuer Technologie zu Berlin,
D-13187 Berlin, Germany

The experimental results of the investigation of the coefficient of thermoelectric power of carbon deposits, which contain carbon nanotubes, and multi-walls carbon nanotubes at interval temperature 100-400 K are presented and discussed. The value and the sign of the coefficient of thermoelectric power depended on the value and the sign of the chemical potential. Resonance feature in density of states of the π -electrons influenced the coefficient of the thermoelectric power of carbon nanotubes.

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХИМИЧЕСКИ И ФОТОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ
ПЛЕНОК Фуллерена C₆₀ НА КРЕМНИИ**

**Н. Л. Дмитрук¹, О. Ю. Борковская¹, И. Б. Мамонтова¹,
О. С. Кондратенко¹, Д. А. Наumenко¹, Е. В. Байсюк²,
Е. Альварез-Зауко², Н. И. Березовская³,
И. Н. Дмитрук³**

¹Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев,
Украина; dmitruk@isp.kiev.ua

²Лаборатория материалов и сенсоров, Центр прикладных
наук и технологического развития, Национальный авто-
номный университет Мексики;
elenagd@servidor.unam.mx

³Киевский национальный университет им. Тараса Шевчен-
ко, Киев, Украина, dmitruk@phys.univ.kiev.ua

Методами фотолюминесценции, многоугловой
эллипсометрии и оптической спектроскопии ис-
следованы свойства химически полимеризован-
ных тонких пленок C₆₀ на кремниевой подложке.

Введение

Полимеризованные фуллереновые пленки, свойства которых могут варьироваться в зависимости от условий и способа полимеризации, представляют несомненный интерес для нанотехнологии оптоэлектронных и микроэлектронных приборов. Изучены оптические свойства фотополимеризованных и полимеризованных при высоком давле-

нии и высокой температуре пленок C_{60} [1-4]. В данной работе проведено сравнительное исследование оптических свойств химически и фотополимеризованных пленок фуллерена C_{60} на кремнии.

Методика эксперимента

Тонкие пленки фуллерена на кремниевых (100) подложках и параллельно образцы-спутники на стеклянных подложках получены методом термического испарения в вакууме порошка C_{60} (Mer Corp., чистота 99,5 %). Осаждение осуществлялось при давлении $6,2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. без подогрева подложки (образец 01).

При химической полимеризации (образец 02) использована установка из пирексового стекла. Образец и отдельно от него несколько миллиграммов 1,8-диаминооктана помещались в реактор, в котором создавалось разрежение до давления 1 мм рт. ст. Затем в течение 3 ч при температуре 150 °С диаминооктан испарялся и реагировал с фуллереном [5].

Для фотополимеризации (образец 03) использовался импульсный Kr-F лазер (Comrex 102, Lambda Physik) с длиной волны излучения 248 нм, длительностью импульса 30 нс, частотой повторения 10 Гц, площадью пятна 2,4 см². Оптимальная мощность излучения, как показано в работе [6], имела значение 25 мДж/см² при времени облучения около 5 с.

После обеих обработок модифицированные пленки C_{60} практически нерастворимы в толуоле, в отличие от первоначальных, что свидетельствует о трансформации C_{60} в различные твердые фазы полимерной природы.

Оптические постоянные ($N = n - ik$, где n – действительный показатель преломления, k – коэффициент экс-

тинкции) и толщина слоев определялись методом многоугловой нуль-эллипсометрии с использованием лазера ЛЭФ-3М. Источником излучения служил He-Ne-лазер, $\lambda = 632,8$ нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и пропускания пленок C_{60} на стеклянной подложке измерялись при помощи монохроматора МДР-3. Для регистрации сигнала использовался фотоумножитель ФЭУ-100. Источником возбуждения ФЛ служил аргоновый лазер с длиной волны $\lambda = 496,5$ нм.

Результаты эксперимента

Исследование морфологии пленок с помощью атомного силового микроскопа (Dimension-3000) показало, что исходные пленки состояли из кластеров C_{60} со средним размером 50 нм в диаметре. Оба вида полимеризации приводили к увеличению размеров кластеров и сглаживанию поверхности пленок, что может свидетельствовать о формировании ковалентных связей между соседними молекулами C_{60} . Анализ экспериментальных данных эллипсометрических измерений осуществлялся в модели однородного слоя на кремниевой подложке ($n = 3,865$, $k = 0,023$). Полученные параметры пленок отражены в табл. 1. Оптические постоянные согласуются с данными других авторов для пленок C_{60} [1] и свидетельствуют о слабом их изменении в результате полимеризации.

Таблица 1

Оптические параметры пленок при $\lambda = 632,8$ нм

Образец	Толщина, нм	n	k
01	120	2,028	0,085
02	120	1,957	0,088
03	123	1,985	0,112

Спектры оптической плотности $D = -\lg T$, где T – оптическое пропускание (рис. 1), свидетельствуют об общем уменьшении поглощения для полимеризованной пленки в области $E = 2,5 - 4,1$ эВ при сохранении основных спектральных особенностей, характерных для пленок C_{60} [1]. Среди них наиболее сильные максимумы $\sim 3,6$ и ~ 4 эВ, соответствующие дипольно разрешенным переходам молекулы C_{60} : $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$ и $h_u \rightarrow h_g$, а также область поглощения $E = 2,7 - 3,2$ эВ, в которую могут давать вклад как первый разрешенный переход в возбужденное состояние ~ 3 эВ, так и фононно-индуцированные переходы в возбужденные состояния [1].

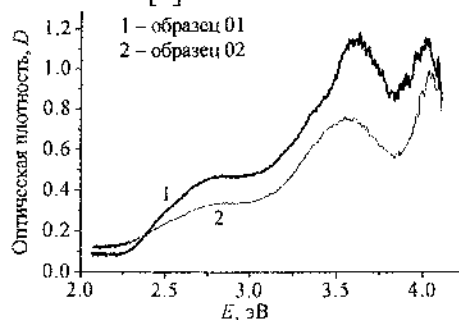


Рис.1. Оптическая плотность исходной (01) и химически полимеризованной (02) пленок C_{60} на стеклянной подложке

Исследования методом фотолюминесценции показали, что в спектрах первоначальных пленок доминирующим является максимум при $1,68-1,69$ эВ (рис. 2), соответствующий ван-дер-ваальсовой поликристаллической фуллереновой пленке [2]. Такие спектры можно представить в виде суммы 4 - 5 гауссовых составляющих, что дает возможность определить энергию и силу осцилляторов. Анализ этих разложений указывает на уменьшение при поли-

меризации (как химической, так и фотополимеризации) энергии соответствующих осцилляторов (табл.2), что действительно соответствует полимеризованным состояниям фуллерена [4].

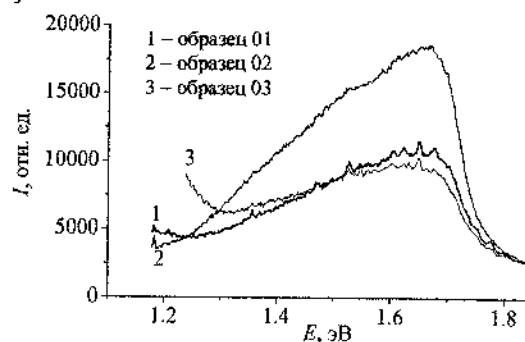


Рис.2. Спектры ФЛ пленок C_{60} на кремнии

Таблица 2

Энергия максимумов гауссового разложения спектра ФЛ			
Энергия, эВ	Образец 01	Образец 02	Образец 03
$E_1,$	1,684	1,679	1,662
$E_2,$	1,603	1,594	-
$E_3,$	1,505	1,500	1,528
$E_4,$	1,370	1,385	1,383

Таким образом, результаты проведенного исследования являются дополнительным подтверждением трансформации пленок C_{60} в полимерные фазы при обеих обработках. При этом установлено, что оптические свойства пленок изменяются незначительно, в основном приводя к увеличению пропускания в коротковолновой области спектра, однако наблюдаемые особенности ФЛ свидетель-

ствуют о возможных отличиях в морфологии пленок и геометрии межфуллереновых связей.

Литература

1. Макарова Т. Л. // ФТП. 2001. Т. 35, № 8. С. 257.
2. Ying Wang, Holden J. M., Rao A.M., Eklund P.C., Eastwood D., Venkateswaran U. D. et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, No. 7. P. 4547.
3. Rao A.M., Eklund P.C., Hodeau J-L., Marques L., Nunez-Requeiro M. // Phys. Rev. 1997.B. Vol. 55, No. 7. P. 4766.
4. Venkateswaran U. D., Sanzi D. , Rao A.M., Eklund P.C., Hodeau J-L. , Marques L. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57, No. 6. P. 3193.
5. Basiuk E.V., Basiuk V.A., Alvarez-Zauco E., Saniger J.M. et al. // Proc. Viennano'05, March 9 – 11, 2005, Vienna, Austria.
6. Alvarez-Zauco E., Sobral H., Basiuk E.V., Saniger-Blesa J.M., Villagran-Muniz M. // Appl. Surf. Sci. 2005.Vol. 248. P. 243.

**OPTICAL PROPERTIES OF CHEMICALLY
AND PHOTOPOLYMERIZED C₆₀ THIN FILMS
ON SILICON SUBSTRATES**

**N. L. Dmitruk¹, O. Yu. Borkovskaya¹, I. B. Mamontova¹,
O. S. Kondratenko¹, D. O. Naumenko¹, E. V. Basiuk²,
E. Alvarez-Zauco², N. I. Berezovska³, I. M. Dmitruk³**

¹Institute for Physics of Semiconductors, National Academy of Science, Kyiv, Ukraine; dmitruk@isp.kiev.ua

²Laboratorio de Materiales y Sensores, CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México Cd. Universitaria, Coyoacan, 04510, México D.F., México; elenagd@servidor.unam.mx

³Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, Ukraine

We report results of comparative optical study of solid C₆₀ thin films on Si polymerized both chemically with 1,8-octanediamine vapor at ca. 150 °C, and photopolymerized by UV pulsed laser irradiation, that has been performed by measuring ellipsometry, photoluminescence and absorption spectra at room temperature. The results obtained confirm transformation of C₆₀ in solid phase of polymeric nature but some PL peculiarities testify possible difference of interfullerene connection geometry.

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОДНЫХ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С ХИМИЧЕСКИ
И ФОТОПОЛИМЕРИЗОВАННЫМИ ПЛЕНКАМИ
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

**Н. Л. Дмитрук¹, О. Ю. Борковская¹, И. Б. Мамонтова¹,
Д. А. Науменко¹, Е. В. Байсюк², Е. Альварез-Зауко²**

¹Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев,
Украина; dmitruk@isp.kiev.ua

²Лаборатория материалов и сенсоров, Центр прикладных
наук и технологического развития, Национальный авто-
номный университет Мексики;
elenagd@servidor.unam.mx

Исследованы фотоэлектрические и электрические характеристики фотодиодных структур Au/C₆₀/Si с тонким (120 нм) промежуточным слоем фуллерена C₆₀, как исходным, полученным напылением в вакууме, так и химически или фотополимеризованным. Изучены также морфология и оптические свойства слоев C₆₀. Показано, что величина фототока короткого замыкания и его спектр определяются фотогенерацией в Si и пропусканием слоев Au/C₆₀, а также скоростью рекомбинации на границах раздела, большей в случае полимеризованных пленок.

Введение. Уникальные свойства различных твердотельных соединений фуллеренов [1, 2] представляют несомненный интерес для нанотехнологии микро- и оптоэлектроники. Это, с одной стороны, стимулирует развитие раз-

личных методов модификации фуллереновых фаз, с другой - требует детального изучения их свойств в зависимости от технологии изготовления и условий их эксплуатации в конкретных приборных структурах. В данной работе проведено сравнительное исследование свойств пленок C_{60} на кремнии, полимеризованных двумя способами – химически и облучением УФ-лазером. Исследованы морфология и оптические свойства пленок, а также фотоэлектрические и электрические характеристики структур типа диодов Шоттки на Si, полученных напылением на пленки полупрозрачного слоя металла.

Методика эксперимента. Пленки фуллерена на подложках кремния (100) n-типа толщиной 120 нм получены термическим испарением в вакууме $6,2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. порошка C_{60} (Mer Corp., чистота 99,5 %) без подогрева подложки. Химическая полимеризация осуществлялась в стеклянной установке (при давлении до 1 мм рт. ст.) обработкой пленок в парах 1,8-диаминооктана, подогретого до 150°C , в течение 3 ч [3]. Фотополимеризация выполнялась с помощью импульсного лазера Kr-F (Comrex 102, Lambda Physik) ($\lambda = 248$ нм, длительность импульса 30 нс, частота повторения 10 Гц, площадь пятна $2,4 \text{ см}^2$, мощность 25 мДж/см^2) [4].

Измерения проведены на воздухе при комнатной температуре. Морфология поверхности пленок C_{60} и её статистические параметры изучались с помощью микроскопа атомных сил (Dimension-3000). Для измерения спектральных характеристик (отражение, пропускание пленок-спутников C_{60} на стекле, фототок короткого замыкания диодов Шоттки) в области $\lambda = 0,4\text{-}1,2$ мкм использовалась установка на основе спектрометра ИКС-12. Диодные

структуры изготавливались напылением полупрозрачного слоя золота (непосредственно на пленку или с подслоем ~ 2 нм хрома для улучшения адгезии) без подогрева подложки через маску с отверстием диаметром 1,3 мм. Омический контакт (In) осуществлялся на тыльной стороне кремниевой пластины (толщина ~ 300 мкм).

Результаты эксперимента. Характер морфологии поверхности пленок C_{60} показан на рис. 1. Видно, что исходные пленки (образец 01) состояли из кластеров со средним размером ~ 50 нм в диаметре и среднеквадратичным размером шероховатости $R_q = 1,22$ нм. У химически трансформированных пленок (02) размер кластеров несколько возрос, а R_q уменьшился до 1,08 нм. Лазерная же обработка (03) хотя и привела к увеличению размеров кластеров, однако R_q при этом возрос до 2,54 нм. Обе трансформированные пленки стали практически нерастворимыми в толуоле (в отличие от исходных), что свидетельствует об их полимеризации. Показаны также спектры фототока короткого замыкания структур Au/Cr/ C_{60} /Si (толщина Au – 20 нм), приведенные к количеству квантов, падающих на поверхность диодной структуры (рис. 1).

Несмотря на некоторое различие у спектров фототока отдельных диодов, изготовленных на одной пластине, видно, что значения фототока в случае неполимеризованных пленок C_{60} достаточно велики, причем большой вклад дает боковая фотогенерация. Чтобы исключить её, измерялись

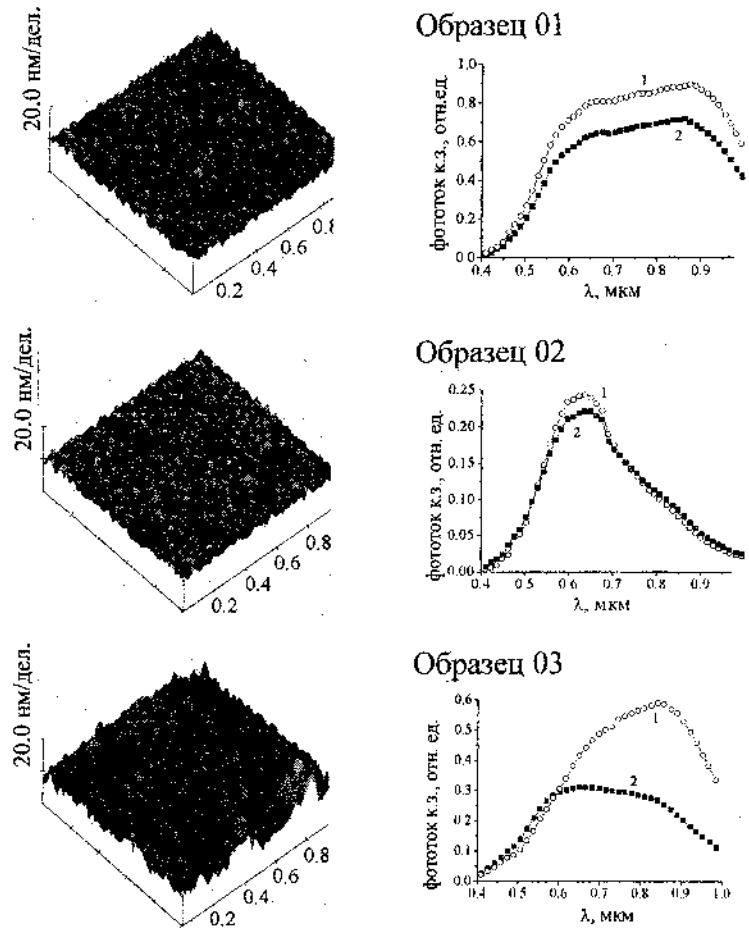


Рис. 1. 3D АСМ изображения (слева) и спектры фототока короткого замыкания (справа) структур Au/Cr/C₆₀/Si

спектры фототока при освещении только центральной части диода и полном затенении остальной поверхности. Такие спектры фототока, нормированные на максимум, показаны на рис. 2. Видно, что характер спектральной зависимости полностью определяется фотогенерацией носителей тока в кремнии и пропусканием света системой Au/Cr/C₆₀, причем бóльшая величина фототока в случае химически полимеризованного слоя C₆₀ коррелирует с его бóльшим пропусканием (рис. 3). Как следует из анализа темновых вольт-амперных характеристик, структуры ведут себя как диоды Шоттки с промежуточным слоем SiO₂ на тех же пластинах кремния, но без C₆₀. При этом механизм протекания тока в режиме малых смещений туннельный, с энергией активации ~ 0,11-0,14 эВ. Наиболее вероятная причина меньшей величины фототока структур с полимеризованным слоем C₆₀ - бóльшая величина скорости рекомбинации на границе раздела C₆₀-Si, включая также рекомбинацию в самом слое C₆₀.

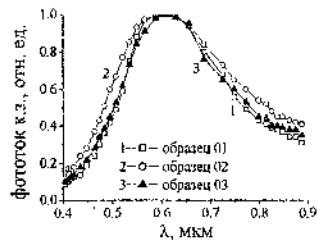


Рис. 2. Спектры фототока, нормированные на максимум

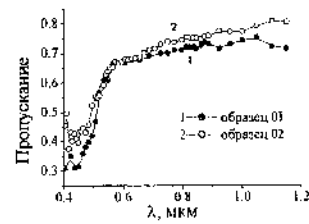


Рис. 3. Спектры пропускания C₆₀ на стеклянной подложке

Таким образом, величина фототока короткого замыкания (к. з.) и его спектральная зависимость определяются фотогенерацией в Si и пропусканием слоев Au/C₆₀, а также скоростью рекомбинации на границах раздела, бóльшей в случае полимеризованных пленок.

Литература

1. Макарова Т. Л. // ФТП.2001. Т. 35, № 8. С. 257.
2. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. // J. Mater. Res. 1993. Vol. 8. Pp. 2054.
3. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Alvarez-Zauco E., Saniger J.M. et al. // Proc. Viennano'05, March 9 – 11, 2005, Vienna, Austria.
4. Alvarez-Zauco E., Sobral H., Basiuk E. V., Saniger-Blesa J.M., Villagran-Muniz M. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 248. P. 243.

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF DIODE STRUCTURES BASED ON SI WITH CHEMICALLY AND PHOTOPOLYMERIZED C₆₀ FILMS

N. L. Dmitruk¹, O. Yu. Borkovskaya¹,
I. B. Mamontova¹, D. O. Naumenko¹, E. V. Basiuk²,
E. Alvarez-Zauco²

¹ Institute for Physics of Semiconductors, National Academy of Science, Kyiv, Ukraine; dmitruk@isp.kiev.ua

² Laboratorio de Materiales y Sensores, CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México Cd. Universitaria, Coyoacan, México D.F., México; elenagd@servidor.unam.mx

We studied photoelectric and electrical characteristics of Au/C₆₀/Si diode structures with thin (120 nm) solid C₆₀ films grown by vapor deposition onto n-Si (100) substrates and polymerized either chemically with 1,8-octanediamine vapor or by UV pulsed laser irradiation. The value and spectral response of the short-circuit photocurrent were shown to be determined by carriers photogeneration in Si, by transmittance of Au/C₆₀ layers and by interface recombination velocity that is greater in the case of polymerized C₆₀.

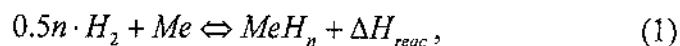
АКТИВИРОВАННЫЙ МИКРОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД КАК СОРБЕНТ ВОДОРОДА

Л. Л. Васильев, Л. Е. Кацончик, А. Г. Кулаков

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; lvasil@hmti.ac.by

Дан краткий анализ новых сорбентов – активированных углеродов с диспергированными в их поры микрокристаллами гидридов металлов. Показана возможность «конструировать» на уровне нанофаз сорбционные свойства композитов, варьируя их состав, размер пор и условия синтеза. Приведены результаты определения структурных и сорбционных характеристик микропористых углеродных материалов по водороду. Предложены способы увеличения их сорбционной емкости путем дополнительной активации, повышения плотности и соединения с металлгидридами.

Достижение конкурентоспособности метода связанного хранения газов возможно при проектировании новых сорбирующих материалов с улучшенными свойствами. В качестве сорбентов для хранения и транспортировки водорода предлагается использовать комбинацию угольных активных материалов и металлгидридов, расположенных в одном сосуде, содержащем тепловые трубы в качестве системы терморегулирования. Работа металлгидридных аккумуляторов водорода основана на обратимой химической реакции газ – твердое тело



в результате которой образуется гидрид (зарядка) и выделяется теплота, отводимая системой охлаждения. Эндотермический процесс освобождения водорода из гидрида металла соответствует разрядке и требует подвода теплоты от внешнего источника. Практическому применению металлгидридов в чистом виде препятствуют:

а) увеличение объема твердой фазы в ходе сорбции водорода металлом;

б) гистерезис реакции (1), в результате которого диссоциация гидрида может происходить при более высокой температуре, чем его синтез;

в) малая скорость реакции (1) за счет неразвитой поверхности теплообмена и низкой диффузионной способности водорода внутри массива.

Добавление активных углеродных гранул или волокон к металлическому гидриду позволяет использовать преимущества двух типов обратимых накопителей и обеспечит в дальнейшем максимальную компактность и эффективность системы хранения и транспортировки газа. Диспергирование металлгидридов до микроразмеров увеличивает их способность поглощать водород.

Основное внимание в данной работе уделено композициям, в которых микрокристаллы металлгидрида находятся на поверхности углеродного волокна, либо в макропорах активированного древесного угля. Таким образом, реализуется возможность использования физической адсорбции активного углерода и химической реакции взаимодействия водорода с микрокристаллами гидридов в од-

ном объеме в ходе зарядки. Для введения в композит подходят металлогидриды и сплавы с низкими значениями энтальпии и энергии образования, обладающие высокой сорбционной емкостью по водороду при средних давлениях (3–6 МПа) и температуре десорбции (до 300 К), имеющие минимальный наклон «плато» (табл. 1).

В качестве пористой матрицы особенно привлекательны микропористые активированные угли, получаемые термообработкой сырья (древесины, древесных опилок, целлюлозы, соломы, торфа) после пропитки. В Беларуси созданы таким способом перспективные сорбенты: углеродный волокнистый материал «Бусофит» (продукт пиролиза пропитанной целлюлозы) и активированный уголь из отходов древесины (рис. 1). Нами предпринята попытка улучшения их аккумулялирующих свойств за счет специальной обработки, направленной на увеличение насыпной плотности и сорбционной емкости по водороду.

Таблица 1

Металлогидриды с низкой температурой десорбции, рекомендуемые для введения в состав композита

Металлогидрид	a, вес. %	T, К
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.29}\text{Mn}_{0.21}$	0.8 – 1.0	373 – 433
$\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$	1.0	279 – 303
$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.10}\text{V}_{0.43}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.09}\text{Mn}_{1.5}$	1.0	283 – 323
$\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{V}_{0.43}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}$	1.0	268 – 303

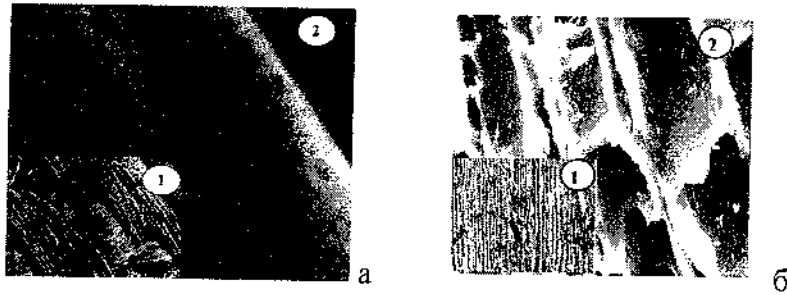


Рис. 1. Структура волокнистого материала (а) «Бусофит» (1 – изображение увеличено в 50 раз; 2 – в 25000) и углеродного материала (б) из древесных отходов (1 – изображение увеличено в 30 раз; 2 – в 1000)

К настоящему времени композиты на основе «Бусофита», в которых микропоры на поверхности волокон вносят основной вклад в поглощение водорода, наиболее изучены [1]. Макропоры между волокнами обеспечивают конвективный перенос водорода путем фильтрации и улучшают массообмен при диффузии. Свободное пространство между волокнами эффективно «поглощает» объемное расширение гидрида в процессе сорбции, сохраняя практически постоянным объем при многократном повторении циклов. Наконец, повышается теплопроводность композита, которая определяется в первую очередь теплопроводностью металла. Получение композита завершается стадией формования (прессования), улучшающей массогабаритные характеристики.

Для нового класса сорбентов водорода характерно промежуточное поведение между углеродными сорбентами и соединениями металлов. Сорбция водорода происходит сначала на «Бусофите» (в течение первых 3 – 5 мин «работают» микропоры на поверхности волокна), а затем

наступает очередь микрокристаллов при достижении нужной температуры синтеза – «плато». Расположение микрокристаллов гидридов на поверхности волокон существенно увеличивает скорость и поверхность их взаимодействия с водородом, повышая сорбционную емкость разработанного материала. В результате сорбция газа композитом не является линейной суперпозицией поглощения его составляющими компонентами. Микрокристаллы на поверхности углеродных волокон и в макропорах образуют две фазы – кристаллическую объемную (микрокристаллы) и аморфную поверхностную, которые качественно отличаются по характеру взаимодействия с водородом.

Важно подобрать металлогидриды и микропористые углероды, способные обратимо сорбировать водород в условиях, характерных для эксплуатации транспортных средств. Поэтому разрабатываются технологии воздействия органическими и неорганическими соединениями на исходное сырье с целью модифицировать его.

Результаты исследования структурных и сорбционных характеристик десяти сорбентов, промышленно выпускаемых и дополнительно активированных нами, обобщены в табл. 2. Изотермы физической сорбции N_2 и H_2 на образце весом 0.5–0.6 г при температуре 77 К измерялись быстроедействующим анализатором сорбции газов, площади поверхности и размера микропор марки «Nova-1200» (рис. 2).

Таблица 2
Структурные характеристики и емкость хранения водорода при 77 К и 0.1 МПа для различных углеродных материалов (данные, полученные на анализаторе «NOVA-1200»)

№ п/п	Сорбент	a_v , мл/г	a_m , вес. %	S_{H_2} , м ² /г	S_{BEET} , м ² /г	S_{DR} , м ² /г	V_{DR} , мл/г	V_t , мл/г	R_{DR} , Å
1	Бусофит 191-5	199.9	1.76	462	1691	2496	0.887	0.234	49.9
2	Бусофит-М2	203.9	1.79	465	1702	2507	0.89	0.43	41.5
3	Бусофит-М4	225.1	1.98	536	1715	2547	0.9	0.42	42
4	Бусофит-М8	252.9	2.23	571	1939	2985	1.04	0.27	51
5	ДАУ 97-03	115	1.01	271	715	1050	0.37	0.33	33.4
6	ДАУ 19-99	172.1	1.51	393	1005	1486	0.53	0.44	41.7
7	ДАУ 3-00	221.1	1.95	575	1383	2142	0.74	0.22	50
8	207С	209.2	1.84	502	1300	1944	0.69	0.37	41
9	Norit sorbonorit-3	193.8	1.71	458	1361	2044	0.73	0.26	50
10	Sutcliff	236.6	2.08	527	1925	2864	1.02	0.254	53.6

Примечание. a_v – объемная емкость хранения за счет физической сорбции; a_m – массовая емкость хранения за счет физической сорбции; S_{H_2} – удельная поверхность по БЭТ (по водороду); S_{BEET} – удельная поверхность по БЭТ (по азоту); S_{DR} – удельная поверхность и V_{DR} – объем микропор по методу Дубинина – Радушкевича; V_t – объем микропор по t-методу; R_{DR} – размер пор по методу Дубинина – Радушкевича

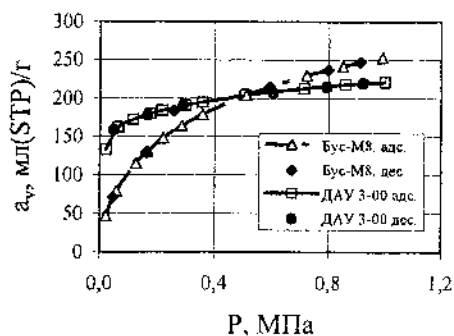


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции H_2 на углеродных материалах «Бусофит-М8» и «ДАУ 3-00» при температуре 77 К, измеренные анализатором «Nova-1200»

Важно отметить практическое совпадение изотерм физической адсорбции/десорбции всех исследованных углеродных сорбентов, что подтверждает обратимый характер взаимодействия. Исследование сорбентов при повышенных давлениях (до 6 МПа) и пониженных температурах (до 243 К) проводилось на экспериментальной установке (рис. 3). Одним из объектов изучения (образцы № 1 – 4) являлось активированное углеволокно «Бусофит-АУТМ» (Светлогорск, ПО «Химволокно»).

Образцы из «Бусофита-АУТМ» подвергались специальной селективной термической обработке при высокой температуре (1123 К) в атмосфере окислительного газа. В результате в материале отмечено образование многочисленных пор, щелей и увеличение удельной поверхности (в основном за счет роста объема микропор). Три образца (№ 5 – 8) принадлежали к активированным углям на основе древесных отходов (ИОНХ НАН Беларуси). Активированный уголь 207С (№ 8) производится в Великобритании из скорлупы кокосового ореха. Образцы № 9 и 10 – гранулированные активированные угли, разработанные по специальной технологии для эффективного хранения ме-

тана. Очевидно влияние на структурные характеристики и величину водородной сорбции режима дополнительной активации. Увеличение продолжительности активации от 2 до 8 ч в атмосфере углекислого газа способствовало улучшению сорбционной емкости почти в 1.5 раза (образцы № 2 и 4). С другой стороны, атмосфера углекислого газа оказалась предпочтительнее кислорода (время активации образцов № 1 и 2 было одинаково).

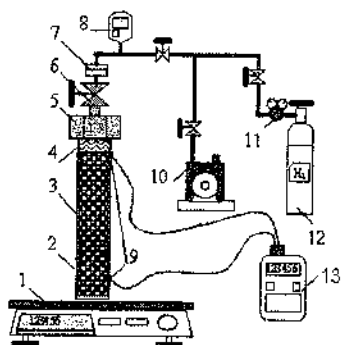


Рис. 3. Экспериментальная установка: 1 – электронные весы, 2 – тестовая капсула, 3 – сорбент, 4 – фильтр, 5 – винтовая крышка, 6 – вентиль, 7 – соединительная муфта, 8 – датчик давления, 9 – термопары, 10 – вакуумный насос, 11 – редуктор, 12 – баллон с водородом, 13 – блок измерительной аппаратуры

Для оперативной оценки сорбционной емкости по водороду углеродных сорбентов в качестве определяющих параметров выбирался объем микропор и удельная площадь поверхности. В целях получения коррелирующих функций использовались экспериментальные данные, приведенные в табл. 2 и работе [2]. В результате установлены линейные зависимости (рис. 4)

$$\alpha_v = 0.0783 S_{\text{ВЕТ}} + 84.02; \quad \alpha_v = 119.12 V_{\text{DR}} + 115.41, \quad (2)$$

которые хорошо описывают все результаты, кроме данных [2] для материалов, имеющих низкие показатели по объемной сорбции водорода ($a_v < 50$ мл/г).

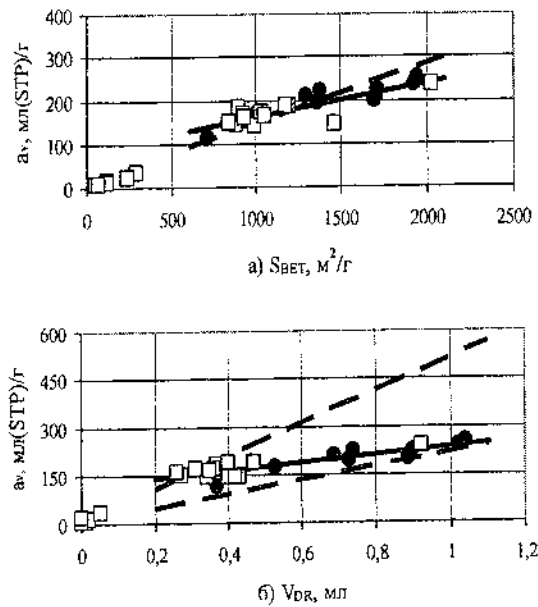


Рис. 4. Линейная аппроксимация зависимости объемной емкости хранения водорода при давлении 0,1 МПа и 77 К углеродными сорбентами от удельной площади поверхности (а) и объема микропор (б): сплошные линии – формулы (2), ● – эксперимент (табл. 2); пунктирные линии и □ – [2]

Анализ структурных характеристик показывает, что наибольшую величину удельной площади поверхности и объема микропор среди волокнистых материалов имел образец «Бусофит-М8»; из активированных древесных углей выделялся уголь «ДАУ 3-00», из гранулированных углей – «Sutcliff». Они были также и лучшими накопителями водорода (соответственно 253, 221 и 237 мл/г) посредством фи-

зической сорбции. «Водородный» уголь должен иметь максимально высокое значение удельной поверхности и максимально узкое распределение микропор.

В результате обработки экспериментальных изотерм сорбции водорода на различных марках активированных углеродов найдены методом наименьших квадратов эмпирические коэффициенты (табл. 3) уравнения Дубинина – Радущкевича, необходимые для численного моделирования:

$$a_{eq} = \frac{W_0}{v_0} \exp \left\{ - \left[\frac{R_u T \ln(P_{sat} / P)}{E} \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

где $P_{sat} = P_{cr} (T / T_{cr})^2$.

Таблица 3
Коэффициенты уравнения Дубинина – Радущкевича

Сорбент	W_0 , мл(STP)/г	E , кДж/кг
«Бусофит-М8»	482	1710
«Sutcliff»	453	1699
«ДАУ 3-00»	270	3782

Температурную зависимость объемной плотности хранения водорода в баллоне, заполненном микропористым сорбентом, иллюстрирует рис. 5. Оба однокомпонентных наполнителя («Бусофит-М8» и «ДАУ 3-00») обеспечивают запас водорода 150 мл/мл (3 вес. %) при температуре 195 К, которая допускает использование дешевой теплоизоляции (пенополиуретан) корпуса баллона. Видно,

что наилучшие показатели (380 мл/мл) при низких температурах имеет волокнистый сорбент «Бусофит-М8», в то время как при комнатной температуре – более дешевый активированный углеродный материал (98 мл/мл или 1,6 вес. %), изготовленный из отходов деревообрабатывающей промышленности.

Габариты связанной системы хранения газа можно уменьшить при использовании «сконструированных» сорбентов на основе активированных углеродных материалов и диспергированных до микро- и наноразмеров металлгидридов (или их сплавов), повышающих плотность хранения водорода.

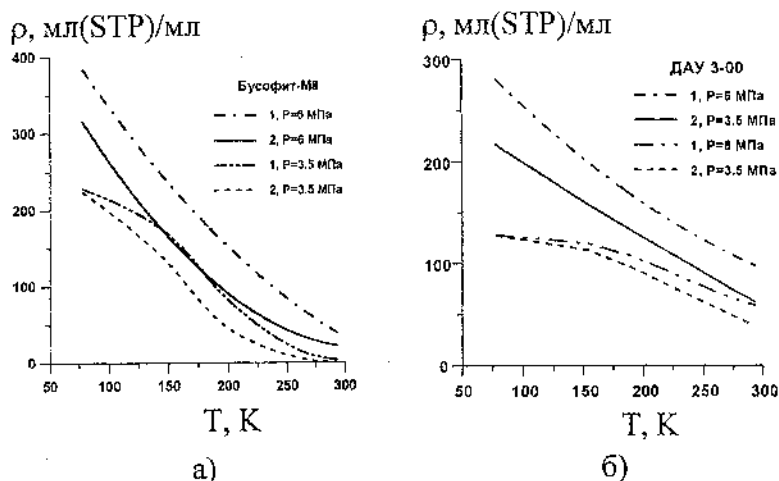


Рис. 5. Зависимость объемной плотности хранения водорода (1 – адсорбированный и сжатый газ, 2 – адсорбированный газ) от температуры внешней среды для давления 3.5 и 6 МПа: а) «Бусофит-М8»; б) активированный древесный уголь «ДАУ 3-00»

Работа выполнена при финансовой поддержке ГППИ «Водород».

Литература

1. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Kulakov A. G., Mishkinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. Activated carbon fiber composites for ammonia, methane and hydrogen adsorption // *Int. J. Low Carbon Technologies*. Manchester University Press, 2/1, April 2006. Pp. 95–111.
2. Nijkamp M. G., Raaymakers J. E. M. J., van Dillen A. J., de Jong K. P. Hydrogen storage using physisorption – materials demands // *Applied Physics A. Materials Science & Processing*. 2001. A72. Pp. 619–623.

ACTIVATED MICROPOROUS CARBON FOR HYDROGEN SORBPTION

L. L. Vasiliev, L. E. Kanonchik, A. G. Kulakov

Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

The analysis of a new approach to advanced composite materials (active carbon fiber “Busofit”+metalhydrides and active carbon particles+metalhydrides) testify the basic possibility to improve the hydrogen storage capacity and reduce the volume of canisters for hydrogen storage and transportation. Some sorption capacity and textural data for microporous carbons (additionally activated by us and commercially available) were obtained. Modified carbon sorbents are perspective for the hydrogen storage.

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. Г. Луценко

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина;
lutsenko@ionc.kar.net

Получены углеродные покрытия на нитевидных кристаллах SiC посредством хлорирования (хлор, хлорпроизводные метана). В зависимости от условий хлорирования удельная поверхность наноуглеродных покрытий изменяется от 800 до 1650 м²/г. Эти покрытия полностью окисляются в кипящей смеси азотной и серной кислот.

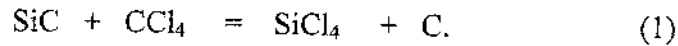
Нитевидные кристаллы (НК) SiC с углеродными покрытиями представляют интерес как армирующий компонент металлических и керамических матриц [1].

Углеродные покрытия на поверхность НК SiC можно нанести следующими методами: 1) непосредственно в процессе газофазного синтеза НК по методу П-Ж-К, регулируя соотношение в газовой фазе углеводородов и хлорсиланов [2]; 2) посредством пиролиза в газовой фазе органических углеродсодержащих соединений или химическим осаждением из парогазовой фазы (CVD); 3) взаимодействием хлора [1, 3-6]), HCl [1, 3], суперкритической воды [1, 5] с решеткой SiC; 4) хлорированием хлорпроизвод-

ными метана [6]. Полученные методом газофазного синтеза НК [2] содержат фазу графита в виде покрытия на части кристаллов.

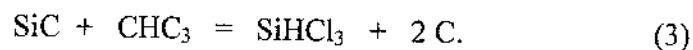
Осаждение углеродных покрытий из газовой фазы (пиролиз, CVD и др.) на поверхность НК SiC имеет ряд ограничений: небольшую скорость осаждения, высокую стоимость, плохое качество адгезии, значительные механические напряжения в покрытии [3].

При хлорировании газообразным Cl_2 происходит конверсия SiC в наноуглеродные фазы [1, 3–6] согласно уравнению



Процесс конверсии не приводит к изменению формы SiC [1, 3 – 6]. Образующийся наноуглерод содержит не менее 56 об. % пор, что следует из расчета по уравнению (1) [6]. Диаметр пор зависит от температуры хлорирования, но обычно не превышает 2 нм [1, 3–6].

Хлорирование хлорпроизводными метана SiC, как показано в работе [6], осуществляется по уравнениям:



Наноуглерод, образующийся в результате реакций (2) и (3), является микропористым и имеет размер пор гораздо меньше, нежели наноуглерод, полученный при взаимодействии SiC с хлором [6].

В работе исследован процесс изготовления наноуглеродных покрытий на поверхности НК SiC при их взаи-

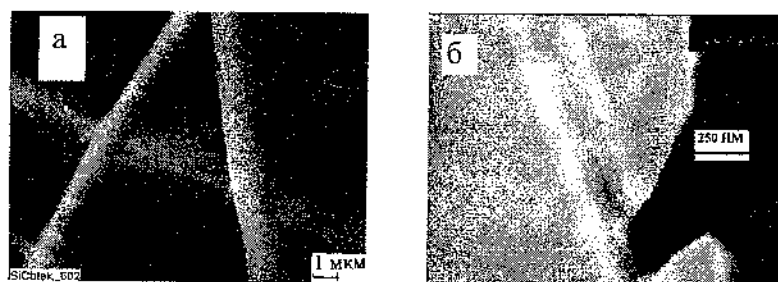


Рис.1. Нитевидные кристаллы SiC с углеродными покрытиями, полученными в разных средах при температуре 840 °С: а – Cl₂; б – CCl₄

модействии с хлором и хлорпроизводными метана, а также их свойства.

Использовали НК SiC производства Редкинского опытного завода (Россия) [6, 7]. Хлорировали (Cl₂, CHCl₃, CCl₄) НК SiC с удельной поверхностью 4,3 и 12,7 м²/г в диапазоне 650–980 °С. Условия эксперимента и методы исследования описаны в публикации [6].

Образование покрытий наноуглерода на поверхности НК SiC не сопровождается изменением формы исходного НК при хлорировании как Cl₂, так и хлорпроизводными метана (рис.1). Однако структура и свойства углеродных покрытий на НК существенно зависят от типа хлорирующего агента (Cl₂ или хлорпроизводные метана). Толщина покрытия зависит от времени взаимодействия и температуры хлорирования. Хлор удаляет Si из решетки SiC согласно уравнению (1). В решетке остаются только атомы углерода. Следовательно, образующееся покрытие

(840 °С) имеет значительную микропористость: 0,62 см³/г (ССl₄) и 0,64 см³/г (С₆Н₆). Оно содержит смесь разориентированного углерода, графитных нанокластеров и иногда кластеры напряженного наноалмаза [6]. Окисление покрытий кислородом воздуха начинается при 380–400 °С, а его характер свидетельствует о присутствии в покрытии двух различных наноуглеродных фаз (рис. 2).

Взаимодействие НК с хлорпроизводными метана приводит к замещению атомов Si в решетке SiC на атомы углерода согласно уравнениям (2) и (3) [6]. Поэтому пористость этих покрытий существенно меньше, нежели при хлорировании Cl₂. Объем микропор в покрытиях (840 °С) составляет: 0,145 (ССl₄) и 0,28 (С₆Н₆) см³/г. Повышение температуры приводит к сублимации углеродных нанокластеров и увеличению пористости. Эти покрытия дают дифракционные максимумы с углами 2Θ = 9–9,5° и 2Θ = 21–22° (Cu K_α). Окисление покрытий кислородом воздуха начинается при 460 °С (рис. 2).

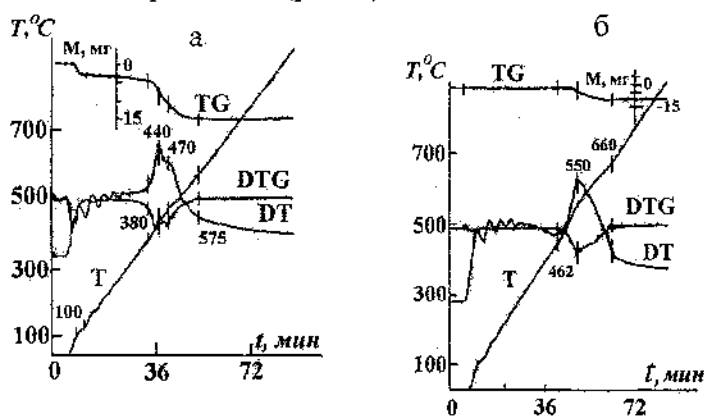


Рис. 2. Дериватограммы НК SiC с углеродными покрытиями, полученными в разных средах при температуре 840 °С: а – Cl₂; б – ССl₄

Углеродные покрытия можно удалить с поверхности НК кипячением в смеси HNO_3 и H_2SO_4 . Микропоры в них имеют щелевидную форму. Характер структуры исходных НК SiC (полисинтетические наноразмерные двойники с инверсией типа проводимости и квантовыми ямами) [6–8] обуславливает ориентацию щелевидных пор в углеродном покрытии перпендикулярно или под углом к оси НК.

Литература

1. Gambaz Z. G., Yushin G. N., Gogotsi Y. et al. Formation of Carbide-Derived Carbon on β -Silicon Carbide Whiskers // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89, No. 2. Pp. 509 – 514.
2. Луценко В. Г., Белецкий В. М., Горюнов А. Ф. Фазовый состав и морфология нитевидных кристаллов карбида кремния из флотационных отходов // *Порошковая металлургия*. 1993. № 3. С. 80–84.
3. Nikitin A., Gogotsi Y. // *Encyclopedia Nanoscience and Nanotechnology*. 2004. Vol.7. P. 553–574.
4. Chen X., Cantrel D. R., Kohlhaas K. et.al. Carbide-Derived Nanoporous Carbon and Novel Core-Shell Nanowires // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. No. 3. P. 753–758.
5. Gogotsi Y. G., Welz S., Daghfal J. et al. Formation of carbon coatings on SiC Fibers by selective etching in halogens and supercritical water // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1998. Vol. 19, No. 3. Pp. 87 – 94.
6. Lutsenko V. G. Conversion of Elemental Substances and Inorganic compounds to carbon nanostructures // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* (D. M. Gruen et al., Eds.). 2005. Vol. 192. Pp. 289–298. Springer, Netherlands.

7. Lutsenko V. G. SiC Whiskers with Quantum Wells and Nanosized Twins // Theodor Grotthuss Electrochemical Conference. Book of Abstracts, June 5-8, 2005, Vilnius. P.62.
8. Gambaz Z. G., Yushin G. N., Gogotsi Y. and Lutsenko V.G. Etching of SiC Whiskers // Nano Letters, 2006. Vol.6. No. 3. Pp. 534 – 539.

NANOCARBON COATING ON SiC WHISKERS

V. G. Lutsenko

Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Science, Kiev, Ukraine

Carbon coatings have been obtained on SiC whiskers by chlorination (chlorine, chlorinated derivatives of methane). The specific surface of nanocarbon coatings ranges from 800 to 1650 m²/g, depending on the chlorination conditions. These coatings are fully oxidized in a boiling nitric acid – sulphuric acid mixture.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ОЛОВО – ФУЛЛЕРИТ

Л. В. Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: brlv@mail.ru

Методами рентгенографии, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы структурно-фазовые изменения в пленках олово – фуллерит, подвергнутых термическому отжигу, при хранении на воздухе. В результате отжига установлено образование новой фазы Sn_xC_{60} в виде нитей длиной до 2 мкм. Через 3,5 года на поверхности пленок обнаружены лепестковые монокристаллы фуллерита.

Создание новых материалов с наноразмерными элементами структуры является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Большие надежды связаны с фуллеренами, легирование которых атомами металлов, полупроводников, полуметаллов приводит к существенному изменению их физико-химических свойств. Для успешного использования новых материалов в производстве различных приборов очень важно, чтобы их свойства не изменялись в процессе эксплуатации. Технические характеристики материала во многом определяются стабильностью его структуры.

Цель настоящей работы – исследование структурно-фазовых изменений в пленках олово – фуллерит, подвергнутых термическому отжигу, при хранении на воздухе.

Пленки получены методом термического испарения в вакууме на установке «ВУП-5М». На подложку из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111) сначала осаждалась пленка фуллерита толщиной 150 нм, затем слой олова ($d = 130$ нм). Пленки отжигались в вакууме при $T = 450$ К ($t = 2$ ч). Фазовый состав пленок контролировался дифрактометром ДРОН-4.13. Структура пленок исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа «LEO-1455 VP». Анализ элементного состава отожженных пленок проводился методом рентгеновского электронно-зондового микроанализа.

Свежеприготовленные пленки фуллерита имеют нанокристаллическую структуру со средним размером зерен 80 нм (рис. 1, а). При конденсации на слой C_{60} олово образует зерна размером 300–600 нм.

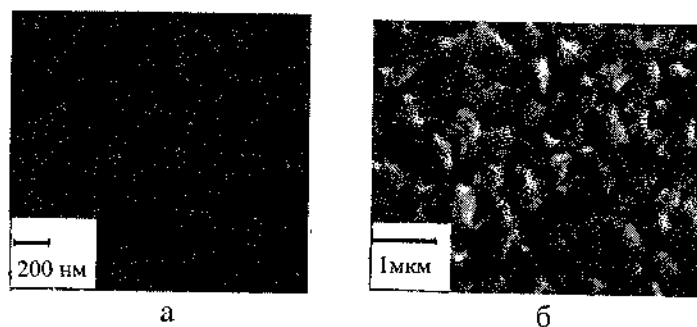


Рис. 1. Структура свежеприготовленных пленок: а – фуллерита, б – олова

На рентгенограммах свежеприготовленных пленок олово представлено узкими интенсивными рефлексами, которые индицируются в тетрагональной сингонии (рис. 2, а). В области малых углов на рентгенограммах наблюдается гало, образованное рефлексами, соответствующими отражениям от плоскостей решетки фуллерита.

После термического отжига в пленках олово – фуллерит происходят значительные структурно-фазовые изменения: уменьшается количество фуллерита и тетрагонального олова и образуется новая фаза Sn_xC_{60} в результате взаимодействия между атомами Sn и молекулами C_{60} . Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности рефлексов олова, C_{60} и появление на дифрактограммах новых рефлексов, наиболее интенсивные из которых соответствуют межплоскостным расстояниям 0,4870; 0,2429 нм (рис. 2, б). Наблюдается перераспределение интенсивности линий олова: после отжига интенсивность рентгеновского максимума (101) в 2,5 раза превышает интенсивность рефлекса, соответствующего отражению рентгеновского излучения от плоскостей (200) (до отжига отношение интенсивностей рентгеновских максимумов I_{101}/I_{200} составляло 0,06).

На рис. 3 представлена структура отожженных пленок олово – фуллерит: на фоне нитевидных образований, достигающих в длину 2 мкм, видны сферические образования диаметром до 5 мкм. Рентгеноспектральный микроанализ такого образования показал, что в нем содержится чистое олово.

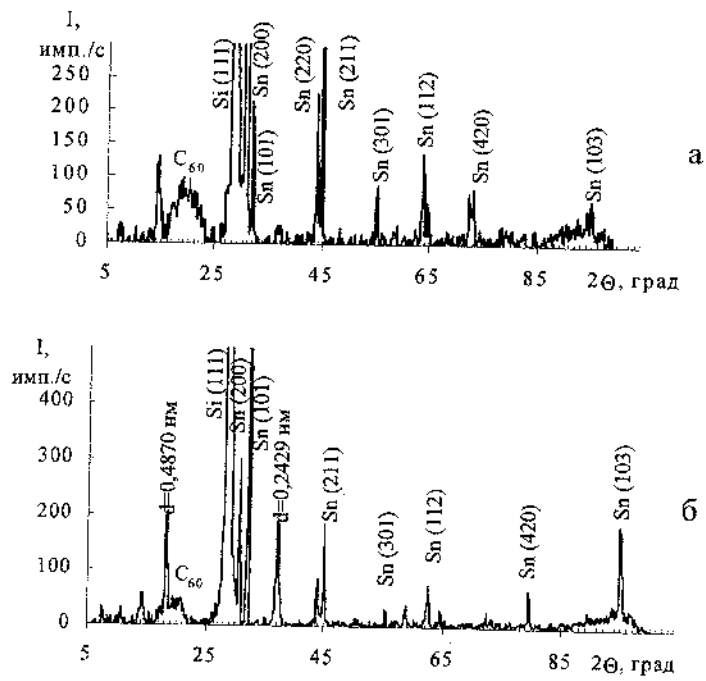


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Sn - C₆₀: а – до отжига; б – после отжига при T = 450 K (t = 2 ч)

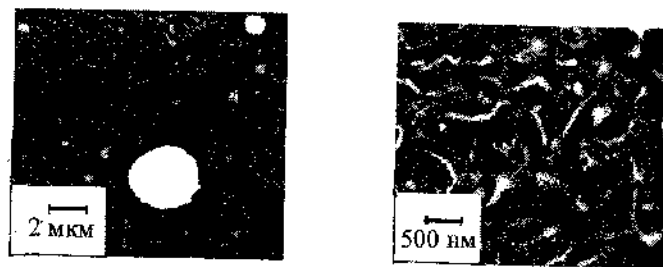


Рис. 3. Структура пленок олово – фуллерит после отжига при T = 450 K

Пленки хранились в эксикаторах. Каждый месяц на контрольном образце исследовалось изменение структуры. Через 3,5 года после отжига образцов на поверхности обнаружены лепестковые монокристаллы фуллерита (рис. 4).

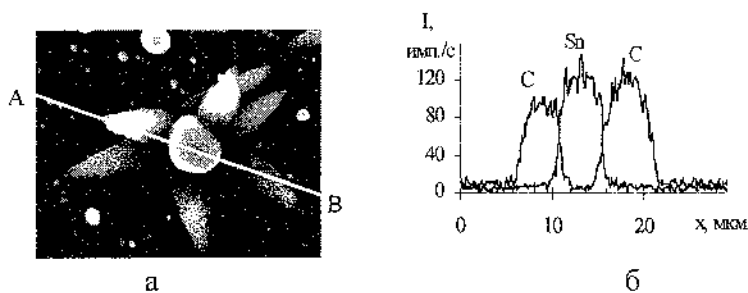


Рис. 4. Вид поверхности пленок олово – фуллерит после хранения на воздухе (а) и распределение элементов (б), полученное методом рентгеноспектрального микроанализа при сканировании поверхности электронным лучом вдоль направления АВ

Рентгеноструктурный анализ пленок с монокристаллами фуллерита показал, что в пленках произошли значительные структурные изменения. Так, на рентгенограммах пленок появляются интенсивные узкие пики с межплоскостными расстояниями 0,3140; 0,3467; 0,3645 нм, соответствующие отражениям от плоскостей фуллерита (004), (203), (211).

Источником энергии роста монокристаллов фуллерита, инкубационный период которого составил более трех лет, являются внутренние механические напряжения. Рост «лепестков», наблюдаемых на поверхности пленок олово – фуллерит, осуществляется по диффузионно-дислокационному механизму [1]: вдоль оси кристалла проходит винтовая дислокация, создающая на торце неза-

растающую ступеньку и тем самым обеспечивающая непрерывный, почти безбарьерный рост «лепестка».

Таким образом, в результате исследований установлено, что при конденсации пленок фуллерита и олова формируется нанокристаллическая структура. Термический отжиг пленок при $T = 450$ К приводит к росту шарообразных кристаллов олова и нитевидных образований новой фазы Sn_xC_{60} . При хранении на воздухе в отожженных пленках вырастают лепестковые монокристаллы фуллерита.

Литература

1. Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969. 155 с.

STRUCTURAL-PHASE CHANGES IN THIN – FULLERITE FILMS

L. V. Baran

Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail:
brlv@mail.ru

Methods X-ray diffraction, raster electronic microscopy and X-ray spectrum microanalysis investigate structural-phase changes in the tin – fullerite films, subjected thermal annealing, at storage in air. In result of annealing formation of new phase Sn_xC_{60} as whiskers in length up to $2 \mu\text{m}$ is established. In 3,5 years on a surface of films are found out petals like monocrystals of fullerite.

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ
КАДРОВ, СПОСОБНЫХ К РАЗРАБОТКЕ
И РЕАЛИЗАЦИИ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

С. А. Жданок, Э. М. Шпилевский

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; email:eshpilevsky@rambler.ru

Рассмотрены современные проблемы подготовки кадров с университетским образованием для научных учреждений и промышленности. В целях повышения оснащенности учебного процесса современным оборудованием и высококвалифицированными специалистами, приближения учебных задач к реальным проблемам науки и производства, снижения сроков адаптации молодых специалистов предложено создать вузовские кафедры на производстве.

Республика Беларусь как самостоятельное государство может нормально развиваться, лишь опираясь на наукоемкое производство и высокие технологии. Для этого стране необходим высокий уровень и стройная система подготовки научных и инженерных кадров, что на сегодняшний день пока сохранено. В БССР было 110 тыс человек, которые профессионально занимались наукой. Советская система подготовки научно-технических кадров зарекомендовала себя как одна из лучших в мире. Однако новое время поставило новые задачи и в первую очередь остро стал вопрос о внедрении научных разработок. Кроме того, сравнительно небольшой стране, какой является Бе-

ларусь, не по силам содержать многочисленную армию научных работников. Для решения таких задач необходимо изменить образовательный процесс и подготовку учёных и инженеров.

На современном этапе прежняя цель науки – познать тайны природы – дополняется новым требованием: применить результаты исследований для повышения благосостояния общества, обеспечить комфортную жизнедеятельность человека, не нанося при этом вреда окружающей среде.

В современном производстве уменьшение временного интервала смены технологий привело к невыгодности развёртывания гигантских производств. Заметна ориентация предприятий на гибкие структуры, на переход от монопродукта к многопрофильности.

Образование, наука и производство связаны между собой, питают и обеспечивают развитие друг друга. Современный этап образования требует значительных материальных затрат: дорогостоящего оборудования, квалифицированных кадров, высококачественных учебников, условий для обеспечения нормальной жизнедеятельности, включая физическую культуру, спорт, туризм, участие в научных исследованиях и конференциях, развитие новых форм и методов образования.

Образовательные системы промышленно развитых стран мира находятся в стадии реформирования [1, 2]. США, например, усиливают физико-математический компонент образования, вплоть до введения физики и математики в обязательный перечень дисциплин для гуманитарных специальностей [3]. Франция, начиная с 1995 года,

практически копирует советскую систему общего образования 60 – 70-х годов прошлого столетия.

В нашей стране реформа общеобразовательной школы снизила стартовые возможности для подготовки высококвалифицированных инженерных и научных кадров. Во-первых, уменьшено число часов, отводимое на изучение базового предмета естествознания – физики, на 30 %. Во-вторых, белорусские учебники уступают по доходчивости и глубине изложения материала учебникам А. В. Перышкина (60-е годы) и Г. Я. Мякишева и Б. Б. Буховцева (80-е годы). В-третьих, выпускной экзамен по физике не является обязательным (сдают по желанию 2-3 % выпускников), что снизило статус этого предмета. Кроме того, вступительный экзамен по физике отменен для ряда специальностей, базирующихся на этом предмете (механика, химия, биология, медицина). Это также способствует ослаблению интереса и подрыву авторитета физики как школьного предмета. Переход на 12-летний срок обучения в общеобразовательной школе еще более увеличил отрыв молодых людей от производственной деятельности. Следует отметить отсутствие организационных навыков, ранее прививаемых комсомолом, и полный разрыв их связи (по крайней мере, для городских жителей) с производственной деятельностью родителей. В результате к 23 годам своей жизни даже лучшие выпускники вузов не всегда приобретают умения применять полученные знания, лишены опыта ответственного отношения к делу, слабо представляют свою деятельность в научном или производственном коллективе, не сориентированы на дальнейшее приобретение знаний и умений. У молодых специалистов последних лет всё чаще отсутствует нацеленность на трудовой успех, на тща-

тельную кропотливую работу, они ждут быстрого успеха без усилий, надеются на удачу, на «поле чудес».

Навязываемая ныне так называемая кредитная система подготовки специалистов, которая предлагает студентам «конструировать» себя как будущего специалиста путем набора в любой стране выбранного им содержания знаний и умений – «кредитов», оцениваемых в баллах, представляется тупиковой, ещё более усугубляющей существующие проблемы. Эта система не решает проблем подготовки национальных кадров. Реально сконструировать модель специалиста, удовлетворяющую потребности той или другой отрасли, может далеко не каждый профессор, не говоря уже о студентах. Все усилия по демократическому «конструированию» будут нацелены на выявление наиболее способных людей, изъятие их из экономики отечества для работы в промышленно развитых странах.

Научные и производственные структуры могли бы помочь вузам перенести часть учебного процесса на свои научно-производственные площадки. Одним из эффективных инструментов повышения оснащенности учебного процесса современным оборудованием и обеспечения высококвалифицированными специалистами, приближения учебных задач к реальным проблемам науки и производства, снижения сроков адаптации молодых специалистов являются вузовские кафедры на производстве.

Цель таких кафедр – привить талантливым молодым людям интерес к научным проблемам, активизировать их интеллектуальные способности и направить их творческий потенциал в русло конкретной научной и производственной деятельности, повысить уровень подготовки, сократить сроки адаптации молодых специалистов на рабочем

месте. Эти кафедры могли бы являться структурными учебными подразделениями вуза и НИИ, при этом их учебно-воспитательная работа должна регламентироваться уставами, положениями и приказами Министерства образования Республики Беларусь и вуза, а вопросы научной и производственной деятельности и внутреннего распорядка решаться на основе устава НИИ или предприятия.

Создание специализирующих кафедр на производстве наполнит учебные задачи реальным содержанием, даст возможность студентам быстрее освоить новейшее оборудование, приобрести навыки работы в научном или производственном коллективе. Основное отличие таких кафедр от чисто вузовских заключается в возможности для молодых людей уже в студенческие годы решать реальные комплексные научные и производственные задачи, объединяя усилия студентов разных специальностей (физиков, химиков, математиков и др.). Следует подчеркнуть положительный опыт медицинских вузов по созданию специализирующих кафедр в клиниках.

Большой поток научной информации, частая смена технологий настоятельно требуют сближения науки и образования.

В то же время в цепочке вуз – НИИ – производство каждая из составляющих имеет свои закономерности развития. Например, если образование подчинить производству, то следует ожидать смещения акцентов на конкретность знаний и снижения общего уровня подготовки, что со временем отрицательно скажется на самом производстве.

Фундаментальные знания не должны подменяться сиюминутными задачами производства. В этом плане подотчётность кафедр на производстве (НИИ) вузу гарантирует сбалансированное сочетание фундаментального и прикладного компонентов в подготовке специалистов с университетским образованием.

Литература

1. Алфёров Ж. И., Садовничий В. А. Образование для России XXI века. Образование, которое мы можем потерять. М.: МГУ; Институт компьютерных исследований, 2003. С. 83–90.
2. Шпилевский Э. М. Мироззрение и естествознание в национальной системе образования // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Мироззрение нового тысячелетия» (Минск, 2–5 ноября 1999 г.). Минск, 2000. С.130–135.
3. Пока еще не слишком поздно. (Доклад национальной комиссии США по преподаванию математики и естественных наук в XXI веке.) Образование, которое мы можем потерять. М.: МГУ; Институт компьютерных исследований, 2003. С. 205–286.

**MODERN PROBLEMS OF TRAINING SPECIALISTS
CAPABLE TO DEVELOP AND IMPLEMENT HIGH
TECHNOLOGIES**

S. A. Zhdanok, E. M. Shpilevsky

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Modern problems of training specialists with university education for science and industry are discussed. Organization of high school sub-faculties in industry organizations are proposed for to being provided with modern equipment and specialist with high qualification, to approach educational problems to real problems of science and industry, to decrease time of adaptation of just-graduate specialists.

**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ГЕТЕРОСИСТЕМ
C₆₀/Si И GeO_x/C₆₀/Si**

**Л. А. Матвеева¹, В. А. Юхимчук¹, П. Л. Нелюба¹,
Э. М. Шпилевский², В. И. Хиврич³**

¹Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва
НАН Украины, Киев, Украина; matveeva@isp.kiev.ua

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Бе-
ларуси, Минск, Беларусь; shpilevsky@itmo.by

³Институт ядерных исследований НАН Украины,
Киев, Украина

Показано, что радиационная стойкость гетеросистем C₆₀/Si определяется исходной структурой пленки. В гетероструктурах a-C:C₆₀/Si радиационная стойкость ниже вследствие имеющихся нарушений структуры ближнего порядка в исходном состоянии. Наиболее устойчивыми к радиационному воздействию фуллеренов при прочих равных условиях оказались гетеросистемы с защитным покрытием GeO_x, которое препятствует окислению фуллеренов и соответственно разрыву C=C-связей.

Введение

Основными кристаллографическими модификациями углерода всегда были карбин, графит и алмаз. Физические и химические свойства углеродных плёнок зависят от

электронной конфигурации атомов углерода (sp^1 , sp^2 и sp^3 соответственно), т. е. от количества ближайших соседей (2, 3 или 4), определяющих структуру ближнего порядка углеродного материала. Радиационная стойкость бесподложечных аморфных углеродных пленок, использующихся в качестве перезарядных мишеней в линейных ускорителях для обдирки электронов, зависит от их структуры [1]. В конце прошлого столетия открыта ещё одна аллотропная форма углерода – фуллерены. Это замкнутые кластеры, молекулы в которых представляют собой чётное количество атомов углерода C_n (C_{20} , C_{60} , C_{70} , C_{84}) с ковалентным типом связи между атомами (sp^2 электронная конфигурация), а сами молекулы в фуллерите имеют слабую ван-дер-ваальсову молекулярную связь. Наиболее стабильными являются молекулы C_{60} , так как среди других известных углеродных фуллеренов они имеют максимальное значение энергии полной атомизации молекулы (6,9 эВ/ат).

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, исследованию фуллеренов уделяется всё большее внимание, в том числе возможности модификации их структуры технологическими приёмами или внешними воздействиями. Модификация структуры проводится с целью установить возможность получения углеродного материала, состоящего из ковалентно связанных молекул фуллерена, что позволит сочетать в них высокую твердость с низким коэффициентом трения. Кроме того, в результате трансформации структуры ближнего порядка фуллереновых пленок ожидается появление в них новых электронных и оптических свойств. Для модификации структуры ближнего порядка фуллеренов эффективно используются высокое давление, температурные [2] и плаз-

менные [3] обработки, различные виды облучения: лазерное [2], электронное [4], ионное [5], γ -кванты [6]. Установлено также существенное влияние окружающей среды при физико-технологических обработках фуллереновых плёнок на трансформацию их наноструктуры [2].

Цель настоящей работы – исследование радиационной стойкости фуллеренов C_{60} в гетеросистемах C_{60}/Si и $GeO_x/C_{60}/Si$ к облучению γ -квантами ^{60}Co при различной исходной наноструктуре фуллереновых плёнок.

1. Методики изготовления, радиационного воздействия и исследований структуры и свойств плёнок

Для получения фуллеритовых пленок применялся метод термического испарения и конденсации в вакууме. При изготовлении пленок использовался фуллерит C_{60} (степень чистоты 99,9 %) производства УП «КБТЭМ-ОМО», г. Минск. Кристаллики фуллерита помещались в танталовую эффузионную ячейку, нагрев которой до температуры сублимации (770 К) осуществлялся резистивным методом. Пленки толщиной 0,1–2 мкм осаждались на неподогреваемые кремниевые, стеклянные или кварцевые подложки при температуре испарителя 470 и 670 К. Скорость осаждения плёнок варьировалась расположением подложки на различном расстоянии от испарителя. Ступенчатое расположение подложек позволяло одновременно приготовить образцы фуллереновых пленок при одних и тех же условиях испарения фуллеренов, но с разной скоростью осаждения их на подложку. Скорость осаждения изменялась при этом от 0,1 до 0,5 мкм/мин.

Толщина пленок измерялась микроинтерферометром МИИ-4 или профилографом П-104. Толщина пленки GeO_x в исследованных гетеросистемах 0,1 мкм.

Для анализа структуры ближнего порядка, состава и наноморфологии пленок в различных гетеросистемах использован комплекс экспериментальных методов, включающий спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасную и фурье-спектроскопию, а также атомно-силовую микроскопию. Спектры КРС измерялись при комнатной температуре на автоматизированной установке, созданной на базе двойного монохроматора ДФС-24. Для возбуждения спектров использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 514 нм. В целях предохранения образцов от перегрева фокусировка лазерного излучения осуществлялась цилиндрической линзой. Регистрация спектров проводилась в геометрии на отражение и выполнялась охлаждаемым ФЭУ-16 в режиме счета фотонов. Измерения инфракрасных спектров поглощения света фуллереновыми пленками в гетеросистемах проведены в спектральной области 2,5–50 мкм ($200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) на инфракрасном спектрометре SPECORD-80. Фурье-спектры измерялись в геометрии на отражение в спектральной области $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Использовалась стандартная отражательная приставка для фурье-спектрометра IFS-48. Угол падения светового луча составлял $16,5^\circ$. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре. Наноморфология поверхности пленок исследовалась атомно-силовым микроскопом «Наноскоп III-а» в режиме периодической моды. При этом использовались кремниевые иглы с радиусом закругления менее 10 нм.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры КРС фуллереновых плёнок, полученных при разных скоростях осаждения на неподогреваемые подложки кремния, представлены на рис. 1. В пленках, осажденных при низкой скорости (0,1 мкм/мин), регистрировался спектр, типичный для фуллеренов C_{60} , содержащий узкие полосы с максимумами при 1426, 1470 и 1578 см^{-1} (рис. 1, а), которые соответствуют колебательным модам с симметрией H_g , A_g и H_g . Полоса с частотой 1470 см^{-1} отвечает симметричному колебанию пентагонов в фуллерене C_{60} . Для фуллеренов C_{70} этим колебаниям соответствует частота 1480 см^{-1} (в наших экспериментах не наблюдалась). Спектры плёнок, осажденных со скоростью 0,5 мкм/мин, имели более сложную структуру (рис. 1, б). Максимумы при 1430 и 1600 см^{-1} соответствуют D- и G-полосам углерода с графитообразным ближним порядком. G-полоса обычно наблюдается в упорядоченном графите, а D-полоса возникает при его разупорядочении [7]. Наличие в спектрах КРС линии с частотой 1470 см^{-1} наряду с D- и G-полосами свидетельствует о том, что данные пленки содержат молекулы C_{60} в алмазоподобной матрице. При изменении скорости осаждения плёнок менялось соотношение интенсивностей линий в спектре. Как показал анализ результатов исследования спектров КРС, структура ближнего порядка в пленках, полученных термической сублимацией порошка C_{60} на неподогреваемые подложки из кремния, стекла или кварца, определяется не её материалом, а скоростью осаждения фуллеренов. При низких скоростях осаждения растут чисто фуллеритовые пленки без графитообразной фазы.

В ИК-спектрах пропускания фуллереновых пленок на кремниевых подложках наблюдалась интерференционная картина (четыре минимума и три максимума), на фоне которой регистрировались четыре полосы поглощения, характерные для данного фуллерена (527, 576, 1180 и 1427 см^{-1}) [8]. В фурье-спектрах пропускания этой же пленки также выявлялись интерференция и полосы поглощения на частотах 527, 576, 1178 и 1430 см^{-1} . В Фурье-спектрах отражения тоже наблюдалась интерференция, но зарегистрированные колебательные полосы, характерные для фуллеренов C_{60} (527, 576, 1180 и 1430 см^{-1}), проявлялись менее отчетливо из-за малой толщины пленок. Установлено, что спектральное положение колебательных полос, зафиксированное тремя различными методами исследования, практически совпадает. При этом интенсивность колебательных полос зависит от наноструктуры исследуемых пленок, т. е. от наличия алмазоподобной матрицы в них.

Осаждённые в вакууме на кремниевые подложки, подогретые до 200 °С (толщина плёнок 100 нм), плёнки имели структуру ближнего порядка чисто фуллереновых пленок со спектром КРС, идентичным представленному на рис. 1, а и соответствующим фурье-спектром отражения. Следует отметить, что нанесение пленки оксида германия GeO_x на поверхность фуллеритовых пленок не влияло на вид КРС и Фурье-спектров (рис. 2).

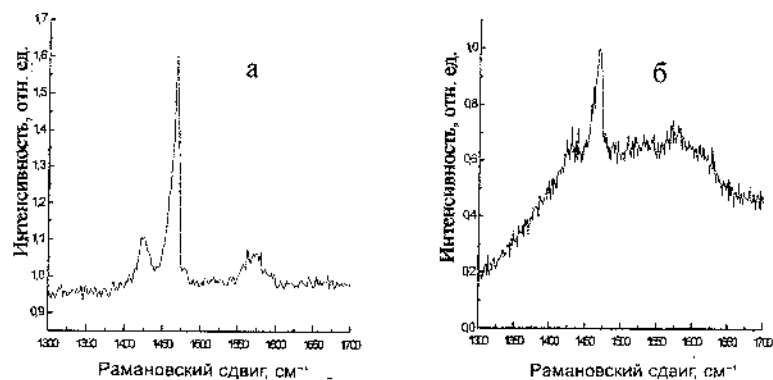


Рис. 1. Спектры КРС пленки C_{60} (а) и композитной пленки а-С: C_{60} (б) на подложке кремния

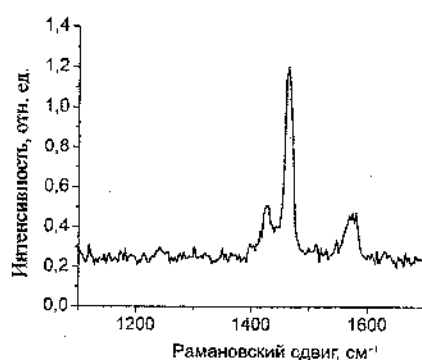


Рис. 2. Спектр КРС пленки C_{60} на кремнии под слоем GeO_x

Изображения морфологии поверхности пленок с фуллеренами, полученных при различных скоростях осаждения на стеклянные и кремниевые неподогретые подложки приведены на рис. 3. Наноморфология поверхности пленок, как и спектры КРС, определяется скоростью осаж-

дения молекул C_{60} на подложку. Поверхность чисто фуллеритовых пленок, образованных при скорости осаждения 0,1 мкм/мин, содержит агломераты фуллереновых молекул (рис. 3, а), типичные для нанокристаллических фуллеритовых пленок. На подложках кремния, подогретых до 200 °С, размер зерен был 40 нм с равномерным расположением их на поверхности. Высота микронеровностей не превышала 0,95 нм, т. е. пленки были гладкими. Фуллерены на подложке Si(100) выстраивались в ряды в направлении [111], что не наблюдалось для пленок, осажденных на стеклянные или кварцевые подложки (рис. 3, а). Морфология пленок, полученных при скорости осаждения 0,5 мкм/мин, имела структуру композита а-C:C₆₀ с развитой поверхностью (рис. 3, б) и напоминала морфологию аморфных углеродных пленок, осажденных на кремниевые подложки методом магнетронного распыления графита на постоянном токе [9].

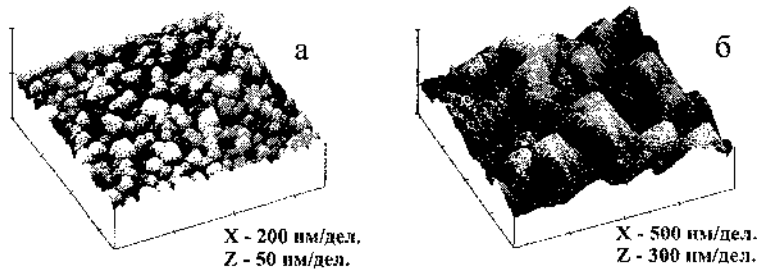


Рис. 3. АСМ-изображение морфологии поверхности пленки C_{60} на стекле (а) и композитной пленки а-C:C₆₀ на кремнии (б)

Результаты исследований позволяют утверждать, что при определенных условиях изготовления гетеросистем C_{60}/Si термическим осаждением фуллеренов в вакууме фуллерены могут диссоциировать на подложке и формировать графитоподобные нанокристаллиты. Гетеросистема с фуллеренами в алмазоподобной матрице приобретает новые физические свойства, а фазовый состав, структуру ближнего порядка и морфологию поверхности композитных пленок можно регулировать скоростью осаждения фуллеренов, изменяя расстояние между испарителем и подложкой при фиксированной температуре испарителя.

Облучение гетеросистем проводилось в интервале доз 10^6 – $4 \cdot 10^8$ Р. Установлено, что фуллереновые пленки в гетероструктуре C_{60}/Si более устойчивы к облучению, чем пленки а-С: C_{60}/Si . Менее устойчивыми оказались фуллерены в алмазоподобной матрице, изменившие свою наноструктуру уже при дозе 10^6 Р, причем в спектрах КРС уменьшилась интенсивность Ag моды при 1470 см^{-1} и доминировала G-полоса. При дозе 10^7 Р линия с модой Ag вообще исчезала, наблюдалась лишь широкая G-полоса на фоне фотолюминесценции, появление которой объясняется нами распадом молекул C_{60} . В этом случае образуются углеродные молекулы с четным количеством атомов углерода со спаренными спинами [10]. В гетеросистеме C_{60}/Si структура ближнего порядка сохранялась до дозы 10^7 Р. Наиболее радиационно стойкими оказались пленки C_{60} в гетеросистеме $GeO_x/C_{60}/Si$, сохранявшие структуру ближнего порядка вплоть до дозы 10^8 Р, а диссоциация C_{60} наблюдалась лишь при дозе $4 \cdot 10^8$ Р.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Гетеросистемы облучались γ -квантами ^{60}Co

в атмосферной среде, т. е. на воздухе, при этом окружающая атмосфера нагревается, а кислород конвертируется в озон, являющийся сильным окислителем. Кроме того, в гетеросистемах имеются внутренние механические напряжения [11]. Как известно [12], нагрев и механические напряжения способствуют оксидации фуллеритов C_{60} , при которой происходит разрыв $C=C$ -связей в фуллереновой молекуле, что и приводит к структурной и композиционной трансформации фуллерена C_{60} . Увеличивая дозу γ -облучения, можно получить в различной степени возбужденные молекулы фуллерена и регулировать содержание C_2 по реакции $C_n^* = C_{n-2} + C_n$ [13]. Поскольку в исходной структуре $a-C:C_{60}/Si$ уже имеется некоторое количество распавшихся молекул C_{60} , остальные распадаются при меньшей дозе облучения γ -квантами по сравнению с гетероструктурой C_{60}/Si . Повышенную радиационную стойкость гетероструктур GeO_x/C_{60} можно объяснить изменением окружающей среды для фуллеренов, покрытых защитным слоем. Этот слой доокисляется и препятствует доступу озона к молекулам C_{60} , а разрыв двойной связи $C=C$ при этом усложняется. В данном случае для распада фуллереновых молекул необходима более высокая доза облучения.

Выводы

1. Радиационная стойкость гетеросистем C_{60}/Si определяется исходной структурой пленки. В гетероструктурах $a-C:C_{60}/Si$ радиационная стойкость ниже вследствие имеющихся нарушений структуры ближнего порядка в исходном состоянии.

2. Наиболее устойчивыми к радиационно-стимулированному распаду фуллеренов при прочих равных условиях оказались гетеросистемы с защитным покрытием GeO_x , которое препятствует окислению фуллеренов и соответственно разрыву C=C-связей.

Литература

1. Vasin A. V., Vysotskii V. G., Matveeva L. A. Nanostructure and radiation resistance of carbon stripper foils // Technical physics letters. 1998. Vol. 24, No. 8. Pp. 616–617.
2. Manfredini M., Bottani C. E., Milani P. Raman scattering characterization of amorphous carbon from photothermal oxidation of fullerite // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78, No. 10. Pp. 5945–5952.
3. Vasin A. V., Matveeva L. A., Yukhimchuk V. A., Shpilevskii E. M. The structure of fullerene C_{60} films modified by helium glow discharge plasma // Technical physics letters. 2001. Vol. 27, No. 21. Pp. 65–70.
4. Zhao Y. B., Poirier D. M., Pechman R. J., Weaver J. H. Electron stimulated polymerization of solid C_{60} // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64, No. 5. Pp. 577–579.
5. Huck H., Halac E. B., Dall'asén. A. G., Ascolani H., Zampieri G. Properties of carbon films obtained from C_{60} ion beams // CIMTEC 2002. 3rd Forum on New Materials 3rd Intern. Conf. "Diamond and Other Carbon Materials". 2002. Pp. 79–86.
6. Матвеева Л. А., Юхимчук В. А., Хиврич В. И., Шпилевский Э. М. Трансформация структуры ближнего порядка фуллеритовых пленок при γ -облучении // Материалы III Междунар. симпоз. «Фуллерены и

- фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (Минск, 22–25 июня 2004). 2004. С. 103–104.
7. Kaufman J. H., Metin S., Saperstein D. D. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands // *Phys. Rev B*. 1989. Vol. 39, No. 18. Pp. 13053–13060.
 8. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35, вып. 3. С. 257–293.
 9. Васин А. В., Васылык О. В., Венгер Е. Ф. и др. Радиационно-стимулированное изменение структуры пленок аморфного углерода // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Ядерно-физические исследования»*. 1997. Т. 1, вып. 2, 3 (29, 30). С. 176–178.
 10. Vasin A. V., Matveeva L. A., Yukhimchuk V. A. The photoluminescence of amorphous carbon in a-C:C₆₀ films obtained by fullerene C₆₀ deposition // *Technical physics letters*. 2002. Vol. 28, No. 7. Pp. 592–594.
 11. Матвеева Л. А., Литвин П. М., Колядина Е. Ю., Дуб Е. Б., Шпилевский Э. М. Внутренние механические напряжения и механические свойства фуллеритовых и металл-фуллеритовых пленок // *Материалы III Междунар. симпоз. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (Минск, 22–25 июня 2004)*. 2004. С. 101–102.
 12. Manika I. P., Muktepavela F. O., Maniks J. J., Kalnacs J. J. Thermal and stress-promoted oxidation of fullerite C₆₀ // *Труды VII Междунар. конф. ICHMS' 2001 (16–22 сентября 2001, Крым, Украина)*. 2001. С. 610–611.

13. Рябенко А. Г., Мурадян В. Е., Фурсиков П. В. и др.
Колебательное возбуждение в механизмах роста
углеродных кластеров // Труды VII Междунар. конф.
ICHMS' 2001 (16–22 сентября 2001, Крым, Украина).
2001. С. 524–527.

**RADIATION STABILITY OF C₆₀/SI AND GEO_x/C₆₀/SI
HETEROSYSTEMS**

**L. A. Matveeva¹, V. A. Uhimchuk¹, P. L. Neluba¹,
E. M. Shpilevsky², I. Hivrich³**

¹Lashkarev Institute of Semiconductors, NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine; matveeva@isp.kiev.ua

²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of
Belarus, Minsk; shpilevsky@itmo.by

³Institute of Nuclear Research, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Radiation stability of C₆₀/Si heterosystems is shown to be defined by structure of film. Radiation stability of heterostructures C:C₆₀/S is lower due to structure irregularities of close order in initial state. Heterosystems with GeO_x protective coating in the same initial conditions are found to be most stable to radiation impact on fullerenes and accordingly, to C=C bond breaks.

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ
МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**С. Я. Кленаина, В. М. Козлов, Ю. С. Пройдак,
В. П. Хлынцев**

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск, Украина; e-mail: kozlov@dmeti.dp.ua

Изучено электроосаждение композиционных электролитических покрытий меди из водных электролитов при участии дисперсных частиц фуллеритов C_{60} , которые образуются методом высаливания спиртом из их раствора в толуоле. С этой целью создана электролитическая ячейка из двух секций, в одной из которых проходил процесс высаливания дисперсных частиц фуллеритов, сразу же поступающих в основную секцию, содержащую водный электролит меднения. Как установлено, "свежие" дисперсные частицы фуллеритов, в отличие от частиц порошка C_{60} , полученного путем сублимации и подвергнутого длительному хранению, хорошо заравивались в покрытие во время электроосаждения. Обнаружено, что кристаллическая решетка частиц фуллеритов, включаемых в медные покрытия, представляет собой сочетание гранцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной.

В гальванотехнике широко используется технология электроосаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП), представляющих собой электроосажден-

ный на катоде металл, в объеме которого распределяются твердые дисперсные частицы. Физико-механические и химические свойства КЭП в значительной степени определяются природой и средним размером дисперсных частиц, а также их количественным содержанием в покрытии.

В связи с открытием новой аллотропной формы углерода – фуллеренов и соответственно получением кристаллов нового типа – фуллеритов, обладающих уникальными физико-механическими и химическими свойствами, представляет научный и практический интерес разработка технологий получения композиционных электролитических покрытий нового типа, в состав которых в том или ином количестве входили бы частицы фуллерита. Наибольший интерес представляет электроосаждение КЭП из водных электролитов как наиболее простых и дешевых. Уже в первых работах, посвященных данной проблеме, показана возможность получения композиционных электролитических покрытий на основе никеля с частицами фуллерита C_{60} [1, 2]. Кроме того, варьируя катодную плотность тока, можно изменять такие физико-механические свойства КЭП, как микротвердость, износостойкость и удельное электросопротивление.

Водный электролит-суспензия с частицами фуллерита приготавливался путем обычного механического перемешивания магнитной мешалкой для равномерного распределения частиц C_{60} в ванне [1]. Согласно данным работ [2–4], процесс смешивания электролита с порошком фуллерита осуществлялся с помощью ультразвукового вибратора, что, безусловно, должно было сказаться на создании более благоприятных условий для равномерного включения частиц фуллерита в электролитическое покрытие.

При использовании порошка фуллерита C_{60} , полученного путем сублимации и подвергнутого длительному хранению, для электроосаждения КЭП из водных электролитов необходимо учитывать ряд факторов. Во-первых, приповерхностные слои кристаллических частиц C_{60} под воздействием света полимеризованы [5], в то время как внутренний объем частиц фуллерита сохраняется в кристаллическом состоянии с типичной для фуллерита ГЦК-решеткой. Поэтому, как можно предположить, поверхностные слои частиц фуллерита становятся нетокопроводящими и, как следствие, будет происходить некомпактное зарастание таких частиц в процессе электрокристаллизации металла [6], что неблагоприятно скажется на некоторых свойствах (в частности, прочностных и коррозионных) получаемых композиционных покрытий.

Во-вторых, использование порошка фуллерита, подвергнутого длительному хранению, не позволяет варьировать средний размер частиц фуллерита, включаемых в композиционное покрытие, т. е. дает возможность получать КЭП с мелкодисперсными частицами фуллерита, средний размер которых был бы менее 1 мкм. Как правило, наибольшая эффективность в создании улучшенных свойств композиционных покрытий наблюдается именно в случае включения в них мелкодисперсных частиц.

Авторами работы [7] для получения КЭП с мелкодисперсными частицами C_{60} порядка нескольких сотен ангстрем разработана методика, согласно которой порошок фуллерита растворялся в толуоле и смешивался со смесью вода-ацетон, содержащей специальный стабилизатор. Затем полученный раствор перегонялся и образовывалась суспензия C_{60} , которая приливалась к водному электролиту

никелирования.

Цель настоящей работы – исследование электроосаждения композиционных покрытий на основе меди из водного электролита, содержащего дисперсные частицы фуллерита C_{60} , образовавшиеся путем высаливания спиртом из толуольного раствора фуллеренов C_{60} [8] (при получении этого раствора использовался порошок фуллеритов, синтезированных в ИПМ НАН Украины). Для осуществления данной задачи нами создана специальная двухсекционная электролитическая ячейка. В первой секции проходила реакция высаливания фуллеритов, а во второй проводилось электроосаждение меди на вертикальном катоде из стандартного сернокислого электролита. Конструкцией ячейки предусматривалось непрерывное поступление “свежих” частиц фуллерита из первой секции во вторую.

Подложкой служила пластина из нержавеющей стали с отполированной поверхностью, которая обезжиривалась и промывалась водой перед электроосаждением. После прекращения процесса электролиза композиционные медные покрытия легко отделялись от подложки и подвергались исследованию.

В результате исследований установлено, что указанным выше способом можно получать качественные КЭП меди разной толщины – от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. При этом частицы фуллерита C_{60} включаются в электролитическое медное покрытие уже на самых ранних стадиях электрокристаллизации меди (рис.1, а).

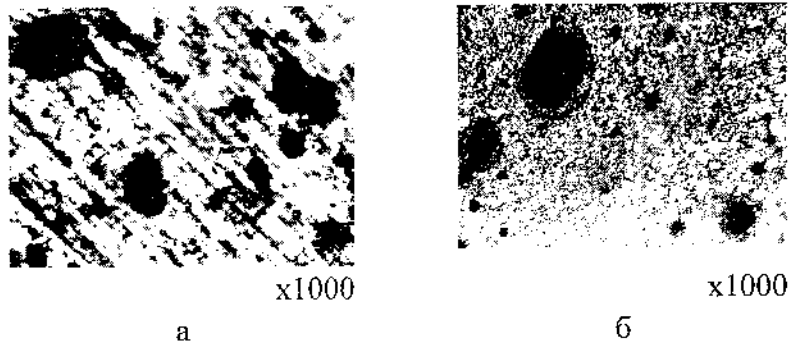


Рис.1. Внутренняя (а) и внешняя (б) поверхности композиционного электролитического покрытия меди. Толщина покрытия 20 мкм

На внешней поверхности композиционного покрытия меди (рис. 1, б) хорошо видны частицы фуллерита, включившиеся в покрытие в процессе роста его толщины. Для таких частиц характерно обрамление тонким слоем мелкокристаллической меди. Это, по-видимому, связано с тем, что поверхность “свежих” частиц фуллерита не полимеризована, а значит, является токопроводящей, благодаря чему на поверхности частиц легко проходит процесс электролитической нуклеации меди (вероятно, образуются трехмерные зародыши Cu), что способствует полному заращению частиц C_{60} медью и, в конечном итоге, формированию компактного композиционного покрытия.

Рентгенограмма кроме пиков линий меди содержала ряд пиков дифракционных линий, часть из которых совпала с линиями ГКЦ-кристаллической структуры фуллерита C_{60} , а другая часть – с ГПУ-структурой фуллерита C_{60} (при этом использованы параметры ГПУ-решетки фуллерита C_{60} , из работы [9]). Таким образом, полученные

данные свидетельствуют о том, что при исследованных режимах электроосаждения композиционных осадков меди кристаллическая решетка частиц фуллерита, включаемых в медные покрытия, представляет собой сочетание гранцентрированной кубической и плотноупакованной гексагональной. По-видимому, это связано с низкой энергией дефектов упаковки фуллеритов с ГКЦ-решеткой и возможностью образования значительного количества плоских дефектов, в том числе дефектов упаковки и двойниковых границ [10].

Литература

1. Хмыль А. А., Достанко А. П., Емельянов В. А., Шапчиц А. В., Шпилевский М. Э. Свойства композиционных покрытий никель – фуллерен, осажденных электрохимическим способом // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 83–89.
2. Шпилевский Э. М., Щур Д. В. Получение и изучение фуллеренсодержащих материалов // Материалы VII Междунар. конф. “Водородное материаловедение и химия гидридов металлов”. Киев, 2001. С. 470–471.
3. Хмыль А. А., Сосновская Л. Б., Кушнер Л. К., Малюш М. М. Исследование процесса электрохимического соосаждения никеля с фуллеренами // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск: БГУ. 2002. С. 45–46.
4. Хмыль А. А., Кушнер Л. К., Емельянов В. А. Композиционные электрохимические покрытия на основе ультрадисперсных агрегатов углерода // Фуллерены и фул-

лереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск: БГУ. 2002. С. 9 – 10.

5. Шульга Ю. М., Баскаков С. А., Мартыненко В. М., Петин В. И., Разумов В. Ф., Щур Д. В. Влияние ультразвукового облучения растворов C_{60} на кристаллическую структуру осажденного фуллерита // Материалы IX Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". Киев, 2005. С. 378–379.
6. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
7. Целуйкин В. Н., Толстова И. В., Неверная О. Г., Соловьева Н. Д., Гунькин И. Ф. Композиционные покрытия, содержащие фуллерен C_{60} // Материалы IX Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". Киев, 2005. С. 522–523.
8. Щур Д. В., Дубовой А. Г., Аникина Н. С., Загинайченко С. Ю., Добровольский В. Д., Пишук В. К., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Мелешкевич К. А., Помыткин А. П., Золотаренко А. Д. Получение высокодисперсных порошков фуллеритов методом высаливания // Материалы VII Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов". Киев, 2001. С. 485–486.
9. Скокан Е. В., Архангельский И. В., Карнацевич В. Л. Гексагональная плотноупакованная фаза фуллерита C_{60} // Материалы VII Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов". Киев, 2001. С. 534–535.

10. Солонин Ю. М., Грайворонская Е. А. Одномерно неупорядоченные структуры в кристаллических пленках фуллерита // Материалы IX Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". Киев, 2005. С. 720–721.

**ELECTRODEPOSITION OF FILMS
METAL-FULLERENE FROM WATER ELECTROLYTS**

S. J. Klenina, V. M. Kozlov, Y. S. Proydak, V. P. Khlyncev

National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: kozlov@dmeti.dp.ua

Electrodeposition of composite electrolytic Cu films from water electrolyte at participation of disperse fullerites particles C_{60} which are formed by salting out method with ethanol from their solution in toluene has been investigated. With this purpose electrolytic cell from two sections has been created in one of which passed salting out process of disperse fullerites particles which at once acted in basic section containing water electrolyte of copperplating. It is revealed that "fresh" disperse particles of fullerites, as against particles of powder C_{60} received by sublimation and subjected long storage, were good growing into film during of electrodeposition thanks to process of copper electrocrystallization on electroconducting surface of fullerites particles. It is revealed that a crystal lattice of fullerites particles included in Cu deposits represents a combination face centered cubic and hexagonal closed-packed .

ТУННЕЛЬНЫЙ ТОК МЕЖДУ ДВУМЯ СООСНЫМИ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

С. Л. Поденок, Н. А. Поклонский

Белорусский государственный университет, 220050,
Минск, Беларусь; e-mail: poklonski@bsu.by

В приближении сильной связи с неортогональным π -электронным базисом рассчитан туннельный ток между двумя *armchair* нанотрубками в геометрии коаксиального вакуумного диода. На вольт-амперных характеристиках в пределе нулевой температуры предсказываются участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

1. Углеродные нанотрубки, обладая высокой химической стабильностью, механической прочностью [1] и являясь квазиодномерными проводниками [2], становятся функциональными элементами наноэлектроники [3].

2. Рассмотрим две соосные, вставленные друг в друга углеродные нанотрубки (рис. 1). Согласно [2], энергетическую зонную структуру одностенной углеродной нанотрубки большого радиуса [4] можно получить в приближении сильной связи с неортогональным π -электронным базисом преобразованием зонной структуры графена (углеродного монослоя с гексагональной структурой) методом свертки энергетических зон.

Волновая функция π -электрона проводимости графена в приближении сильной связи имеет вид [5]

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор электрона, \mathbf{R} – множество векторов прямой решетки графена, N – число элементарных ячеек, ϕ – линейная комбинация орбиталей двух атомов

углерода, принадлежащих элементарной ячейке графена. При учете взаимодействия только ближайших соседних атомов [6]

$$\phi(\mathbf{r}) = 2^{-1/2} [\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \pm \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)], \quad (2)$$

где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ – радиус-векторы атомов в элементарной ячейке, χ – орбиталь $|2p\rangle$ свободного атома углерода [7, 8].

Метод свертки зон позволяет получить зонную структуру нанотрубки из зонной структуры графена сворачиванием участка углеродного монослоя в цилиндр. После свертки одна из двух компонент импульса электрона проводимости будет квантоваться в соответствии с циклическими периодическими условиями, т. е. волновые функции π -электронов графена с квантованными значениями двумерного импульса будут волновыми функциями электронов проводимости нанотрубки с одномерным импульсом вдоль ее оси.

Согласно [2], энергия π -электрона углеродной нанотрубки типа *armchair* с индексами (n, n) есть

$$E(\nu, k_z) = \pm \gamma [3 + 2\cos(ak_z) + 4\cos(ak_z/2) \cos(\nu\pi/n)]^{1/2}, \quad (3)$$

где $a = 3^{1/2} a_{C-C}$ ($a_{C-C} = 0.142$ нм – длина C–C-связи в графене), k_z – волновой вектор электрона, $\nu \in (-n, n-1)$ – номер энергетической подзоны, γ – интеграл перекрытия [5].

При расчетах зонной структуры углеродных нанотрубок в приближении сильной связи с неортогональным базисом γ – подгоночный параметр, который приводит в соответствие расчетные ширины запрещенной зоны и/или положения сингулярностей Ван Хофа в одномерной плотности состояний с экспериментальными данными, а также с результатами *ab initio* расчетов зонной структуры вблизи уровня Ферми.

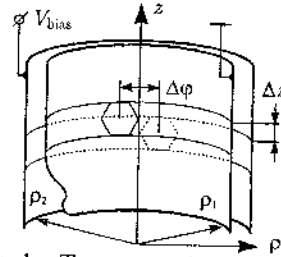


Рис. 1. Туннельный диод из двух одностенных нанотрубок (в разрезе); Δz – сдвиг элементарных ячеек нанотрубок относительно друг друга по оси симметрии системы, $\Delta\phi$ – угол поворота ячеек

В литературе (см., например, обзор [2]) приводится оценка $\gamma \approx 3$ эВ.

В диоде (рис. 1) электроны туннелируют перпендикулярно поверхности нанотрубок, т. е. в направлении, в котором π -электроны проводимости нанотрубок не имеют импульса. Поэтому для расчета туннельного тока использовался формализм гамильтониана переноса [9], справедливый для "разобщенных" электронных подсистем. В одностенных углеродных нанотрубках волновые функции π -электронов $|2p\rangle$ сильно локализованы. Вследствие этого для расстояний между нанотрубками ($\rho_2 - \rho_1$), больших, чем расстояние между углеродными слоями в графите (≈ 0.34 нм), взаимодействием π -электронов двух нанотрубок можно пренебречь.

В приближении гамильтониана переноса линейная плотность туннельного тока [10]

$$J = 2\pi e (\hbar L)^{-1} \sum_i \sum_f [f(E_i) - f(E_f)] |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (4)$$

где L — длина цилиндрического коаксиального диода, $f(E)$ — функция Ферми-Дирака, $M_{i \rightarrow f}$ — матричный элемент перехода электрона из $|i\rangle$ -состояния одной нанотрубки в $|f\rangle$ -состояние другой; дельта-функция $\delta(E_i - E_f)$ описывает сохранение энергии и импульса электрона при туннелировании.

В цилиндрической системе координат (с использованием оператора плотности потока волновой функции [9]) матричный элемент перехода электрона можно записать как

$$M_{i \rightarrow f} = -\hbar^2 (2m_0)^{-1} \int_L dz \int_{2\pi} d\phi \rho_0 \sin(\phi) [\psi_i^* \nabla_\phi \psi_f - \psi_f \nabla_\phi \psi_i^*], \quad (5)$$

где $\rho_0 = (\rho_1 + \rho_2)/2$ — радиус цилиндрической поверхности между нанотрубками, по которой ведется интегрирование; e, \hbar, m_0 — фундаментальные физические постоянные.

3. Линейная плотность туннельного тока J между двумя *armchair* нанотрубками рассчитывалась по (4) с учетом

(1)–(3) и (5). Суммирование по \mathbf{R} в (1) ограничивалось таким образом, чтобы при трансляции элементарной ячейки графена выполнялись условия периодичности волновой функции π -электрона на расстоянии от графенового слоя, равном половине расстояния ($\rho_2 - \rho_1$) между трубками (во всех приведенных в работе расчетах радиус “отсечки” векторов $|\mathbf{R}| < 6a$). Для двух соосных нанотрубок конструировался минимальный по площади элемент трансляции с учетом возможного сдвига вдоль оси z (рис. 1), и величина $M_{i \rightarrow f}$ находилась численным интегрированием в (5) по этому элементу с учетом периодичности электронных волновых функций в нанотрубках вдоль оси z симметрии диода.

4. Туннельный ток при $\Delta\phi = 0$, $\Delta z = 0$ рассчитывался для углеродных нанотрубок: $\text{CNT}(5, 5) @ \text{CNT}(n, n)$, где $n \in (17, 24)$, что соответствует расстояниям ($\rho_2 - \rho_1$) между нанотрубками от 0.83 до 1.3 нм ($\rho_1 = 0.34$ нм; ρ_2 изменялся от 1.17 до 1.65 нм). Чтобы не учитывать рассеяние электронов на фононах в нанотрубках при туннелировании, температура полагалась равной нулю. Рассчитанные при $V_{\text{bias}} \rightarrow 0$, $J \rightarrow 0$ вольт-амперные характеристики (ВАХ) представлены на рис. 2.

На всех зависимостях $J(V_{\text{bias}})$ есть область малых напряжений смещений $|V_{\text{bias}}| < V_0$, при которых происходят переходы электронов между почти линейными подзонами $E(k_z)$, пересекающими уровни Ферми E_{F1} , E_{F2} нанотрубок (рис. 3). Небольшое увеличение туннельного тока между нанотрубками при $|V_{\text{bias}}| \approx V_0$ отвечает «включению» в разрешенные переходы электронов, принадлежащих подзонам с большей (меньшей) энергией, чем подзоны, пересекающие уровни Ферми трубок.

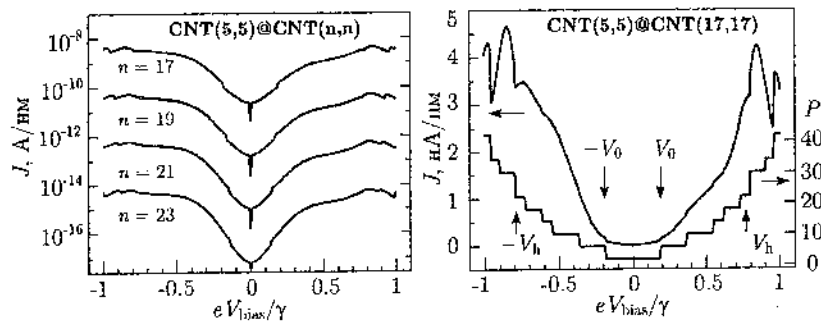


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики туннельного диода на основе двух соосных углеродных нанотрубок (для обратной ветви $J \rightarrow -J$), P — число разрешенных переходов, дающих вклад в туннельный ток

Резкое увеличение туннельного тока J при $|V_{\text{bias}}| \approx V_h$ и последующий участок отрицательного дифференциального сопротивления соответствуют “включению” переходов между ближайшими к уровню Ферми полностью заполненными и полностью пустыми подзонами. У таких подзон присутствует экстремум энергии $E(v, k_z)$ с нулевой групповой скоростью электронов вблизи $k_z = k_F$, и число пересечений (разрешенных переходов электронов) между этими подзонами будет в два раза больше, чем для подзон, пересекающих уровень Ферми (рис. 2, кривая P). Дальнейшее увеличение V_{bias} ведет к уменьшению $M_{i \rightarrow f}$ для разрешенных переходов электронов, а другие подзоны еще не участвуют в переходах, что обуславливает уменьшение тока. Наличие N-образных участков на ВАХ создает предпосылки для разработки генератора электромагнитных колебаний по аналогии с туннельным диодом на pn -переходе.

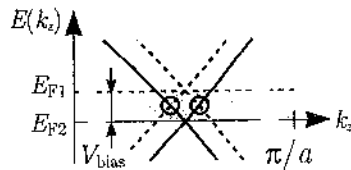


Рис. 3. Разрешенные туннельные переходы электрона с энергетических подзон внутренней нанотрубки (штриховые линии) на аналогичные подзоны внешней нанотрубки (сплошные линии) при смещении $eV_{\text{bias}} = E_{F1} - E_{F2}$ отмечены окружностями

С ростом диаметра нанотрубки типа *armchair* увеличивается число энергетических подзон и уменьшается разность энергий между уровнем Ферми нанотрубки и сингулярностями Ван Хова [2]. Вследствие этого с увеличением радиусов r_2 и/или r_1 нанотрубок уменьшается разность потенциалов между особенностями на зависимости $J(V_{\text{bias}})$, и она становится более монотонной.

5. Таким образом, в работе предложен метод расчета стационарного туннельного тока между двумя соосными углеродными нанотрубками, формирующими коаксиальный вакуумный диод.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № ФР06-075).

Литература

1. Lozovik Yu. E., Minogin A.V., Popov A. M. Nanomachines based on carbon nanotubes // Phys. Lett. A. 2003. Vol. 313, No. 1. Pp. 112–121.
2. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications / Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. H. Avouris. Berlin: Springer, 2001. 447 p.
3. Nanoelectronics and information technology / Ed. Rainer Waser. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 1002 p.
4. Sanchez-Portal D., Artacho E., Soler J. M. *et al.* Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, No. 19. P. 12678–12688.
5. Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO method for periodic potential Problem // Phys. Rev. 1954. Vol. 94, No. 6. P. 1498–1524.
6. Wallace P. R. The band theory of graphite // Phys. Rev. 1947. Vol. 71, No. 9. P. 622–634.
7. Slater J. C. Atomic shielding constants // Phys. Rev. 1930. Vol. 36, No. 1. P. 57–64.

8. Clementi E., Raimondi D. L. Atomic screening constants from SCF functions // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38, No. 11. Pp. 2686–2689.
9. Bardeen J. Tunnelling from a many-particle point of view // Phys. Rev. Lett. 1961. Vol. 5, No. 2. Pp. 57–59.
10. Tersoff J., Hamann D. R. Theory of the scanning tunneling microscope // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31, No. 2. P. 805–813.

TUNNELING CURRENT BETWEEN TWO COAXIAL SINGLEWALL CARBON NANOTUBES

S. L. Podenok, N. A. Poklonski

Belarusian State University, 220050, Minsk, Belarus;
e-mail: poklonski@bsu.by

We calculate the tunneling current between two coaxial carbon armchair nanotubes in Bardeen's transfer hamiltonian formalism within nonorthogonal π -tight-binding approximation. All calculated voltage-current characteristics have features with negative differential resistance.

**РАСЧЕТЫ КООРДИНАЦИИ АТОМА АЗОТА
В РЕШЕТКЕ АЛМАЗА КЛАСТЕРНЫМ МЕТОДОМ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ**

**Н. А. Поклонский, Е. Ф. Кисляков, О. Н. Бубель,
С. А. Вырко**

Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь; e-mail: poklonski@bsu.by

Полуэмпирическим методом РМЗ молекулярных орбиталей исследована примесь замещения азота в алмазе (P1-центр; азот в C-форме). Найдены стационарные состояния атома азота в решетке алмаза и рассчитана координата реакции для переходов между ними.

В качестве модели P1-центра в алмазе рассматривался углеродный кластер точечной симметрии T_d , в центре которого находится атом азота (рис. 1). Связь рассчитываемой ячейки с остальной частью кристалла алмаза имитировалась замещением (пассивацией) внешних оборванных углеродных связей атомами водорода.

Расчеты проводились полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей РМЗ [1]. Расчет алмазного кластера без азота с полной оптимизацией геометрии приводит к конфигурации с симметрией T_d , при этом длины связей центрального атома углерода с четырьмя ближайшими соседями равны 0.15516 нм. Экспериментальное значение длины C–C-связи в кристалле алмаза 0.15445 нм [2]. Для рамановской моды (комбинационного рассеяния света в

алмазе) с симметрией T_2 наши расчеты дают 1340.25 см^{-1} . Измеренная [2] частота моды – 1332.5 см^{-1} .

Исследования Р1-центра методом электронного парамагнитного резонанса показывают [3], что он имеет симметрию C_{3v} , т. е. происходит смещение атома азота из узла кристаллической решетки в направлении [111].

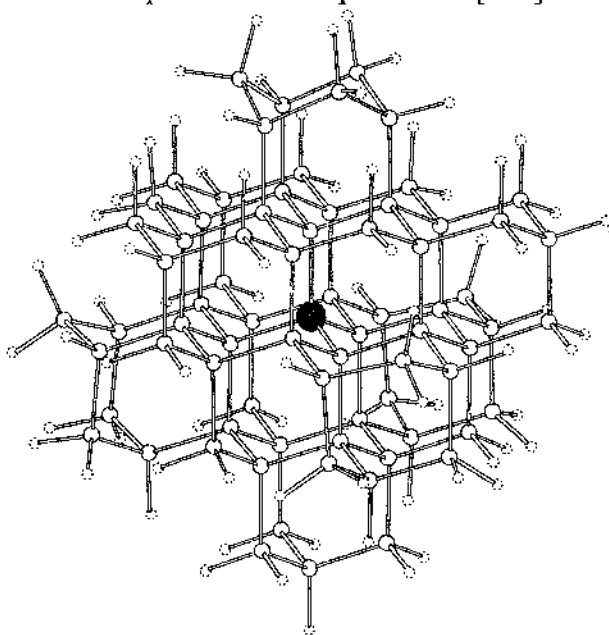


Рис. 1. Кластер $C_{74}H_{76}N$; атом в центре – азот. Атомы водорода расположены по периферии кластера и обозначены пунктиром

Для направления [111] смещения атома азота из узла решетки рассчитана соответствующая координата реакции (изменялось расстояние r_N атома азота до одного из ближайших атомов углерода, а все остальные геометрические параметры оптимизировались, что приводило к C_3 -симметричной конфигурации). Результаты расчета энтальпии образования Р1-центра приведены на рис. 2. Видно, что

при смещении атома азота в этом направлении имеются два устойчивых положения равновесия. Глобальному минимуму соответствует конфигурация с симметрией C_3 (возможны четыре эквивалентные конфигурации в соответствии с числом $[111]$ -направлений в решетке алмаза), для которой одна из четырех N–C-связей удлиняется до 0.18424 нм, три другие равны 0.15356 нм. При этом атом азота приобретает электрический заряд +0.275 элементарного заряда, а атом углерода –0.25 и в системе появляется дипольный момент 1.634 Д.

Имеется еще метастабильное состояние с симметрией T_d (атом азота расположен в центре элементарной ячейки алмаза), для которого длины всех четырех N–C-связей равны 0.15893 нм. Метастабильное состояние ($H = 251.843$ ккал/моль) находится на 51.91 мэВ выше основного. В данном случае заряд атома азота +0.314, а четыре ближайших к нему атома углерода имеют заряды по –0.0927 каждый, так что дипольный момент кластера равен нулю.

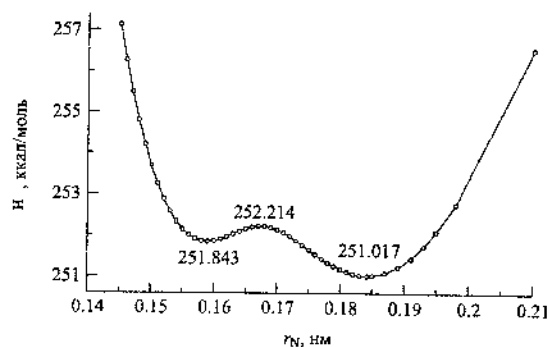


Рис. 2. Зависимость энтальпии H образования азотной примеси замещения в алмазе (P1-центра, азота в C-форме) от длины N–C-связи r_N для кластера (рис. 1). Указаны значения энтальпии в трех экстремальных точках

Переходное между основным и метастабильным состояние, так же как и основное, имеет симметрию C_3 . На рис. 2 переходному состоянию соответствует длина N–C-связи $r_N = 0.167$ нм и энтальпия 252.214 ккал/моль. В колебательном спектре системы (кластера $C_{74}H_{76}N$) при этом имеется одна отрицательная полносимметричная мода 484 см^{-1} . Заряд атома азота в переходном состоянии $+0.31$, а углерода -0.163 ; дипольный момент системы 0.83 Д.

Определен также ионизированный азотный дефект, т. е. P1-центр в зарядовом состоянии $+1$. В таком случае вычисления дают только один минимум с симметрией T_d и длиной N–C-связи 0.1574 нм.

Таким образом, P1-центр имеет сложную структуру координации. Это может привести к наблюдавшемуся в [4] эффекту инвертирования сигнала электронного парамагнитного резонанса с ростом микроволновой мощности при переходах между различными состояниями P1-центра под действием фононов кристаллической матрицы алмаза.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф05-281).

Литература

1. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods // J. Comp. Chem. 1989. Vol.10, No.2. Pp.209–264. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I Method // J. Comp. Chem. 1989. Vol.10, No.2. Pp.209–220; Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II Applications.// J. Comp. Chem. 1989. Vol. 10, No. 2. Pp. 221–264.
2. Semiconductors – Basic Data / Ed. O. Madelung. 2nd ed. Berlin: Springer, 1996. 317 p.

3. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond / Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L., Lasher G. J. // Phys. Rev. 1959. Vol.115, No.6. Pp.1546–1552.
4. Поклонский Н. А. Инвертирование при нормальных условиях сигнала электронного парамагнитного резонанса P1-центра в монокристалле синтетического алмаза // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, № 7. С.61–68.

**CALCULATIONS OF NITROGEN ATOM
COORDINATION IN DIAMOND LATTICE
BY MOLECULAR ORBITAL CLUSTER METHOD**

**N. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, O. N. Bubel,
S. A. Vyrko**

Belarusian State University, Minsk, Belarus

Molecular orbital calculations (PM3) of nitrogen substitution impurity in diamond (P1-center; nitrogen in C-form) have been performed. Stationary states of nitrogen atom in diamond lattice have been found and reaction coordinate for transitions between them has been calculated.

ХАРАКТЕР ЧЕРЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Н. А. Поклонский, Е. Ф. Кисляков, О. Н. Бубель,
С. А. Вырко

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: poklonski@bsu.by

Полуэмпирическим методом РМЗ молекулярных орбиталей исследованы углеродные нанотрубки типов *zig-zag* (9, 0) и *armchair* (5, 5). Расчеты показывают, что основными состояниями углеродного каркаса обеих нанотрубок являются кекулевские структуры с разностью длин связей 0.003 нм. Для трубки (5, 5) найдено также переходное состояние с периодом вдоль оси нанотрубки в три раза меньшим, чем для кекулевской структуры.

Знание деталей атомной структуры углеродных нанотрубок важно при исследовании их низкотемпературной электро- и теплопроводности.

В отличие от графитового слоя, где чередование длин углеродных связей отсутствует [1], одномерные структуры подвержены пайерлсовским дисторсиям [2]. Это явление хорошо изучено для случая проводящих полимеров [3]. Возможность пайерлсовских дисторсий в углеродных нанотрубках очевидна, начиная с самой ранней работы [4], предсказывающей новый тип одномерных проводников, но количественные оценки этого явления до сих пор противоречивы [5].

Нами выполнены расчеты полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 (программа MORAC [6]) однослойных акиральных углеродных нанотрубок *zig-zag* (9, 0) и *armchair* (5, 5), которые при равных длинах связей должны быть металлическими [7]. Использовалась модификация [8] программы для бесконечно длинных одномерных периодических структур. Исследована зависимость результатов от величины используемого при расчетах кластера. Максимальное число атомов углерода в кластере 240.

Результаты расчета для углеродной нанотрубки (5, 5) представлены на рис. 1. Такой тип димеризации с утроением периода вдоль оси нанотрубки геометрически допустим для всех нанотрубок типа *armchair*, что приводит к появлению энергетической щели в их электронном спектре. При этом имеются три эквивалентных состояния, смещенных относительно друг друга на треть периода. Результаты расчета переходного состояния между этими конфигурациями показаны на рис. 1, б. Его энергия больше на 3 мэВ на атом углерода, чем энергия основного состояния (рис. 1, а).

Для трубок типа *zig-zag* ($n, 0$) кекулевская димеризация химических связей геометрически допустима, когда n кратно трем, т. е. для всех металлических, в соответствии с [7], трубок. Утроения периода вдоль оси нанотрубки, как в случае *armchair*, не происходит. Результаты расчетов для трубки (9, 0) приведены на рис. 2. Как и в случае трубки (5, 5), имеются две немного различающиеся длинные b, b' и короткие a, a' углерод-углеродные связи.

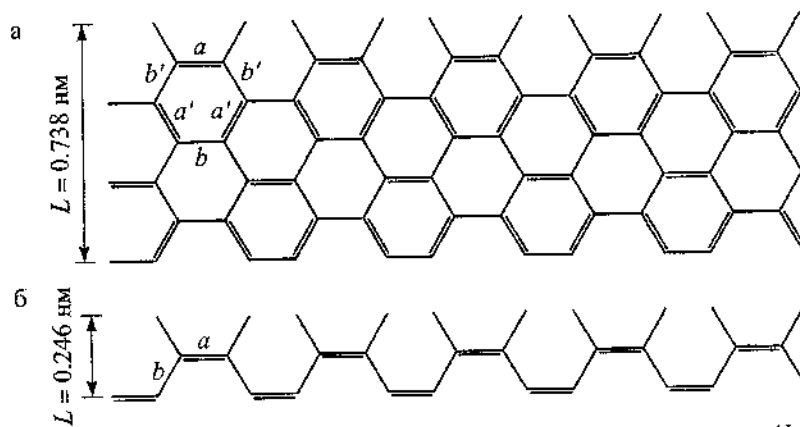


Рис. 1. Элементарные ячейки, развернутые в плоскости рисунка (L — период вдоль оси углеродной нанотрубки). а) основное состояние (кекулевская структура) нанотрубки (5, 5). Длины связей: $a = 0.14047$ нм, $a' = 0.14062$ нм, $b = 0.14335$ нм, $b' = 0.14332$ нм. б) переходное состояние нанотрубки (5, 5). Длины связей: $a = 0.14201$ нм, $b = 0.14256$ нм

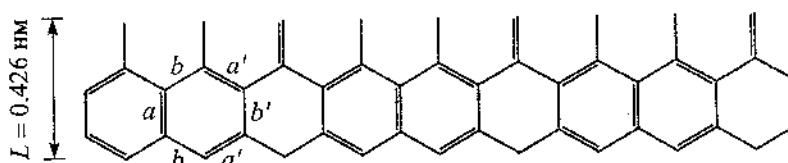


Рис. 2. Элементарная ячейка, развернутая в плоскости рисунка, основного состояния (кекулевская структура) нанотрубки (9, 0). Длины связей: $a = 0.14013$ нм, $a' = 0.14076$ нм, $b = 0.14351$ нм, $b' = 0.14289$ нм. L — период вдоль оси нанотрубки

Таким образом, расчеты показывают, что все металлические (в приближении сильной связи [7]) углеродные нанотрубки в основном энергетическом состоянии димеризованы по типу Кекуле. Это должно проявляться в их низкотемпературной проводимости и других физико-химических свойствах.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № ФР06-075).

Литература

1. Anno T., Coulson C. A. The structure of graphite // Proc. Roy. Soc. (London). 1961. Vol.A264. No.1317. Pp.165–175.
2. Peierls R. E. Quantum Theory of Solids. New York: Oxford Univ. Press, 1955. 108 p.
3. Heeger A. J., Kivelson S., Schrieffer J. R., W.-P. Su. Solitons in conducting polymers // Rev. Mod. Phys. 1988. Vol.60, No.3. Pp.781–850.
4. Mintmire J. W., Dunlap B., White C. T. Are the fullerene tubules metallic? // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, No.5. Pp.631–634.
5. Sédéki A., Caron L. G., Bourbonnais C. Electron-phonon coupling and Peierls transition in metallic carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, No. 11. Pp. 6975–6978.
6. Stewart J. J. P. MOPAC Manual. 7th ed., 1993.
7. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, No. 10. Pp. 1579–1581.
8. Stewart J. J. P. MNDO cluster model calculations on organic polymers // New Polymeric Materials. 1987. Vol.1, No.1. Pp. 53–61.

BOND ALTERNATION CHARACTER IN CARBON NANOTUBES

Ń. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, O. N. Bubel, S. A. Vyrko

Belarusian State University, Minsk

Molecular orbital calculations (PM3) of *zig-zag* (9, 0) and *armchair* (5, 5) carbon nanotubes have been performed. The calculations show, that the ground states of carbon frame of both nanotubes are Kekule structures with bond length difference 0.003 nm. For (5, 5) tube it is also found transition state with period along nanotube axis by three times less than for Kekule structure.

**ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРОИДОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ
И ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТОВ,
АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ**

**И. А. Рапкован¹, А. П. Краснов², В. А. Никитин³,
М. Е. Казаков¹**

¹ООО НПЦ «УВИКОМ», Мытищи, Россия;

uvicom@topnet.ru,

²Институт элементоорганических соединений РАН

им. Н. А. Несмеянова, Москва, Россия; krasnov@ineosac.ru

³ЗАО «Астрин-Холдинг», Санкт-Петербург, Россия

Исследовано влияние двух типов фуллероидов – ас-
траленов и нанотрубок – на физико-механические
свойства углепластиков. Экспериментально уста-
новлено усиление межфазной адгезии и повышение
износостойкости композитов при трении

Введение

Армирующие углеволоконистые (УВ) наполнители, по-
мимо усиливающего эффекта придают полимерным компо-
зициям такие специфические свойства, как электро-
проводность, теплопроводность, антифрикционность, изно-
состойкость и т. д. Уникальное сочетание перечисленных
свойств с высокой технологичностью переработки термопла-
стичных углепластиков существенно расширило область их
применения и позволило успешно конкурировать с цветны-
ми металлами. В [1] показано, что реализация прочности ар-
мирующего наполнителя зависит от его модуля упругости и

параметров масштабной зависимости прочности, адгезии между волокном и полимером, а также от релаксационно-диссипативных свойств матрицы. Одним из перспективных направлений повышения эффективности армирования являются нанотехнологии [2]. В исследуемых материалах даже при содержании наполнителя порядка долей процента практически весь полимер переходит в состояние граничного слоя, характеризующегося повышенными по сравнению с базовым полимерным связующим упругопрочностными показателями, что должно способствовать улучшению совместности с таким жестким наполнителем, как УВ. В качестве модифицирующих наночастиц выбраны фуллероидные системы – нанотрубки и астралены [3]. Углеродные нанотрубки и астралены отличаются существенной анизотропией формы. В результате на границах раздела фаз в топологических зонах с неоднородным потенциалом данные частицы поляризуются и превращаются в диполи с дипольным моментом, огромным по сравнению с дипольными моментами обычных молекул. Это должно способствовать усилению адгезионного взаимодействия и повышению плотности матрицы. Следствием подобных изменений может стать повышение прочности и износостойкости углепластиков.

Цель настоящей работы – изучить влияние фуллероидов на прочностные и трибологические свойства термопластичных углепластиков.

Эксперимент

Для исследования выбраны волокнистые наполнители ПАН-УВ марки Т-300 (Япония) (параметры масштабной зависимости прочности $A = 2,67$, $B=0,12$; модуль упругости 235 ГПа), ПАН-УВ марки ЭЛУР-01П и ГЦ-УВ марки УВИС-

22Н (Россия). Полимерные матрицы – полиамид-12 (пленка), полиамид-6 (гранулы). Наномодификаторы – суспензия полидисперсных нанотрубок в растворе ашпрета ПНК (1 г/0,1 л) и суспензия астраленов в ацетоне (1г/0,1л). Наномодификаторы для исследований предоставлены ЗАО «Астрин-Холдинг»). Для оценки изменения адгезии изготовлены композиты с одиночным волокном Т-300 и пленочной матрицей полиамид-12, как необработанной, так и обработанной суспензиями нанотрубок и астраленов в ацетоне (1 г/0,1 л). Образцы были получены и испытаны по методике [3]. Образцы из однонаправленных композитов на основе ПАН-УВ марки ЭЛУР-0,1 (Россия) и полиамида-12 получены по технологии film-stacking при температуре 210 °С и испытаны на изгиб. Методом двушнековой экструзии получены хаотично армированные композиты на основе УВИС-22Н, обработанные традиционным ашпретом и 3 % -й суспензией нанотрубок в ПНК и полиамида-6. Образцы для испытаний изготовлены методом литья под давлением. Упругопрочностные характеристики композитов определяли на универсальной разрывной машине Instron 2012. Фрикционные испытания образцов композитов (диаметр втулки 22х12 мм, высота 3 мм), полученных литьем под давлением, проводили на машине торцевого трения типа И-47, контртело – втулка из стали 3х13. Машина позволяет замерять температуру вблизи (0,5 мм) фрикционного контакта, коэффициент трения, износ образца и металлического контртела. Условия испытания: нагрузка 0,1 МПа, скорость 1 м/с. Время испытаний 6 ч.

Адгезионные показатели пары т-300-па-12

Вид наночастиц	$l_{кр}$, мм	l/d	τ , МПа
-	0,78	122	21,2
Нанотрубки	0,75	117	22,5
Астралены	0,615	96	28,0

Как видно из табл. 1, обработка полимерной матрицы фуллероидами способствует улучшению межфазного взаимодействия, усилению адгезии, что должно повысить прочностные показатели композита. Обработка астраленами оказалась более эффективной. Прочность при изгибе однонаправленных композитов на основе ЭЛУР-01П и ПА-12, модифицированных нанотрубками и астраленами, возросла на 8 и 10 % соответственно. Кроме того, следует отметить незначительное, но достоверное увеличение плотности композитов с модифицированной матрицей с учетом того, что выкладка препрегов и условия прессования композитов были одинаковы. Это свидетельствует о структурировании матрицы, сопровождающемся изменением ее упругих и релаксационно-диссипативных свойств. Хаотично армированные полиамидные угленпластики широко применяются в узлах трения в качестве антифрикционных самосмазывающихся материалов. Недостатком названных композиций является нестабильный характер трения. На поверхности трения контртела присутствуют продукты переноса, что объясняется повышенной адгезией полярной матрицы ПА-6 к стальному контртелу и термоокислитель-

ной нестабильностью композиции в целом. Модифицирование композиций путем введения неполярных полимерных добавок решает данную задачу, но при этом снижаются упругопрочностные характеристики [4]. Способность фуллеренов тормозить термоокислительную деструкцию [3] дала основание выбрать фуллероиды для стабилизации характера трения углепластиков. В табл. 2 и 3 приведены результаты сравнительных механических и фрикционных испытаний хаотично армированных углеродным волокном УВИС-22Н полиамидов ПА-6.

Таблица 2

Упругопрочностные показатели хаотично армированных УВИС-22Н полиамидов ПА-6

Номер образца	Содержание углеродных волокон, %	Обработка углеродными волокнами	$\sigma_{из.}$, МПа	E , ГПа	a , кДж/м ²
1	18	Без обработки	150	5,4	21
2	29,1		190	7,6	19
3	14	Нанотрубки	150	4,3	24
4	25,3		184	6,8	21

Улучшение трибологических свойств средненаполненных углепластиков (образец 3) может быть обусловлено образованием особой структуры по всей массе материала. Возникающая структура характеризуется образованием особых межфазных слоев вокруг каждой наночастицы, что следует и из сравнения образцов 3 и 4 (табл. 3).

Таблица 3

Данные трибологических испытаний

Но- мер об- разца	Содер- жание углерод- ного волокна, %	Обработка углерод- ными волокна- ми	Износ композита в течение 5 ч, гх10 ⁻⁴ после прира- ботки	Контакт- ная темпера- тура, °С	Кoeff- фициент трения
1	18	Без обра-	На стабильное трение не вышел		
2	29,1	ботки	23	30	0,15
3	14	Нано-	18	40	0,17
4	25,3	трубки	10	40	0,2

Таким образом, определяющим фактором во фрикционных свойствах в полиамидном нанокомпозите является возникающая фуллероидполиамидная структура с ограниченной подвижностью полиамидных цепей и большей устойчивостью в процессе изнашивания. Прочная сорбция полиамида на фуллероидах свидетельствует о внедрении наночастиц в сетку водородных связей. Образование таких новых физических узлов в полимерном теле снижает возможность ориентации и движения продуктов трибохимических превращений полиамида по направлению трения и повышает износостойкость.

Литература

1. Корабельников Ю. Г., Силуянов О. Ф., Тамуж В. П. Основные механизмы реализации механических свойств армирующих волокон в однонаправленном композите //

- Механика композитных материалов. 1987. № 2. С. 270–274.
2. Пономарев А. Н. Нанотехнология и наноструктурные материалы // Индустрия. 2002. № 1. С. 12-13.
 3. Тамуж В. П., Корабельников Ю. Г., Рашкован И. А. и др. Определение масштабной зависимости прочности волокнистых наполнителей и оценка их адгезии к матрице по результатам испытаний элементарного волокна в блоке полимера // Механика композитных материалов. 1991. № 4. С. 641–647.
 4. Rashkovan I. A., Krasnov A. P., Kazakov M. Ye., Kulachinskaya O. Thermoplastic carbon fiber filled composites frictional device B // Naukoyemkiye tehnologii. 2002. Vol. 3, No. 1. С. 9–15.

**INFLUENCE OF FULLEROIDS ON STRENGTH
AND FRICTION PROPERTIES OF THERMOPLASTICS
REINFORCED BY CARBON FIBBER**

**I. A. Rashkovan¹, A. P. Krasnov², V. A. Nikitin³,
M. E. Kazakov¹**

¹Uvikom Ltd., Mytischy, Russia; uvikom@topnet.ru.

²A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,
Russian Academy of Science, Russia; krasnov@ineosac.ru

³Astrin-Holding, St. Petersburg, Russia

Influence of two types of fullerooids (astalens and nanotubes) on physical-mechanical properties of carbon plastics have been investigated. Strengthening of interphase adhesion and increase of wear resistance under friction have been experimentally established.

ФУЛЛЕРЕНОВАЯ ЧЕРНЬ КАК ЭФФЕКТИВНАЯ ДОБАВКА В СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

С. Д. Куш¹, В. И. Комарова², А. И. Комаров²,

¹ Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия; ksd@icp.ac.ru

² Институт механики и надежности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; komarova@inmash.bas-net.by

Добавление фуллереновой черни в масло в количестве 0,5–7 мас. % приводит к заметному улучшению характеристик трения пары сталь – сталь.

Введение

Одним из перспективных способов повышения триботехнических характеристик и работоспособности пар трения является использование в качестве добавок к смазочным материалам (СМ) наноразмерных частиц углеродных материалов. В работе [1] показана перспективность применения фуллеренов и фуллеренсодержащих саж. Нами изучено влияние добавок фуллереновой черни (ФЧ) в масло при граничном трении и в зону фрикционного контакта при сухом трении на триботехнические свойства пары трения сталь – сталь.

Результаты и обсуждение

Фуллереновая чернь, или рентгеноаморфный углерод, является основным продуктом испарения графита посредством энергии электрической дуги или лазерного испарения. В отличие от обычно применяемых методов, раз-

работанные нами условия испарения графита обеспечивают получение ФЧ с размером частиц (данные туннельной электронной микроскопии (ТЭМ)) 40–50 нм (рис.1), температурой начала окисления 280 °С, одной двойной С = С-связью на 3–5 атомов углерода, с выходом до 91 % на испаренный графит [2]. Удельная поверхность азота для ФЧ составляет 287 м²/г.

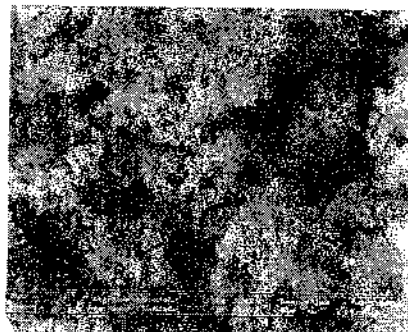


Рис. 1. Микроснимок фуллереновой черни (туннельная электронная микроскопия)

Исследование влияния ФЧ на триботехнические свойства проводилось на образцах из стали 45, микротвердость которых составляла 4600 МПа, в паре с закаленной сталью 65Г. Сравнительные триботехнические испытания осуществлялись по схеме возвратно-поступательного перемещения контртела (скорость 0,1 м/с) относительно неподвижного образца в режиме трения без СМ и трения со смазкой при давлении 1 и 5 МПа в первом случае, 10 МПа – во втором. В качестве СМ использовалось масло И-40А без ФЧ и с добавками ее порошка в количестве, 0,5–7 мас.%, при этом капля смазки перед испытаниями наносилась на поверхность образца. При трении без СМ

фуллереновая чернь перед испытаниями наносилась на поверхность образца в количестве 0,25–0,50 мг/см². Величина износа в ходе испытаний образцов измерялась по потере массы с последующим пересчетом в линейный износ.

Как свидетельствуют данные металлографических исследований поверхности трения, процесс триботехнических испытаний без СМ стали 45 по стали 65Г сопровождается интенсивным адгезионным взаимодействием материалов этой пары. На поверхности трения стали 45 образуется полосчатый микрорельеф со следами схватывания. Среднее значение интенсивности линейного изнашивания при $p = 1$ МПа составляет $I_h = 2,2 \cdot 10^{-9}$. Микротвердость стали возрастает и составляет 5900 МПа. Коэффициент трения на начальных стадиях, соответствующих периоду приработки, увеличивается, а затем на стадии установившегося изнашивания практически не изменяется и его величина соответствует $f = 0,45–0,47$ (рис. 2, а).

При внесении в зону трения образцов ФЧ в количестве 0,25 и 0,50 мг/см² общий характер зависимости величины f этой пары от пути трения сохраняется (рис. 2а). Такое содержание ФЧ на контактирующих поверхностях стали приводит к небольшому изменению уровня значений коэффициента трения. Заметно его снижает (20 %) до уровня $f = 0,37–0,40$ введение ФЧ в зону трения стали в количестве 0,38 мг/см². В этом случае по сравнению с сухим трением без ФЧ средняя интенсивность изнашивания уменьшается в 1,7 раза до значения $I_h = 1,3 \cdot 10^{-9}$. Напротив, при содержании в зоне трущихся поверхностей ФЧ 0,50 мг/см² отмечается рост величины I_h , до $4,2 \cdot 10^{-9}$.

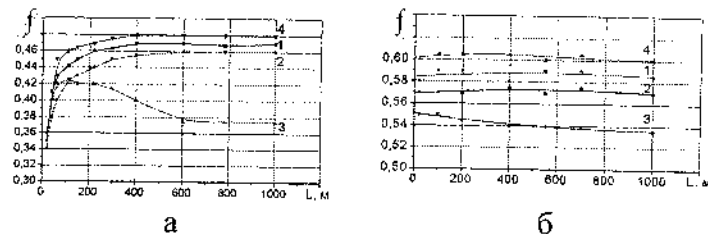


Рис. 2. Зависимость коэффициента сухого трения стали от пути трения при давлении 1 МПа (а), 5 МПа (б): 1 – без ФЧ; 2, 3, 4 – при ее содержании 0,25; 0,38; 0,50 мг/см²

С увеличением давления фрикционных испытаний без СМ стали по стали до 5 МПа без ФЧ и с ее добавками уровень f во всех случаях на стадии установившегося износа повышается до 0,55–0,60 (рис. 2, б). Интенсивность линейного изнашивания также возрастает: при трении без ФЧ величина $I_h = 9,7 \cdot 10^{-9}$, а в ее присутствии в зоне контакта в количестве 0,25; 0,37; 0,50 мг/см² составляет соответственно $5,5 \cdot 10^{-9}$; $3,3 \cdot 10^{-9}$; $9,4 \cdot 10^{-9}$. Из приведенных данных следует, что, как и в случае 1 МПа, присутствие ФЧ в количестве 0,25; 0,37 мг/см² при 5 МПа приводит к снижению средней интенсивности изнашивания по сравнению с трением без ФЧ. Отметим, что поверхности трения стали во всех случаях испытания при 5 МПа характеризуются наличием полосчатого микрорельефа со следами глубинного вырывания. Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что применение фуллереновой черни при трении стали по стали без СМ при давлении 5 МПа не обеспечивает заметного улучшения условий трения по сравнению с испытаниями без ФЧ.

Использование смазочного материала И-40А приводит к существенному снижению коэффициента трения па-

ры сталь 45–сталь 65Г – до $f = 0,13$ (рис. 3). После испытаний при 10 МПа (путь трения 800 м) коэффициент трения устанавливается на уровне $f = 0,12$. Средняя интенсивность изнашивания образца стали составляет $I_h = 9,2 \cdot 10^{-9}$.

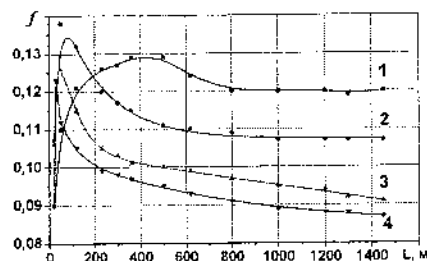


Рис. 3. Зависимость коэффициента граничного трения стали от пути трения: 1 – масло И-40А; 2, 3, 4 – содержание ФЧ в масле 0,5; 3; 5 мас. % соответственно

Добавление в масло И-40А порошка ФЧ (0,5–7 мас. %) приводит к некоторому увеличению коэффициента трения на стадии приработки, которая с ростом концентрации ФЧ в масле сокращается (рис. 3). Вместе с тем уже после 50–200 м пробега коэффициент трения заметно уменьшается и достигает значений $f = 0,08–0,11$, что примерно на 10–30 % ниже его значений для стадии установившегося изнашивания в случае испытаний с маслом, не содержащим ФЧ. При этом рост содержания фуллереновой черни в масле приводит к последовательному снижению коэффициента трения, формированию выглаженной поверхности трения с повышенным уровнем микротвердости (5900–6400 МПа) и весьма низкому уровню интенсивности изнашивания ($I_h = 5,1 \cdot 10^{-10}$), что свидетельствует об

образовании на поверхности трения стали износостойких структур.

На основании полученных результатов можно заключить, что добавление ФЧ в масло заметно улучшает характеристики трения пары сталь – сталь. Такой эффект может быть связан с тем, что ФЧ по своему строению описывается чередующимися несопряженными одинарными и двойными связями и ее химические свойства аналогичны таковым для алкенов. Кроме этих связей, концентрация которых велика, имеются оборванные связи (одионочной линией в ЭПР– спектре с g-фактором 2.0023), их концентрация значительно меньше (один парамагнитный центр на 1200–3000 атомов С) [3, 4]. По функциональным группам, за исключением парамагнитных центров, ФЧ сходна с фуллеренами и, вероятно, подобно фуллеренам [5], взаимодействует с радикалами. По сравнению с фуллеренами, ФЧ не сублимируется, не окисляется и не образует абразивных эпоксидов. Можно ожидать, что использование радикальной «ловушки» и одновременно парамагнитного материала в зоне трения модифицирует поверхность, уничтожая нескомпенсированные и оборванные связи поверхности трения за счет улавливания и рекомбинации. Эти эффекты, возможно, улучшают функционирование зоны трения из-за ингибирования процесса разложения смазки и процесса износа трущегося металла по радикальному механизму.

Выводы

Добавление фуллереновой черни в масло в количестве 0,5-7 мас. % приводит к заметному улучшению характеристик трения пары сталь – сталь.

Литература

1. Гинзбург Б. М., Байдакова М. В., Киреевко О. Ф., Точильников Д. Г., Шепелевский А. А. Влияние фуллере-на C_{60} , фуллереновых саж и других углеродных мате-риалов на граничное трение скольжения металлов // ЖТФ. 2000. Т. 70, вып.12. С.87–97.
2. Kushch S. D., Muradyan V. E. et al. Optimization of production conditions of reactive fullerene black catalyzing dehydrocyclization of n-alkanes // Hydrogen Material Sci-ence and Chemistry of Metal Hydrides: Proc. of the VII-th Intern. Conf., Alushta, Crimea, Ukraine; Sept. 16–22, 2001. Kiev: ADEF-Ukraine. Pp.512–513.
3. Kushch S. D., Fursikov P. V. et al. Fullerene Black: Rela-tionship between catalytic activity in n-alkanes dehydro-cyclization and reactivity in oxidation, bromination and hy-drogenolysis // Eurasian Chemico-Technological J. 2001. Vol.3, No.2. Pp.131–139.
4. Kulikov A. V., Kushch S. D. et al. ESR Study of fullerene black // Applied Magnetic Resonance. 2002. Vol.22. Pp.539–550.
5. McEwen Ch. N., McKay R. G., Larsen B. S. C_{60} as a radi-cal sponge // JACS. 1992.Vol.114. Pp. 4412–4414.

FULLERENE BLACK AS EFFECTIVE ADDITIVE INTO LUBRICANTS

S. D. Kushch ¹, V. I. Komarova ², A. I. Komarov ²,

¹Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, RF; ksd@icp.ac.ru

²Institute of Mechanics and Assurance of Mashines
NAS of Byelorussia, Minsk, Byelorussia Republic;
komarova@inmash.bas-net.by

Fullerene black additive into oil in quantity of 0.5–7 %
wt. leads to friction improvement of steel - steel pair.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФАЗЫ ФУЛЛЕРИТА C₆₀:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

**А. В. Егоров¹, А. В. Кречетов², П. С. Самохвалов¹,
В. Г. Кыгин², Е. В. Скокан¹, В. А. Кульбачинский²,
И. В. Архангельский¹**

¹МГУ им. М.В. Ломоносова; Химический факультет,
119992, ГСП-2, Москва, Россия; fullerene@nm.ru

²МГУ им. М.В. Ломоносова; Физический факультет,
119992, ГСП-2, Москва, Россия; krechetovav@mail.ru

Проведено исследование парамагнитных центров в образцах фуллерита с ГПУ-кристаллической решеткой, с содержанием ГПУ фазы около 95 %, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в диапазоне температур от 298 до 106,5 К. Определены g-факторы и ширина линий ЭПР спектров. Проанализированы характерные отличия в спектрах фуллерита с ГПУ-кристаллической решеткой от стабильного ГЦК-фуллерита. Определены некоторые структурные и электрические свойства образцов интеркалятов NaC₆₀, Na₄C₆₀ и Na₆C₆₀, полученных различными способами.

При кристаллизации фуллерена C₆₀ из растворов или из газовой фазы довольно редко формируется правильная гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза. Часто дефектом является чередование трехслойных плотнейших упаковок (ГЦК-структура) с двухслойными (гексагональная плотная упаковка (ГПУ) молекул C₆₀). Этот факт помог

сформулировать цель и провести структурное модифицирование фуллерита C_{60} , т. е. синтезировать гексагональную модификацию фуллерита C_{60} [1].

Цель работы - получение метастабильного, по отношению к ГЦК-структуре, ГПУ-фуллерита C_{60} , поэтому выбраны методики синтеза быстрой кристаллизации. При осаждении из раствора C_{60} в *n*-гексане (метод осаждения или высаливания) или быстром замораживании растворов C_{60} с последующей криоэкстракцией растворителя *n*-гексаном получают клатраты C_{60} с *n*-гексаном, в которых молекулы *n*-гексана случайно распределены в пустотах кристаллической структуры C_{60} . Термолиз только такого клатрата приводит к образованию ГПУ-фазы.

Отжиг в вакууме гексанового клатрата, а затем образца, трансформированного в ГПУ-фазу, не приводит к фазовому переходу в более стабильную ГЦК-фазу, а при температуре ~ 1200 К начинается распад углеродного каркаса C_{60} . К фазовому превращению в более устойчивую ГЦК-структуру приводят лишь воздействия, вызывающие сдвиговую деформацию.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) был обнаружен обратимый переход из ГПУ-фазы в состояние «ориентационного стекла» при 220 К. Ориентационный характер перехода подтверждается данными температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C [2]. Изучение процессов сублимации фазы и растворения не выявило отличий в поведении обеих фаз. Химические свойства ГПУ- и ГЦК-фуллерита C_{60} на примере твердофазного фторирования оказались идентичными [3].

Парамагнитные центры в образцах фуллерита C_{60} с ГПУ- и ГЦК-структурой исследованы методом ЭПР. В спектрах наблюдается узкая линия с g -фактором, близким к 2,0020 (во всем диапазоне температур, при которых снимались спектры). Такое значение g -фактора совпадает со значением g -фактора кислородных дефектов $C_{120}O$ [4], из чего можно заключить, что в наших образцах присутствуют кислородные комплексы. Следует отметить, что они достаточно устойчивы, так как ЭПР-ампулы с образцами были вакуумированы. Число спинов на грамм в исследованных образцах оказалось равным 10^{17} – 10^{18} , т. е. примерно один спин на одну тысячу молекул фуллерена. В то же время в ЭПР-спектрах наблюдаются особенности, различные для спектров фуллеритов с ГЦК- и ГПУ- кристаллическими решетками: дополнительные пики, отмечены на рис. 1 вертикальной чертой.

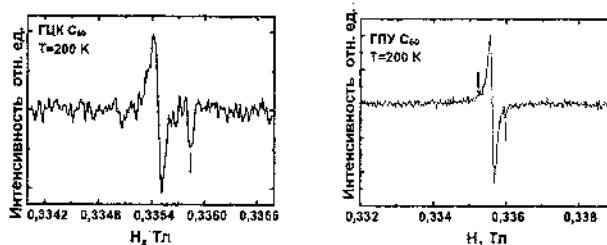


Рис. 1. ЭПР-спектры ГЦК- и ГПУ- фуллеритов при $T = 200$ К

Поскольку соотношение амплитуд наблюдаемых особенностей и основной линии не зависит от мощности микроволнового излучения и температуры, эти особенности могут быть объяснены анизотропией g -фактора. В фуллерите с ГЦК-решеткой анизотропия g -фактора соответствует аксиальной симметрии парамагнитного центра, а в фуллерите с ГПУ-решеткой – орторомбической симмет-

рии парамагнитного центра [5]. Данное отличие связано с различным окружением парамагнитных центров в фуллеритах с разной решеткой.

Успех структурного модифицирования фуллерита C_{60} объясняется наличием больших пустот в кристаллической структуре фуллерита, соразмерных с молекулами гексана, которые не дают молекулам C_{60} упаковаться в более стабильную трехслойную (кубическую) структуру и тем самым способствуют образованию двухслойной (гексагональной) упаковки. В результате заполнения пустот атомами щелочных металлов (интеркалирование) получен новый класс соединений с разнообразными физико-химическими свойствами: от сверхпроводников до полимеров.

Интеркалирование фуллерита C_{60} атомами натрия проводилось с помощью термобарической (NaC_{60} , Na_4C_{60} и Na_6C_{60}) и электрохимической (NaC_{60}) методик. Интерес к соединениям NaC_{60} и Na_4C_{60} обусловлен тем, что в них обнаружена полимеризация: в случае NaC_{60} образуются одномерные фуллереновые цепочки, а в случае Na_4C_{60} – двумерная фуллереновая сетка. Структура Na_6C_{60} (ГЦК) отлична от интеркалятов других щелочных металлов (ОЦК) того же состава – M_6C_{60} ($M=K, Rb, Cs$), что подразумевает отличие и в их свойствах. В двух тетраэдрических пустотах атомы Na расположены по одному атому, а в октаэдрической пустоте находится кластер из четырех атомов Na [6].

Рентгенографические исследования показали, что оба образца состава NaC_{60} образуют ГЦК-решетку. Параметр решетки у образца, полученного по электрохимической методике, составил $a = 14,12(1) \text{ \AA}$, а образец, полученный

термобарически, имеет $a = 14,18(1) \text{ \AA}$. Вероятно, при электрохимическом синтезе цепочки полимеров длиннее и их расположение в структуре более упорядочено, чем в полимерах, образованных по термобарической методике.

ДСК-исследования в области 300–600 К обнаружили необратимые эндотермические эффекты для каждого образца, которые можно отнести к процессам деполимеризации. В области температур 240–265 К для всех образцов наблюдается обратимый эндотермический эффект, относящийся, по-видимому, к упорядочению анионов C_{60} .

В спектрах ЯМР ^{23}Na образцов состава NaC_{60} и Na_4C_{60} зарегистрированы синглеты: для NaC_{60} химический сдвиг составляет (2,3) м. д. и для Na_4C_{60} – (-8,5) м. д. Наличие синглета в спектрах указывает на полный перенос заряда с атома Na, а различие в значениях химического сдвига – на разные заряды на углеродном каркасе молекул C_{60} (-1 на C_{60} в NaC_{60} и -4 в Na_4C_{60}).

Образец фуллерида натрия Na_6C_{60} , синтезированный по термобарической методике, подвергли трем стадиям отжига: 40 ч при 200 °С, 30 ч при 250 °С и 70 ч при 250 °С. После каждой стадии отжига регистрировались спектры ЯМР на ядрах ^{23}Na и ^{13}C . По изменениям в спектрах можно заключить, что интеркаляция осуществляется за первые две стадии, после третьей обнаружена деградация соединений.

Методом вольтамперметрии исследовалась электропроводность Na_6C_{60} при различных температурах (рис. 2). Для измерений использовалась симметричная электрохимическая ячейка $\text{Pt}/\text{Na}_6\text{C}_{60}/\text{Pt}$, позволяющая изучать только электронную составляющую проводимости.

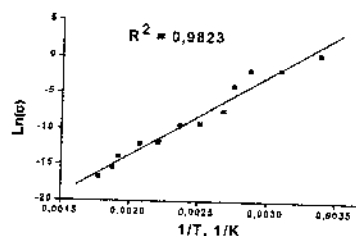


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости (σ) образца Na_6C_{60}

При комнатной температуре значения проводимости $\sigma = 1,56 \text{ См}$, что близко к величине σ для интеркалятов M_6C_{60} ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [7].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 04-03-32784а, № 05-02-17368а и № 04-03-32783а.

Литература

1. Skokan E. V., Arkhangelskii I. V., Izotov D. E., Chelovskaya N. V., Nikulin M. M., Velikodnyi Yu. A. Stability of hexagonal modification of fullerite C_{60} // Carbon. 2004. Vol. 43, No. 4. Pp. 803–808.
2. Izotov D. E., Tarasov V. P., Privalov V. I., Skokan E. V., Arkhangelskii I. V., Velikodnyi Yu. A., Sidorov L. N. Multiaxial reorientation of C_{60} and phase transition in fullerite: theory and NMR experiment // Fullerenes / Ed.: P. V. Kamat, D. Guldi and K. M. Kadish, published by the Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey, 1999. Vol. 7. Pp. 653–664.
3. Алешина В. Э., Борщевский А. Я., Скокан Е. В., Архангельский И. В., Астахов А. В., Шустова Н. Б. Фторирование кубической и гексагональной модификаций C_{60} кристаллическим трифторидом марганца // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып.4. С. 605–606.

4. Reed C. A., Bolskar R. D. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. Pp. 1075–1120.
5. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР, М.: Мир, 1975.
6. Murphy D. W., Rosseinsky M. J., Fleming R. M., Tycko R., Ramirez A. P., Haddon R. C., Siegrist T., Dabbagh G., Tully J. C. and Walstedt R. E. Synthesis and characterization of alkali metal fullerides: A_xC_{60} // J. Phys. Chem. Solids. 1992. Vol. 53, No. 1. Pt. I. Pp. 1321–1332.
7. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego, California, USA, 1996.

**MODIFIED PHASES OF [60]FULLERITE:
SYNTHESIS AND PROPERTIES**

**A. V. Egorov¹, A. V. Krechetov², P. S. Samokhvalov¹,
V. G. Kytin², E. V. Skokan¹, V. A. Kulbachinskii²,
I. V. Arkhangelskii¹**

¹Moscow State University, Chemical Facility, 119992, GSP-2, Moscow, Russia; fullerene@nm.ru

²Moscow State University, Chemical Facility, 119992, GSP-2, Moscow, Russia; krechetovav@mail.ru

The ESR investigation of paramagnetic centers in samples of C_{60} fullerite with HCP crystalline lattice was carried out in the range of temperatures from 298 to 106,5 K. The concentration of HCP phase in the sample is close to 95%. g-factors and line width of ESR spectra were obtained. Characteristic features of ESR spectra of HCP fullerite are analyzed comparatively to FCC fullerite spectra. Structural and electric properties of NaC_{60} , Na_4C_{60} and Na_6C_{60} fullerides, synthesized by different methods, are discussed.

**ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
БАМБУКООБРАЗНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОВОЛОКОН НА СЕРОСОДЕРЖАЮЩЕМ
Fe – Mo-КАТАЛИЗАТОРЕ**

**П. В. Фурсиков¹, А. А. Володин¹, Ю. А. Касумов²,
Ю. М. Шульга¹, Н. И. Шувалова¹, О. Н. Ефимов¹,
А. А. Пасынский³, Б. П. Тарасов¹**

¹Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия; e-mail: btarasov@icp.ac.ru

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо
чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия

³Институт общей и неорганической химии РАН, Москва,
Россия

Проведен синтез углеродных нановолокон пи-
ролизом C_5H_8 на серосодержащем биметаллическом
катализаторе Fe–Mo, осажденном из раствора кар-
бонил-халькогенидного комплекса $\text{Cr}_2\text{MoFe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$ ($\text{Cr}=\eta\text{-C}_5\text{H}_5$) на поверхность под-
ложки $\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$. Показано, что полученные угле-
родные нановолокна обладают преимущественно
«бамбукообразной» структурой с примерно оди-
наковой длиной «сегментов».

Введение

Массивы углеродных нановолокон (УНВ) и нанотру-
бок (УНТ), регулярно расположенных на носителе, имеют
большое значение для практического использования этих
углеродных наноматериалов. Эффективным методом син-
теза подобных массивов является пиролитическое разло-

жение углеводородов на малых частицах катализатора, закрепленных на носителе (подложке). Одна из основных проблем в этом методе – направленный синтез углеродных наноматериалов, обладающих желаемой структурой и физико-химическими свойствами. Как известно, присутствие Mo в 3d-металлическом катализаторе повышает его каталитическую активность в процессах пиролитического роста УНВ [1]. Ранее нами показано, что биметаллические частицы Fe–Mo, находящиеся в виде островковых пленок на подложке SiO₂/Si₃N₄ и полученные методом ВЧ-диодного распыления и фотолитографии, могут быть использованы в качестве катализатора для синтеза одностенных и многостенных УНТ при пиролизе метана [2]. В настоящей работе изучались продукты пиролиза метана на биметаллическом Fe–Mo-катализаторе, содержащем добавки серы. Ожидалось, что присутствие добавок в катализаторе способно влиять на пиролитический процесс роста и тем самым на структуру получаемых УНВ.

Экспериментальная часть

Катализатор получали равномерным смачиванием поверхности антидиффузионного слоя TiN_x, покрывающего подложку SiO₂, раствором гетерометаллического карбонил-халькогенидного комплекса Cr₂MoFe₂(μ₃-S)₂(μ₃-CO)₂(CO)₆ (Cr = η-C₃H₅) [3] и последующим ее высушиванием. Синтез УНВ осуществлялся в условиях проточного газового реактора пиролизом газовой смеси CH₄:H₂ = 10:3 (мол.) при температуре 900 °С в течение 20 мин. Детально процедура синтеза описана в работе [4]. Данные СЭМ и ПЭМ получены на электронном микроскопе JEOL JEM-2000FXII. Исследования методом Оже-спектроскопии

проводились согласно методике [5]. Количественный элементный анализ Оже-спектров выполнялся с площадок размером 100×100 мкм.

Результаты и обсуждение

В нашей предыдущей публикации [2] отмечено, что выбранные температура и состав газовой фазы являются оптимальными для эффективного пиролитического синтеза УНВ на Fe–Mo-катализаторе. Примененная в данной работе процедура приготовления катализатора требовала перед проведением синтеза углеродных наноструктур анализа распределения и химического состава металлических частиц, находящихся на носителе. Изображения во вторичных электронах и данные Оже-спектроскопии (рис. 1) показали неравномерное покрытие подложки катализатора: существуют области с высоким содержанием металлических частиц. Соотношение Fe:Mo в этих областях близко к 2:1. Это хорошо согласуется с атомным соотношением данных элементов в исходном комплексе. Металлические частицы в указанных областях также содержат серу. Для областей с низким содержанием металлических частиц характерно отсутствие Mo и S.

При пиролизе образуется значительное количество углеродных нановолокон, покрывающих поверхность подложки слоем в виде "ковра". Однако "густота" такого покрытия неравномерна. По данным СЭМ, рост нановолокон происходит преимущественно в областях первого типа, т. е. с высокой плотностью катализатора. Данные ПЭМ (рис. 2) показали: УНВ, полученные в ходе пиролиза, обладают преимущественно так называемой «бамбукообразной» структурой.

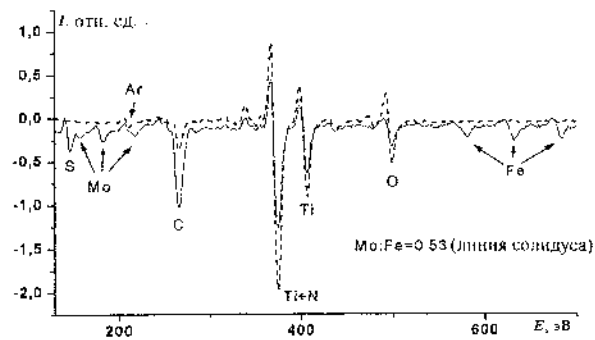


Рис. 1. Оже-спектры катализатора с областей с высокой (сплошная кривая) и низкой (пунктирная кривая) концентрациями частиц

Эти волокна имеют примерно одинаковую длину «бамбуковых» фрагментов, что указывает на периодичность роста углеродных нановолокон.

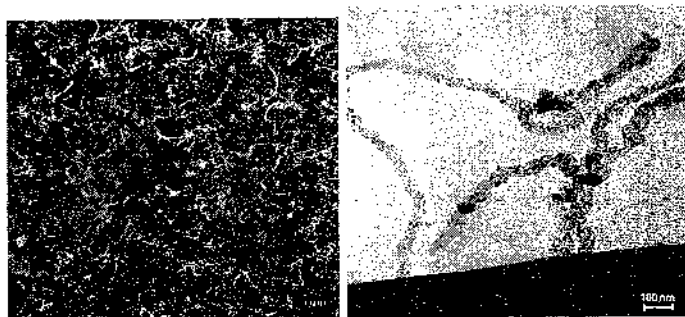


Рис. 2. Данные СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) продуктов пиролиза

Такого рода периодичность процессов, протекающих в ходе пиролитического роста углеродных отложений на металлических катализаторах, объясняется в [6] в рамках модели роста «разложение углеводорода – растворение уг-

лерода в объеме частицы катализатора – высаждение углерода» существованием особых температурных условий в зоне реакции и значений концентраций растворенного в металлических частицах углерода, приводящих к изменениям фазового состава системы металл–углерод при переходе между соответствующими областями диаграмм состояния.

Полученные нами УНВ [2] на биметаллическом катализаторе Fe–Mo, не содержащем иных добавок, имели структуру, совершенно отличную от наблюдаемой в случае применения катализатора Fe–Mo, содержащего серу. Таким образом, есть основания полагать, что вхождение серы в состав металлических частиц переводит систему катализатор–углерод, находящуюся при данных внешних условиях, в упомянутые выше области состояния этой системы.

Работа выполнялась при поддержке грантами МНТЦ № 2760, РФФИ № 04-97255 и Гранта Президента РФ № 1083.

Литература

1. Narutyunyan A. R., Pradhan B. K., Kim U. J. et al. CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under «Soft» Conditions // Nanoletters. 2002. Vol. 2, No. 5. Pp. 525–530.
2. Фурсиков П. В., Володин А. А., Ходос И. И. и др. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом CH_4 на Fe/Mo/SiO₂/Si₃N₄. Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов. ADEU, Kiev, 2005. С. 408–409.
3. Пасынский А. А., Доброхотова Ж. В., Семенова Н. И. и др. Закономерности термораспада карбонилхалькоге-

- нидных кластеров металлов // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 103–109.
4. Володин А. А., Фурсиков П. В., Касумов Ю. А. и др. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем // Изв. АН. Сер. хим. 2005, №10. С. 2210–2214.
 5. Beshenkov V. G., Znamenskii A. G., Marchenko V. A. Phase identification in thin oxide films by AES depth profiling. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya fizicheskaya*. 1998, Vol. 62, No. 3. Pp. 517–522.
 6. Чесноков В. В., Буянов Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // *Успехи химии*. 2000. № 69. С. 675–692.

**PYROLYTIC SYNTHESIS OF BAMBOO-LIKE CARBON
NANOFIBERS OVER THE SULFUR CONTAINING
Fe – Mo-CATALYST**

**P. V. Fursikov¹, A. A. Volodin¹, Yu. A. Kasumov²,
Yu. M. Shulga¹, N. I. Shuvalova¹, O. N. Efimov¹,
A. A. Pasynsky³, B. P. Tarasov¹**

¹Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, Russia; e-mail: btarasov@icp.ac.ru

²Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials
of RAS, Chernogolovka, Russia

³Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow,
Russia

Synthesis of carbon nanofibers was performed by pyrolysis of the CH₄ over the sulfur containing bimetallic catalyst Fe-Mo, which was obtained by the deposition from a solution of carbonyl-chalkogenide complex Cp₂MoFe₂(μ₃-S)₂(μ₃-CO)₂(CO)₆ (Cp=η-C₅H₅) on the surface of a TiN_x/SiO₂ plate. It was shown that the obtained carbon nanofibers have mainly bamboo-like structure exhibiting approximately equal lengths of "segments".

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СТРУКТУРОЙ
ОБРАЗУЮЩИХСЯ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**А. А. Володин¹, П. В. Фурсиков¹, Ю. А. Касумов²,
И. И. Ходос², Б. П. Тарасов¹**

¹Институт проблем химической физики РАН,
г.Черноголовка, Россия; E-mail: btarasov@icp.ac.ru

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо
чистых материалов РАН, г.Черноголовка, Россия

Установлена зависимость структуры углеродных нановолокон от температуры синтеза и состава газовой смеси при использовании в качестве прокатализатора LaNi_yH_x . Разработаны методики синтеза углеродных наноструктур пиролизом метана на Fe – Mo–катализаторах, приготовленных путем химического соосаждения или ВЧ-диодного распыления мишени.

Введение

Строение и свойства углеродных наноструктур (УНС) существенным образом зависят от природы катализатора, температуры синтеза и состава газовой смеси [1]. Известно, что лучшие катализаторы синтеза углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ) – металлы под-

группы железа [2]. Наиболее эффективно используются биметаллические катализаторы, в том числе с редкоземельными металлами [3]. Одним из основных лимитирующих условий получения УНВ и УНТ является размер каталитических частиц, зависящий от условий приготовления катализатора [4]. Использование нанесенных катализаторов или введение второго металла затрудняет агломерацию и способствует селективному росту целевого продукта.

Для синтеза УНС использованы частицы металлического никеля, образующиеся непосредственно в процессе пиролиза при разложении гидридов интерметаллических соединений лантана с никелем, и Fe – Mo-катализаторы, нанесенные на кремниевую подложку методами химического соосаждения или ВЧ-диодного распыления.

Цель работы – установление взаимосвязи между параметрами синтеза и структурой образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок.

Методика эксперимента

Порошки гидрированных интерметаллидов LaNi_5 , LaNi_3 и LaNi_2 с размером частиц 1–10 мкм получали методом водородного диспергирования [5]. Fe – Mo- катализатор, нанесенный на кремниевую пластину методом химического соосаждения, получали из раствора комплекса $\text{Cr}_2\text{MoFe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$ [6]. Другой метод нанесения катализатора, ВЧ-диодное распыление Fe и Mo, был использован для получения тонких Fe – Mo островковых пленок с размером островков 3–5 нм [7]. Каталитический синтез углеродных наноматериалов проводился в проточном газовом реакторе в диапазоне температур 400–1000 °С. Применялись смеси C_2H_4 (или CH_4), H_2 и Ar в различных

соотношениях. Подробнее методика синтеза описана в работе [3].

Продукты синтеза изучались методами просвечивающей электронной микроскопии, окислительной термогравиметрии, рентгенофазового анализа, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и Оже-спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Процессы, протекающие с интерметаллидом LaNi_5H_x при пиролизе углеводородов, детально описаны ранее [3]. В зависимости от температуры образуются частицы никеля с размерами 200–50 нм, на которых происходит рост нановолокон различной структуры.

Существенное влияние на строение углеродных нановолокон оказывает температура пиролиза. Так, при 500 °С образуются преимущественно волокна, сложенные в виде плоскопараллельных графеновых слоев (“стопка”) или вложенных друг в друга конусов (“елка”) (рис. 1). При 700 °С образуются волокна в виде вложенных друг в друга усеченных пирамид (“рыбий хребет”) (рис. 2). При дальнейшем повышении температуры синтеза также наблюдаются пространственные спирали, появление которых можно объяснить различной скоростью осаждения углерода на разных гранях каталитической частицы [8].

Для получения многостенных (МНТ) и одностенных (ОНТ) нанотрубок необходима более высокая температура пиролиза и меньший размер каталитических частиц. Использование Fe, модифицированного добавками Mo, позволяет работать в широком интервале температур и изготавливать углеродные наноматериалы разных типов [9].



Рис. 1. Микрофотографии волокон “стопка” (слева), “елка” (справа), изготовленных пиролизом этилена при 500 °С

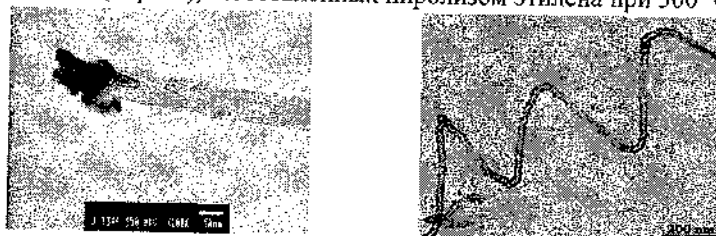


Рис. 2. Микрофотографии волокон “рыбий хребет” (слева) и “спираль” (справа), изготовленных при 700 и 750 °С

Использование комплекса $\text{Cr}_2\text{MoFe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$ позволило получить катализатор с размерами частиц ~50 нм. Наличие в катализаторе серы привело к образованию углеродных нановолокон “бамбукообразной” структуры [10].

Используя ВЧ-диодное распыление, удалось уменьшить размеры частиц катализатора до ~5 нм. Во время нагрева подложки до температуры пиролиза часть катализатора подверглась агломерации с образованием более крупных частиц. При 800 °С рост шел преимущественно на крупных частицах (10–20 нм) с образованием большого количества МНТ. Малые частицы катализатора оказались покрытыми углеродом, вероятно, из-за быстрого распада метана. При 900 °С рост УНС шел как на крупных, так и на малых частицах с образованием смеси МНТ и ОНТ (рис. 3). С повышением температуры ускоряется диффузия углерода в объеме катализатора, что способствует росту

ОНТ. Увеличение содержания водорода в газовой смеси благоприятствует росту одностенных трубок. Такое влияние водорода объяснялось нами в работе [3]. При 1000 °С метан также подвергается разложению на поверхности уже имеющихся трубок, образуя при этом “комбинированные” наноструктуры, состоящие из ОНТ, покрытых снаружи слоем аморфного углерода.

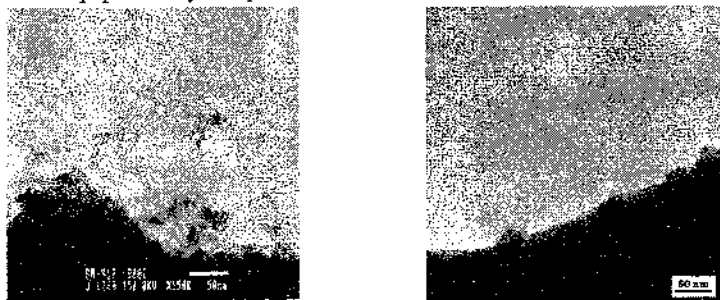


Рис. 3. Углеродные нанотрубки, полученные при 900°С, соотношение $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 5:1$ (слева), $5:3$ (справа)

Выводы

Установлена зависимость структуры образующихся углеродных нановолокон от температуры синтеза и состава газовой смеси.

Разработаны методики направленного синтеза углеродных наноструктур различного типа и диаметра на гидрированных интерметаллидах LaNi_yH_x и Fe – Mo-катализаторах.

Выявлена зависимость образования одно- и многостенных нанотрубок от размера каталитических частиц, температуры и состава газовой смеси.

Литература

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003.
2. Чесноков В. В., Буянов Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 675–692.
3. Володин А. А., Фурсиков П. В., Касумов Ю. А., Ходос И. И., Тарасов Б. П. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. С. 2210–2214.
4. Кузнецов В. Л., Усольцева А. Н., Бутенко Ю. В. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов // Кинетика и катализ. 2003, № 44. С. 791–800.
5. Tarasov B. P. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides // NATO Science Series. II. 2002. Vol. 71. Pp. 275–281.
6. Пасынский А. А., Доброхотова Ж. В., Семенова Н. И. и др. Закономерности термораспада карбонилхалькогенидных кластеров металлов // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 103–109.
7. Касумов Ю. А., Ходос И. И., Волков В. Т., Матвеев В. Н., Касумов А. Ю., Тарасов Б. П., Володин А. А., Фурсиков П. В., Ефимов О. Н. Применение электронной литографии и микроскопии для выращивания и исследования углеродных нанотрубок // XX Рос. конф. по электронной микроскопии: Тез. докл., г. Черногловка. 2004. С. 6.

8. Wen Y., Shen Z. Synthesis of regular coiled carbon nanotubes by Ni-catalyzed pyrolysis of acetylene and a growth mechanism analysis // Carbon. 2001. Vol. 39. Pp. 2369–2386.
9. Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Kim U.J. et al. CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under «Soft» Conditions // Nanoletters. 2002. Vol. 2, No. 5. Pp. 525–530.
10. Фурсиков П. В., Володин А. А., Касумов Ю. А. и др. Пиролитический синтез бамбукообразных углеродных нановолокон на серосодержащем Fe – Mo-катализаторе // Сб. тр. Междунар. симпоз. Углеродные наноструктуры, Минск. 20-23 июня 2006 . С. 292–298.

CORRELATION BETWEEN PARAMETERS OF CATALYTIC SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CARBON NANOMATERIALS

**A. A. Volodin ¹, P. V. Fursikov ¹, Yu. A. Kasumov ²,
I. I. Khodos ², B. P. Tarasov ¹**

¹Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Russia; e-mail: btarasov@icp.ac.ru

²Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS, Chernogolovka, Russia

Dependence of carbon nanofibers structure from temperature of synthesis and composition of a gas mix is established at use as procatalyst LaNi_5H_x . Techniques of carbon nanostructure synthesis by pyrolysis of methane on Fe – Mo-catalysts prepared by chemical coprecipitation or dispersion of a target are developed.

**НАНОКЛАСТЕРЫ ПЛАТИНЫ
НА РЕНТГЕНОАМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ
КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ГИДРИРОВАНИЯ**

Н. С. Куюнко, С. Д. Куш, Т. В. Бурлакова, Б. П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия; E-mail: ksd@icp.ac.ru

Установлено, что высокодисперсные кластеры платины, закрепленные на рентгеноаморфном углероде, являются эффективными катализаторами гидрирования. Закрепление платины на несопряженные двойные связи или созданные гидроксильные группы необходимо осуществлять в присутствии основания, не превращающего ион $PtCl_6^{2-}$ в $Pt(OH)_6^{2-}$. На примере гидрирования децена-1 и нитробензола показано влияние размеров закрепленных кластеров платины на каталитическую активность.

Введение

Высокая эффективность платиновых катализаторов в окислительно-восстановительных процессах определяется их большой удельной поверхностью, проводимостью носителя и высокой дисперсностью кластеров Pt и их прочным закреплением на поверхности носителя. С этих позиций перспективным носителем кластеров Pt может быть рентгеноаморфный углерод (РАУ).

Результаты и обсуждение

Рентгеноаморфный углерод получен электродуговым испарением графита в условиях, обеспечивающих его большую удельную поверхность и реакционную способность [1], с выходом 91 %. Удельная поверхность образцов РАУ составляет 287 м²/г. Атомы углерода в структуре РАУ, как показано ранее [2, 3], связаны чередующимися несопряженными простыми и двойными связями.

Наличие несопряженных двойных связей позволяет закрепить платину из раствора H₂PtCl₆ без предварительной подготовки поверхности, поскольку H₂PtCl₆ способна к взаимодействию с этими связями по типу нуклеофильного присоединения. Так как в строении РАУ присутствует одна доступная для взаимодействия несопряженная двойная связь на 3–5 атомов углерода, то концентрация закрепленной платины может превышать 50 мас. %.

Вторая возможность закрепления платины также связана с наличием в строении РАУ кратных связей, но уже через образование гидроксильных групп. Возможность бромирования РАУ по типу нуклеофильного присоединения [2] и введения таким образом одного атома брома на 7–8 атомов углерода подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Последующая обработка щелочью позволяет ввести одну ОН-группу на 7–8 атомов С.

Платина может быть закреплена на РАУ по С=С связи или через ОН-группу из растворов, содержащих ионы PtCl₄²⁻ или PtCl₆²⁻. Ионы Pt(NO₂)₄²⁻, Pt(OH)₆²⁻ и соединения Pt, образующие с указанными группами непрочные мостиковые –О–О– или только донорно-акцепторные связи, для этих целей непригодны.

При взаимодействии $PtCl_4^{2-}$ или $PtCl_6^{2-}$ с ОН-группами выделяется HCl , поэтому для смещения равновесия необходимо ввести в реакционную смесь основание, которое не превращает ион $PtCl_6^{2-}$ в $Pt(OH)_6^{2-}$. В этом отличие нашего подхода от работ [4, 5].

В результате восстановления закрепленных на РАУ $Pt(IV)$ или $Pt(II)$ ионом SrO при содержании $Pt \approx 12$ мас. % получены кластеры $Pt(0)$, размеры которых для $Pt/РАУ-ОН$ составили 3,5 нм, для $Pt/РАУ$ – 8,2 нм. Размеры кластеров Pt традиционного катализатора 10 % Pt/C 65–80 нм (рис. 1, а).

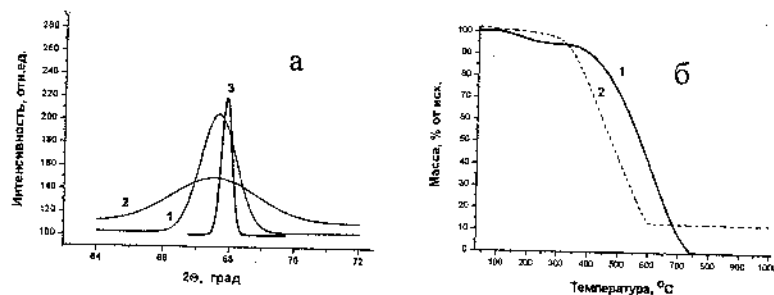


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и окислительные термограммы (б) образцов $Pt/РАУ$ (1), $Pt/РАУ-ОН$ (2) и Pt/C (3)

Закрепленная на РАУ платина значительно снижает температуру начала окисления РАУ, действуя как катализатор окисления (рис. 1, б, кривые 1, 2).

Для оценки каталитической активности полученных образцов платиновых катализаторов использовали реакции гидрирования нитробензола в изопропанол и дещена-1 при атмосферном давлении водорода и температуре 45 °C. Каталитическую активность оценивали по начальным скоростям, исключая заведомую неравноценность кинетики (по-

рядок реакции по децену-1 первый, по нитробензолу – псевдонулевой).

Образец Pt/PAУ-ОН, имеющий меньшие размеры кластеров платины, показывает более высокую активность в гидрировании децена-1 (33,2 моль/моль Pt · мин) и нитробензола (12,7 моль/моль Pt · мин) по сравнению с Pt/PAУ (24 и 9 моль/моль Pt · мин соответственно). Такая разница в каталитических активностях Pt/PAУ-ОН и Pt/PAУ, кроме различий в размерах кластеров платины, вероятно, связана с легкостью разрыва связи Pt-O по сравнению со связью Pt-C при водородном восстановлении. В какой-то мере это предположение подтверждается наличием некоторого ускорения при гидрировании в присутствии Pt/PAУ (рис. 2, кривая 1).

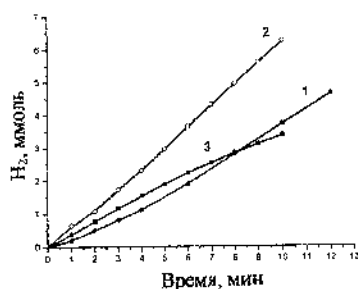


Рис. 2. Начальные участки кривых поглощения водорода при гидрировании децена-1 на катализаторах Pt/PAУ (1), Pt/PAУ-ОН (2) и Pt/C (3) при 45 °С

Гидрирование С=С связи, в отличие от нитрогруппы, структурно нечувствительная реакция, и скорость ее гидрирования не должна зависеть от размеров кластеров платины. Традиционный катализатор Pt/C (10 % Pt на угле АГ-3), как и Pt/PAУ-ОН, не обнаруживает индукционного периода (рис. 2, кривые 2, 3). Его активность в гидрировании

децена-1 при 45 °С составляет 24,9 моль/моль Pt · мин, т. е. меньше, чем в случае Pt/PAУ-ОН.

Выводы

1. Высокодисперсные кластеры платины, закрепленные на рентгеноаморфном углероде, являются эффективными катализаторами гидрирования.

2. Закрепление платины на несопряженные двойные связи или созданные гидроксильные группы необходимо осуществлять при наличии основания, не превращающего ион PtCl_6^{2-} в $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$.

3. На примере гидрирования децена-1 и нитробензола показано влияние размеров закрепленных кластеров платины на каталитическую активность.

Литература

1. Куц С. Д., Мурадян В. Е. и др. Оптимизация условий получения реакционноспособной фуллереновой черни, катализирующей дегидроциклизацию n-алканов // Труды 7-й Международ. конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов», Алушта, 2001. С. 514–515.
2. Kushch S. D., Fursikov P. V., Kuyunko N. S. et al. Fullerene Black: Relationship between catalytic activity in n-alkanes dehydrocyclization and reactivity in oxidation, bromination and hydrogenolysis // Eurasian Chemico-Technol. J. 2001. Vol. 3, No 2. Pp. 131–139.
3. Kulikov A.V., Kushch S. D. et al. ESR Study of fullerene black // Appl. Magnetic. Res. 2002. Vol. 22. Pp. 539–550.

4. Yu R., Chen L., Liu Q. et al. Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. Pp. 718–722.
5. Xing Y. Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sono-chemically-treated carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. Pp. 19255–19259.

**PLATINUM NANOCLUSTERS ON X-RAY
AMORPHOUS CARBON AS EFFECTIVE
HYDROGENATION CATALYSTS**

**N. S. Kuyunko, S. D. Kushch, T. V. Burlakova,
B. P. Tarasov**

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, Russian Federation; E-mail: ksd@icp.ac.ru

The superfine platinum clusters fixed on X-ray amorphous carbon are effective hydrogenation catalysts. The platinum fixation on the non-conjugated double bonds or hydroxyl groups created is necessary for carrying out at the presence of the base, which does not convert of PtCl_6^{2-} ions into $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ ones. On decene-1 or nitrobenzene hydrogenation examples the influence of the sizes of fixed platinum clusters on catalytic activity is shown.

**СТРУКТУРА ТРЕХКОЛЬЦЕВЫХ УГЛЕРОДНЫХ
МОЛЕКУЛ И ИХ ИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЧЕТНОЕ ЧИСЛО АТОМОВ**

Ф. Н. Боровик

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: bfn@hmti.ac.by

На примере трехкольцевой молекулы C_{36} рассмотрена геометрическая структура многокольцевых углеродных молекул. Проанализирована причина деформации составляющих молекулу колец. Проведены расчеты структуры положительного и отрицательного ионов молекулы.

В последнее время большой интерес вызывают квазилинейные углеродные молекулы, состоящие из нескольких одинаковых молекул. В публикации [1], например, рассмотрены молекулы, составленные из фуллеренов и цепочек C_n . В [2] теоретически определены параметры линейной молекулы, построенной из молекул C_8 , представляющих собой трехгранные призмы, вблизи центров оснований которых расположены два атома углерода. Кроме того, линейные структуры из двух, трех одинаковых элементов могут являться необходимым звеном в процессе формирования фуллеренов.

В настоящей работе с помощью полуэмпирического метода молекулярных орбиталей с параметризацией PM3 [3] изучается вопрос об устойчивости трехкольцевых

структур для углеродных молекул и их ионов на примере молекулы C_{36} , состоящей из трех кольцевых кластеров C_{12} (рис. 1).

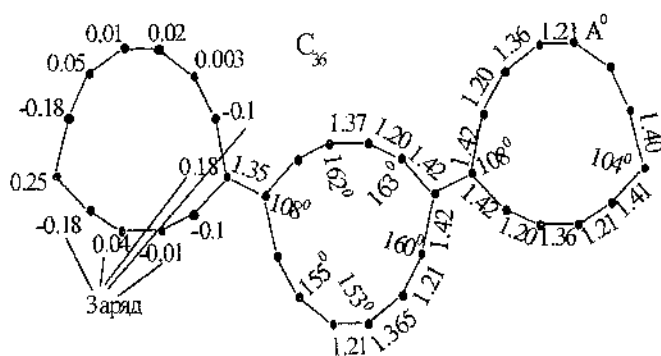


Рис. 1

Следует отметить, что геометрическая структура кольцевых молекул, включающих четное число атомов углерода, должна отличаться от геометрической структуры молекул с нечетным числом атомов, поскольку в последнем случае невозможно правильное чередование одинарных и двойных связей. Вычисления показывают, что правильное чередование действительно может иметь место для колец с четным числом атомов. Поэтому геометрическая конфигурация таких молекул представляет собой правильные вписанные в круг многоугольники с двумя длинами сторон. Однако кольца в молекуле C_{36} резко отличаются от правильных многоугольников, хотя правило чередования связей и выполняется с хорошей точностью, за исключением атома, связанного химически с атомом соседнего кольца. Последнее объясняется наличием связи такого атома с тремя атомами, поэтому соответствующие

длины связей должны быть близкими к длинам связей в графите. Обращает на себя внимание еще один атом в кольце с длинами связей, почти равными длинам связей в графите.

Для выяснения причины деформации колец рассчиты-

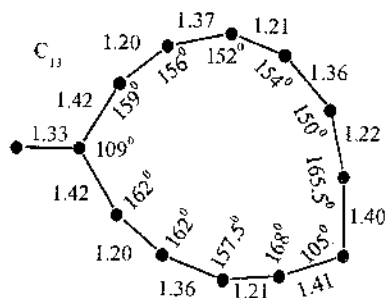


Рис. 2

таны конфигурации молекул C₁₃ [4]. Для молекулы C₁₃ полученная конфигурация, приведенная на рис. 2, когда имеется один атом, связанный с кольцом C₁₂. Форма такой молекулы соответствует кольцам в молекуле

C₃₆. Расчет показывает, что присоединение следующих колец к атому, длины связей которого близки к таковым для графита (рис. 1), приводит к трехкольцевой молекуле с наибольшей энергией связи. На рис. 1–4 указаны длины связей в Å, углы между связями и заряды на атомах для молекулы C₃₆ и ее ионов в единицах заряда позитрона. Как оказалось, такие структуры соответствуют минимуму на энергетической гиперповерхности, т. е. они устойчивы. Наличие именно минимума подтверждается тем, что все рассчитанные квадраты частот нормальных колебаний молекул являются положительными. На рис. 3 изображена структура положительного иона рассматриваемой молекулы. Удаление одного из электронов приводит к существенному изменению формы одного из крайних колец. Это кольцо приобретает конфигурацию, аналогичную форме положительного иона молекулы C₁₃, рассмотренной

ранее. Расчет показывает, что на этом кольце сосредоточен суммарный заряд 0.71, а на центральном кольце — заряд 0.23, т. е. заряд не распределен равномерно по кольцам молекулы. Потенциал ионизации молекулы C_{36} , определенный как разность энергий нейтральной молекулы и однократно заряженного иона молекулы, равен 7.63 эВ.

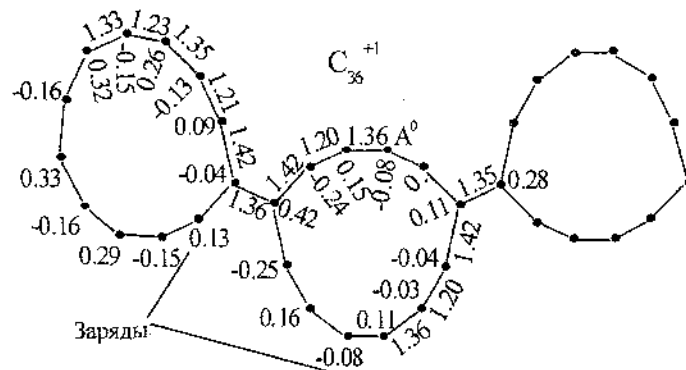


Рис. 3

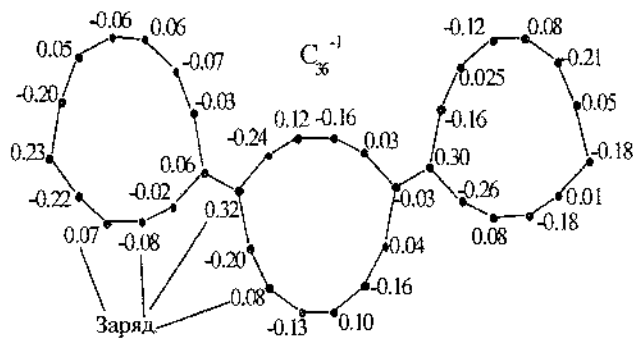


Рис. 4

Такое определение учитывает релаксацию системы при ионизации, что физически соответствует медленному удалению электрона, так что система успевает перестроиться по мере ухода электрона из внешней оболочки на бесконечность. Если же процесс перестройки не успевает произойти, то потенциалом ионизации будет являться энергия связи последней заселенной орбитали. Эта энергия связи дает так называемый вертикальный потенциал ионизации, который, очевидно, больше потенциала ионизации, вычисленного с учетом релаксации. Вертикальный потенциал ионизации для рассматриваемой молекулы равен 8.96 эВ. Разность между этими потенциалами в данном случае равна 1.33 эВ и составляет 16% от потенциала ионизации, что соответствует значительной перестройке (деформации) остова молекулы при удалении валентного электрона.

Рассчитана также структура отрицательного иона трехкольцевой молекулы C_{36} (рис. 4). Энергия электронного сродства оказалась равной 3.2 эВ и определялась как разность энергий отрицательного иона молекулы и нейтральной молекулы, т. е. с учетом процесса релаксации. Если же игнорировать процессы перестройки, то энергия электронного сродства должна быть равна энергии наименьшего незаселенного уровня, т. е. 2.48 эВ. По сравнению с положительным ионом распределение заряда по кольцам отрицательного иона смещается в сторону большей однородности. На деформированном кольце заряд равен -0.57 , на центральном -0.23 , на третьем кольце -0.21 , т. е. по сравнению с положительным ионом асимметрия несколько сглажена. Важно отметить, что энергия связи трехкольцевой молекулы C_{36} на 5.11 эВ больше суммарной

энергии связи трех молекул C_{12} , представляющих собой правильные многоугольники с двумя длинами сторон. Расчеты показали, что резкая деформация колец также имеет место при объединении кольцевых молекул C_{16} и C_{20} , причем форма молекул C_{48} и C_{60} аналогична форме трехкольцевой молекулы C_{36} .

Литература

1. Сабиров А. Р., Станкевич И. В., Чернозатонский Л. А. Гибриды карбина и фуллерена // Письма в ЖЭТФ. Т. 79, вып. 3. С. 153–157.
2. Дегтяренко Н. Н., Елесин В. Ф., Львов Н. Е. и др. Метастабильные квазиодномерные ансамбли кластеров углерода C_8 // Физика твердого тела. Т. 45, вып. 5. С. 953–954.
3. Stewart J. J. P. Optimization of parameter for semiempirical method. I. Method // J. Comp. Chem. 1989. Vol. 10. Pp. 209–220.
4. Боровик Ф. Н. Структура кольцевых углеродных молекул и их ионов, содержащих нечетное число атомов // PDP – V'2004: Труды V симпоз. Беларуси, Сербии и Черногории по физике и диагностике лабораторной и астрофизической плазмы (Минск, 2004). Минск: ИМАФ. 2004. С. 129–132.

**STRUCTURE OF THREE-RING CARBON
MOLECULES AND THEIR IONS, CONTAINING EVEN
NUMBER OF ATOMS**

F. N. Borovik

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National
Academy of Sciences of Belarus, Minsk, bfm@htmi.ac.by

Structure of three-ring carbon molecules and their ions involving an even number of atoms. F.N. Borovik. The structure of three-ring carbon molecule C_{36} is considered. The reason for the sharp deformation of the C_{12} rings of the molecule C_{36} is analyzed. The structure of the positive and negative ions of molecule C_{36} is calculated.

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРИТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Д. В. Щур¹, Н. Г. Хотыненко¹, Л. Г. Щербакова¹,
В. М. Адеев¹, Э. И. Головкин¹, С. Ю. Загинайченко¹,
А. А. Рогозинская¹, И. И. Тимофеева¹, А. П. Помыткин¹,
Б. П. Тарасов², Ю. М. Шульга²

¹ Институт проблем материаловедения НАН Украины,
Киев, 680, Кржижановского, 3, Украина

² Институт проблем химической физики РАН, 142432,
Черноголовка Московской обл., пр. академика Семенова, 1,
Россия

Изучены электрохимические свойства фуллеренов и структура покрытий, формируемых на электродах методом электроосаждения из растворов различного состава. Показано, что методом электрохимии возможно получение соединений фуллеренов с веществами органической и неорганической природы, а также придание рабочим поверхностям деталей и узлов машин заданных эксплуатационных характеристик.

Введение

Фуллерен C₆₀ является π-акцептором нового типа и имеет ряд существенных отличий от других акцепторных молекул: большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру, высокую симметрию и поляризуемость. Эти особенности вносят определенную специфику в донорно-акцепторные взаимодействия в со-

единениях фуллерена. Фуллерен C_{60} – довольно слабый акцептор. Адиабатическое сродство к электрону в растворе составляет 2,1–2,2 эВ [1]. Молекула фуллерена C_{60} может принимать до 12 электронов [1–4] и отдавать один электрон [5], т. е. заряд на молекуле C_{60} может изменяться от +1 до -12. Поляризуемость молекулы фуллерена C_{60} велика ($\alpha \sim 85 \text{ \AA}^3$) и в несколько раз превышает поляризуемость молекул других π -акцепторов. Поэтому при образовании донорно-акцепторных комплексов и ион-радикальных солей фуллеренов существенную роль играют поляризационные Ван-дер-Ваальсовы силы.

При электрохимическом методе анион-радикалы C_{60} получают восстановлением нейтральных фуллеренов на платиновом катоде. В качестве растворителей используют неполярные растворители с большой поляризуемостью ($\alpha \sim 10\text{--}20 \text{ \AA}^3$), особенно производные бензола: дихлорбензолы, толуол, либо смеси их с дихлорметаном, тетрагидрофураном, обладающими более высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве фоновых электролитов применяют соединения с обменными катионами.

В большинстве работ, связанных с изучением электрохимического поведения C_{60} , приводятся две последовательные волны восстановления. Однако использование в работах различных систем растворителей, фоновых электролитов и электродов сравнения приводит к существенному отличию значений окислительно-восстановительных потенциалов [5–8]. Для пар C_{60}/C_{60}^{-1} и C_{60}/C_{60}^{-2} редокс-потенциалы составляют -0,44 и -0,82 В соответственно в дихлорметане и ацетонитриле [1, 5] относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ). Изменение полярности растворителя незначительно сдвигает редокс-

потенциал пары C_{60}/C_{60}^{-1} , который в бензоле равен -0,36 В и в тетрагидрофуране -0,33 В относительно НКЭ [6]. Значения -0,61 и -1,00 В получены для первого и второго редокс-потенциалов в хлористом метиле относительно НКЭ [7]. В работе [8] получены три редокс-потенциала фуллерена C_{60} с зарядом на молекуле от -1 до -3. При восстановлении в смеси диметилформамид-толуол получены значения -0,79, -1,30 и -1,83 В для трех степеней восстановления соответственно. При замене толуола на о-дихлорбензол наблюдалось катодное смещение редокс-потенциалов до -0,96, -1,41 и -1,91 В соответственно.

Фуллерены, особенно C_{60} , имеют высокие потенциалы окисления. В публикации [9] приводится значение потенциала окисления C_{60} , равное +1,26 В относительно ферроцен/ферроцениевого стандарта. Однако не удалось найти данных о существовании индивидуальных соединений, в которых C_{60} имел бы положительный заряд.

В настоящей работе показана принципиальная возможность получения пленок фуллеритов и фуллеренсодержащих продуктов из растворов электрохимическим способом. Проведены исследования электрических свойств растворов фуллеренов. Предложенный метод может быть использован как для нанесения фуллеренсодержащих покрытий специального назначения, так и для синтеза соединений фуллеренов с органическими и неорганическими веществами.

1. Методика эксперимента

Электроосаждение фуллеренов проводилось с использованием двухэлектродной ячейки с Ni-электродами размером 35x10 мм, рабочая часть электрода составляла 10x10

мм. Источником постоянного тока служил специально сконструированный для этой цели прибор, позволяющий изменять разность потенциалов между электродами от нуля до 2000 В и измерять величину силы тока до 1 мА. Рабочий объем ячейки соответствовал 30 мл, расстояние между электродами изменялось в пределах 4-6 мм. В качестве рабочего электролита применялся раствор фуллеренов в толуоле разной концентрации с добавкой фонового электролита.

Толуол как растворитель фуллеренов подвергался двукратной очистке перегонкой. Этанол и другие активные добавки соответствовали классификации "чда". Фуллерен был экстрагирован из сажи, полученной электродуговым способом, и имел состав: C_{60} – 84 %, C_{70} – 14 %, высших фуллеренов – порядка 2 %. Согласно РФА, исходный фуллерит имел ГЦК-решетку.

Эксперименты проводились при комнатной температуре, постоянной плотности тока ($0,9-0,4$ мА/см²) либо постоянном напряжении на электродах, величина которого обуславливалась составом и концентрацией электролита и могла варьироваться от 5 до 1600 В в зависимости от условий эксперимента. Electrodes перед работой подвергались механической полировке с использованием оксида хрома и обезжириванию органическими растворителями.

2. Результаты и их обсуждение

При выборе электролита особое значение имеет диэлектрическая проницаемость растворителя, так как слишком низкое ее значение приводит к высокому электросопротивлению ячейки. Диэлектрическая проницаемость то-

толуола соответствует $\epsilon \approx 2,7$, а его электропроводность практически равняется нулю, то же относится и к раствору фуллеренов в толуоле. Для приготовления рабочего электролита использовался раствор фуллеренов в толуоле с добавлением этанола, содержащего активные примеси.

Диэлектрическая проницаемость этанола достаточно высокая ($\epsilon \approx 24,3$), он является амфотерным электролитом, хорошо смешивается с толуолом, не взаимодействует с фуллереном, однако вытесняет его из раствора в углеводородах, т. е. при определенных концентрациях высаливает. Присутствие некоторого количества хлорид-ионов, попадающих в раствор из фильтровальной бумаги, и наличие примесей в этаноле "чда" приводит к появлению электропроводности в ТЭ- и ТФЭ-растворах.

Для оптимизации условий технологического процесса применялись фоновые электролиты к этанолу типа LiClO_4 , LiCl , LiBr , KOE_t , KBr , NaCl , NaOH , KOH и др. [10]. Концентрация этих добавок выбиралась в интервале 0,05–0,2 мг/мл. При этом концентрацию вводимого этанола к фуллерен-толуольному раствору можно было уменьшить в 2–5 раз при тех же рабочих плотностях тока и более чем на порядок меньшем напряжении на электродах по сравнению с электролитом без этих добавок. Концентрация фуллеренов в рабочих растворах варьировалась от 1,5 до 2,5 мг/мл, а концентрация этанола выбиралась в пределах 10–50 об. %.

Раствор толуол – этанол (ТЭ) с активными добавками является достаточно хорошим электролитом и использовался в работе как для исследования электрохимических свойств фуллеренов, так и для электроосаждения их в виде покрытий или получения большого количества про-

дукта в виде фуллеритов или их соединений на электродах [11].

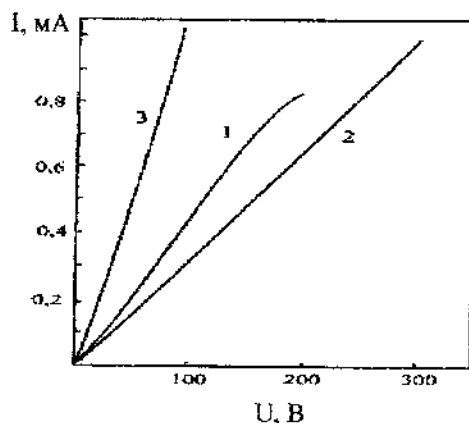


Рис. 1. Зависимость $I(U)$ рабочих растворов: 1 – толуол – этанол (ТЭ); 2 – толуол–фуллерен–этанол (ТФЭ); 3 – ТФЭ с добавкой КОН

На рис. 1 представлена зависимость силы тока от разности потенциалов между электродами для ТЭ- и ТФЭ-растворов со следами хлорид-ионов (кривые 1 и 2), где концентрация фуллеренов в ТФЭ-растворе соответствовала 2,5 мг/мл, а добавка этанола к толуолу по объему в обоих растворах составляла 50 об. %. Кроме того (кривая 3), показана зависимость $I(U)$ для электролита ТФЭ с добавкой КОН – 0,1 мг/мл, этанола – 10 об. % и фуллеренов – 2,1 мг/мл.

Наличие фуллеренов в растворе, как видно из рис. 1, приводит к некоторому изменению вольт-амперной характеристики по сравнению с таковой для ТЭ-раствора. Зависимость $I(U)$ становится практически линейной в области измеряемых напряжений, а величина силы тока при

прочих равных условиях немного ниже для ТФЭ-электролита и выше для ТФЭ-раствора с добавкой КОН по сравнению с таковой для ТЭ-раствора. При этом из соотношения $\frac{\Delta U}{\Delta I}$ можно определить общее электросопротивление ячейки, которое для ТФЭ-раствора при указанном составе и условиях соответствует $\approx 2,9 \cdot 10^5$ Ом, для электролита с добавкой КОН в области 0–70 В – приблизительно $0,7 \cdot 10^5$ Ом. Отношение $\frac{\Delta U}{\Delta I}$ сильно зависит как от состава электролита, так и от концентрации составляющих компонентов раствора.

При исследовании временных зависимостей $I(t)$ рабочих растворов наблюдается существенное уменьшение величины тока (на 20–30 %) в начальный момент эксперимента (0–30 мин), и в дальнейшем величина силы тока практически не изменяется (3–4 ч), после чего происходит ее медленный спад, связанный с расходом компонентов реакции.

При электроосаждении фуллеренсодержащих продуктов из ТФЭ-раствора без активных добавок концентрация этанола выбиралась в интервале 37–50 об. % для достижения приемлемой электропроводности раствора. Наличие активных добавок уменьшает концентрацию этанола до 5–15 об. % при тех же плотностях тока. В первом случае значительную роль играют примеси в “чда” этаноле, во втором – активные добавки.

Из ТФЭ-растворов на электродах получены пленки, при этом в зависимости от состава электролита пленки можно наблюдать как при низком напряжении (≥ 5 В, с активными добавками), так и при высоком (200 В и выше,

без добавок). Плёнки формируются одновременно и на положительном электроде (А), и на отрицательном (К). Они отличаются между собой толщиной, составом, структурой и другими физико-химическими свойствами. При работе с ТФЭ-раствором с активными добавками (например, КОН) толстая пленка отлагается на аноде. Она легко растворяется в толуоле, высаливается этанолом из раствора, в воде не растворяется. Если активной добавкой является галогенид (например, КВг) или если используется ТФЭ-раствор без специальных добавок, тогда толстая пленка темного цвета, слабо растворимая в толуоле, образуется на катоде. Во всех приведенных случаях на противоположных электродах, т. е. при наличии фоновой добавки КОН – на отрицательном, при галогенсодержащих добавках или без них – на положительном, образуются тонкие плотные пленки с хорошей адгезией и различающимися структурой, составом и другими физико-химическими свойствами.

С помощью СЭМ нами проведены исследования структур анодных и катодных пленок, полученных из рабочих растворов с активными добавками и без них (рис. 2). Анодные пленки, полученные из ТФЭ-раствора без специальных добавок (рис. 2, а), являются пористыми, состоят из мелких кристалликов. Катодные пленки (рис. 2, б) в тех же условиях губчатые и их частицы сферической формы. Анодная пленка из раствора с добавкой КОН (рис. 2, в) представляет собой мелкие кристаллики. Катодная пленка с добавкой КВг (рис. 2, г) имеет столбчатую структуру. Несмотря на то, что пленки фуллеренов и фуллеренсодержащих соединений, полученные в одном случае на аноде, а в другом – на катоде, внешне

имеют некоторое сходство: растресканы и состоят из отдельных конгломератов размером 40×150 мкм. Пленки растрескиваются при сушке после промывания.

Состав продуктов на аноде и катоде при электролизе ТФЭ-растворов без специальных добавок анализировался с помощью методов Оже-спектроскопии высокого энергетического разрешения на приборе JAMP-10 и рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении по стандартным методикам.

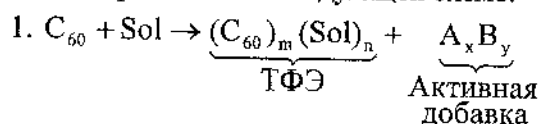
Согласно результатам послойного Оже-спектрального анализа катодного и анодного продуктов электролиза, полученного без специальных добавок, для обеих групп спектров зафиксировано наличие линий свободного углерода (260–280 эВ), кислорода (~500 эВ), характерного для оксида никеля, и самого никеля по всей толщине покрытия. Как показал детальный послойный анализ продуктов электролиза на обоих электродах, тонкая структура углеродных спектров по глубине отличается, что может свидетельствовать о разных, в зависимости от глубины, электронных состояниях углерода, т. е. об образовании химических связей. Это особенно заметно при анализе катодного продукта, полученного без специальных добавок, хотя и может быть обусловлено перезарядом атомов углерода под воздействием ионного пучка аргона при травлении.

Рентгеноструктурный анализ продуктов электролиза свидетельствует о наличии фуллеритов. На дифрактограммах анодного продукта, полученного из ТФЭ-растворов с активной добавкой КОН, присутствуют сильные линии отражения, соответствующие только ГЦК-решетке C_{60} . На дифрактограммах катодного продукта из ТФЭ-

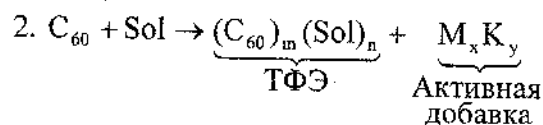
растворов без специальных добавок имеются линии отражения как ГЦК-, так и ГПУ-решеток C_{60} с преобладанием C_{60} ГЦК-решетки, т. е. наблюдается смесь двух фаз. Кроме того, на дифрактограммах имеется галло в области углов $2\Theta = 13-20^\circ$, по-видимому, соответствующее незакристаллизовавшейся части фуллерита (или находящейся в нанодисперсном состоянии) либо фуллеренорганическим соединениям.

В настоящее время работа по изучению состава и структуры продуктов электролиза из ТФЭ-растворов с активными добавками продолжается. На наш взгляд, образо-

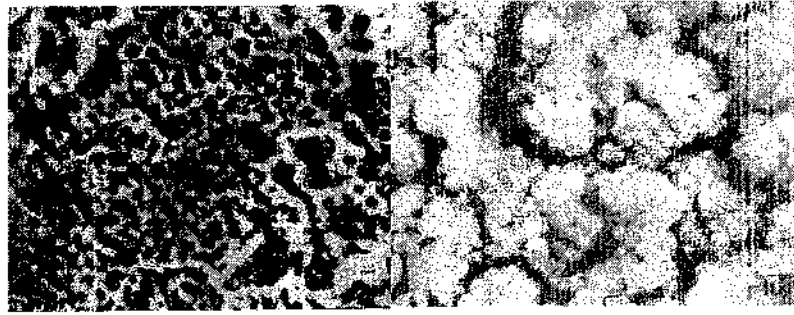
На наш взгляд, образование фуллеритов и фуллеренсодержащих продуктов на аноде и катоде обусловлено внедрением положительно и отрицательно заряженных частиц из активных добавок в сольватную оболочку молекул фуллеренов и переносом этих заряженных частиц с последующим разрядом их на электродах. Процесс может протекать по следующей схеме:



$(C_{60})_m (Sol)_n + A_x^+ \rightarrow (C_{60})_m (Sol)_n \cdot A_x^+ \rightarrow$ катод (толстая пленка).



$(C_{60})_m (Sol)_n + K_y^- \rightarrow (C_{60})_m (Sol)_n \cdot K_y^- \rightarrow$ анод (толстая пленка).

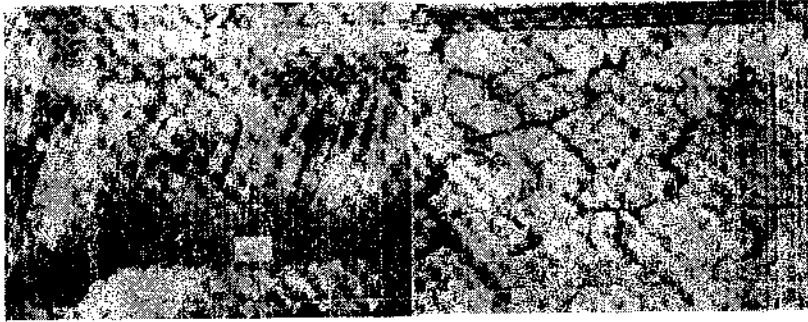


а

б



в



г

Рис. 2. Структура плёнок, полученных на аноде (а) и катоде (б) без специальных добавок при $U = 200$ В; на аноде (в) с добавкой КОН, на катоде (г) с добавкой КВг при $U = 40$ В

Выводы

Предложенный способ может быть использован для получения электрохимическим методом соединений фуллеренов с различными органическими и неорганическими веществами.

Прослеживается значительная зависимость химического состава продуктов от типа углеводородного растворителя и химического состава фонового электролита, а также от условий проведения синтеза.

Кроме того, этим способом можно наносить фуллереносодержащие покрытия, которые могут использоваться в качестве пленочных покрытий специального назначения и как промежуточный продукт. Дальнейшая термическая и термохимическая обработка такого продукта позволяет получать либо пленки с оригинальными свойствами, либо покрытия, состоящие из продуктов взаимодействия фуллереносодержащей пленки с подложкой.

В последнем случае образуются пленки с определенным химическим составом, плавно переходящим в карбид (в случае карбидообразующих элементов и соединений металла подложки), а затем в твердый раствор углерода в подложке. При этом новая поверхность будет обладать трибологическими свойствами фуллерена и твердостью карбида, сохраняя уникальность химического состава покрытия.

Описанный метод имеет большие перспективы как для синтеза фуллереносодержащих продуктов, так и для обработки поверхности уже готовых изделий с целью придания им уникальных свойств.

Литература

1. Saito G., Teramoto T., Otsuka A., Sugita Y., Ban T., Kusunoki M. // *Synt. Met.* 1994. Vol. 64. P. 359.
2. Rosseinsky M. J. // *J. Mater. Chem.* 1995. Vol. 5. P. 1497.
3. Taginaki K., Prassides K.J. // *Mater Chem.* 1995. Vol. 5. P. 1515.
4. Bacnitz M., Heinze M., Luders K., Werner H., Schlogl R., Weiden M., Spain G., Steglich F. // *Solid State Commun.* 1995. Vol. 96. P. 539.
5. Dubois D., Kadish K. M., Flanagan S., Haufler R. F., Chibante L. P. F., Wilson L. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 4364.
6. Green W. H., Gorun S. M., Fitzgerald G., Folwer P. W., Cuelemans A., Titeca B. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 14892.
7. Соколов В. И. // *Изв АН СССР.* 1993. № 1. С. 10.
8. Нуретдинов И. А., Губская В. Н., Янилкин В. В., Морозов В. И. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2001. № 4. С. 582.
9. Bolskar R. D., Mathur R., Reed C. A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 13093.
10. Электрохимия металлов в неводных растворах. / Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. М.: Мир, 1974.
11. Щур Д. В., Хотыненко Н. Г., Щербакова Л. Г., Адеев В. М., Головки Э. И., Загинайченко С. Ю., Рогозинская А. А., Тимофеева И. И., Помыткин А. П. Электрохимический метод синтеза фуллеренсодержащих соединений и покрытий // *Carbon-2004. USA* (в печати).

**PECULIARITIES OF FULLERITES AND THEIR
COMPOUNDS EXTRACTION FROM SOLUTIONS
BY METHODS OF ELECTROCHEMISTRY**

**D. V. Schur¹, N. G. Hotynenko¹, L. G. Scherbakova¹,
V. M. Adeev¹, E. I. Golovko¹, S. U. Zaginaicheko¹,
A. A. Rogozinskaya¹, I. I. Timofeeva¹, A. P. Pomytkin¹,
B. P. Tarasov², U. M. Schulga²**

¹ Institute of material science problems, National
Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

² Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Russia

Electrochemical properties of fullerenes and structure of coatings formed by electrodeposition from solutions of different constitution have been studied. Opportunity of production fullerene compounds with organic and inorganic materials by electrochemical method have been shown.

**ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С БИОЛОГИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ**

**Е. Образцова¹, С. Н. Бокова¹, Г. И. Довбешко²,
О. П. Репницка², Я. В. Штогун³**

¹Центр естественно-научных исследований ИОФ РАН,
пр. Ленинский, 53, Москва, 117924, Россия;
elobr@kapella.gpi.ru

²Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, Киев,
03039, Украина; galyna@ukma.kiev.ua

³Национальный Университет им. Т. Шевченко,
ул. Владимировская, 64, Киев, 01033, Украина;
slava_ua@mail.univ.kiev.ua

Показано, что в ИК-спектрах нанотрубок наблюдаются линии более интенсивные (в 3-7 раз) и узкие (на 10-20 %) по сравнению с графитом. Они отнесены к С-N, С-С, С-H группам. Изучены спектроскопические особенности взаимодействия ДНК с нанотрубками. Наблюдаемые изменения в положении и интенсивности фосфатных групп, сахаров и оснований указывают на стабилизацию структур ДНК.

Введение

Изучение свойств новых аллотропных форм углерода (фуллеренов, нанотрубок) представляет интерес в связи с их возможными применениями в промышленных, а также в медико-биологических целях [1]. В данной работе исследовалась колебательная структура графита (ультрадисперсного порошка графита, который остается после получения фуллеренов), нанотрубок и их взаимодействие с нуклеиновыми кислотами.

1. Материалы и методы

Применена инфракрасная Фурье-спектроскопия, а именно одна из ее новых сверхчувствительных модификаций – методика усиления инфракрасного излучения металлической поверхностью. Этот метод за рубежом получил недавно название SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption). Ранее, благодаря применению золотой шероховатой поверхности на кварце в качестве подложки, в проведенных нами исследованиях наблюдался эффект усиления сигнала для нуклеиновых кислот и фуллеренов приблизительно в 3-10 раз для разных колебаний [2-4]. Одностенные углеродные нанотрубки длиной 1-2 мкм и диаметром 15 Å синтезированы в Московском институте общей физики РАН.

Водный раствор ДНК (0,25 мг ДНК/0,5 мл H₂O) подогревался до 100 °С, в него добавлялось 0,5 мг нанотрубок, затем составляющие раствора смешивались и облучались в течение 1 ч миллиметровым генератором Г4-141 (СССР). Раствор наносился на кварцевую подложку, покрытую золотым слоем (толщина золота 200 Å, шероховатость 50 Å), и высушивался до образования пленки. Спектры регистрировались в моде на отражение при помощи стандартной приставки на спектрометре Bruker IFS-48.

2. Результаты и обсуждение

Как показало изучение нами особенностей колебательных состояний разных модификаций углеродных материалов, полуширины фундаментальных мод фуллеренов C₆₀ и нанотрубок значительно уже полуширин линий графита (рис. 1). Можно предположить, что взаимодействие между молекулами этих форм углерода (C₆₀ и нанотрубок)

очень слабое, и они проявляют свойства отдельных молекул даже в кристаллической фазе.

Спектры показали также наличие С-Н, С-Н, С-О молекулярных групп (рис. 1). Их положение практически не отличается от соответствующих полос в порошке графита, однако полуширина приблизительно на 30–50 % меньше, чем в графите, а интенсивность в 4–10 раз больше.

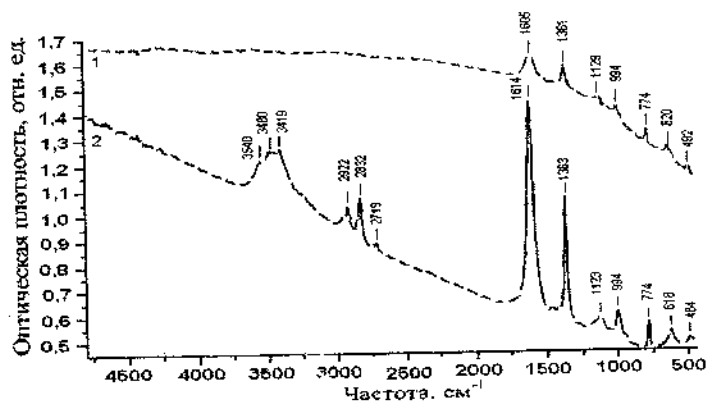


Рис. 1. Фурье-спектры ультрадисперсного графита (1) и углеродных нанотрубок (2)

Возможно, что усиление сигнала от молекулярных групп примесей сажи в колебательном спектре связано с наличием нанотрубок. В образцах обнаруживали нанотрубки с различными диаметрами, поэтому можно полагать, что среди них есть как металлические, так и полупроводниковые трубки. Последнее подтверждают и данные КР-спектроскопии. Значит, в таких нанотрубках под действием света могут возбуждаться поверхностные плазмоны и, следовательно, возможно получить эффект усиления оптических сигналов аналогично тому, как это регистрируется для молекул, адсорбированных на металлической поверх-

ности [4]. Колебательные моды и их отнесение приведены в табл. 1.

Таблица 1

Положение максимумов поглощения углеродных нанотрубок и ультрадисперсного порошка графита

Углеродные нанотрубки	Графит	Углеродные нанотрубки [5]	Отнесение
3540	-		¹ O-H
3480	-		¹ O-H
3419	-		¹ O-H
2922	-	2922	² C-H
2832	-	2851	³ C-H
2719	-		¹ NH ⁺
-	-	1718	¹ C=O
1614 (42)	1605 (77)	1632	¹ C=C
1363 (18)	1361 (27)	-	¹ N-C
1156	1160	1155	¹ C-C, C-O
1123	1129		¹ C-C, C-O
994	994		¹ C-C, C-O
774	774		⁴ CH ₂
618	620		Примесные состояния
484	492		-//-

Примечание. ¹ Валентные колебания, ² асимметричные, ³ симметричные, ⁴ деформационные

Изменения колебательных мод ДНК могут свидетельствовать о взаимодействии между ДНК и нанотрубками. Взаимодействие подтверждается изменениями маркер-

ных полос ДНК. В области ОН-, NH- и СН-валентных орбиталей наблюдается преобразование водородных связей, которое проявляется в усилении поглощения на частотах 3200–2800 см^{-1} (рис. 2).

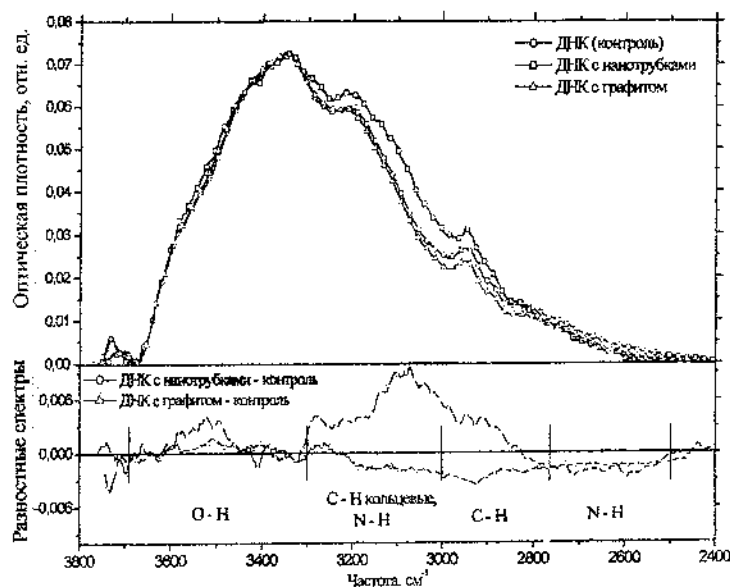


Рис. 2. ИК-спектры ДНК (—○—), ДНК с ультрадисперсным графитом (—△—) и ДНК с углеродными нанотрубками (—□—)

Относительная интенсивность колебаний оснований возрастает в два раза в спектре ДНК с нанотрубками по отношению к контрольной ДНК. В спектре комплекса ДНК с нанотрубками на 10% увеличилась интенсивность плеча колебания оснований на частотах 1693 и 1604 см^{-1} (рис. 3).

Колебание асимметрического фосфата смещено на 10 см^{-1} в область низких частот (с 1235 см^{-1} (А-форма) до 1225 см^{-1} (В-форма)) [6, 7], его интенсивность увеличилась на 20 %, а полуширина возросла на 5 см^{-1} . Отношение ин-

тенсивности полосы симметрического фосфата к полосе асимметрического фосфата возросло в два раза для комплекса ДНК с нанотрубками.

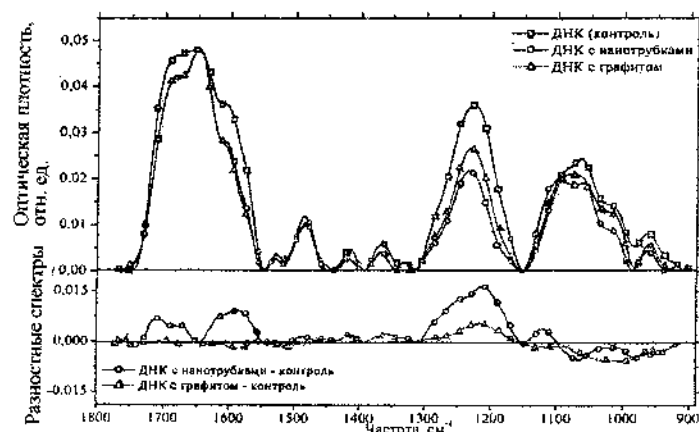


Рис. 3. ИК-спектры ДНК (—○—), ДНК с ультрадисперсным графитом (—△—) и ДНК с нанотрубками (—□—) в области $900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Разностные спектры ДНК с нанотрубками – контроль (—□—) и ДНК с графитом – контроль (—△—)

Интенсивность колебаний сахаров в области $900\text{--}750\text{ см}^{-1}$ возросла в 1,5 раза: положения полос для раствора ДНК с нанотрубками смещены, например, от 832 до 837 см^{-1} и от 785 до 789 см^{-1} (рис. 4). Для некоторых образцов ДНК с нанотрубками не зарегистрированы А-формы сахаров.

Поэтому, по нашему предположению, нанотрубки приводят к А-В конформационному переходу в некоторых фрагментах сахарофосфатного остова ДНК, что согласуется с моделью взаимодействия, в которой ДНК закручивается вокруг нанотрубки (рис. 5). Спектры различных уча-

стков образца показали его высокую неоднородность и соответственно взаимодействие ДНК с нанотрубкой может проходить и другим образом, например втягиванием конца ДНК в нанотрубку.

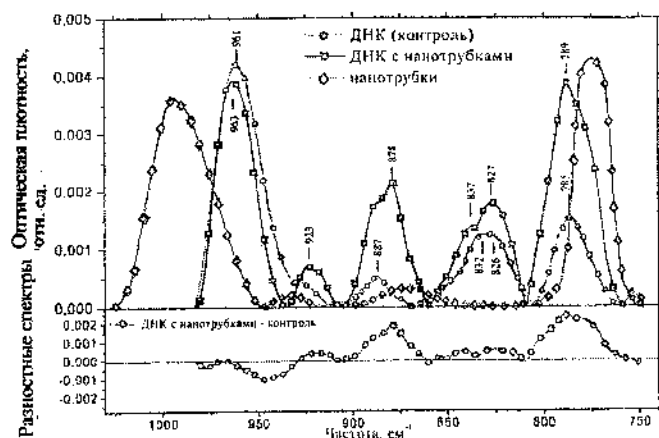


Рис. 4. Фурье-спектры ДНК (—○—), ДНК с карбоновыми нанотрубками (—□—) и нанотрубки (—◇—) в области 750-1000 см^{-1} . Разностный спектр ДНК с нанотрубками – контроль (—○—)

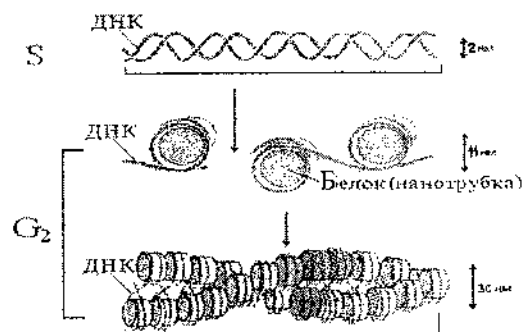


Рис. 5. Модель взаимодействия ДНК с нанотрубками

Заключение

В результате анализа колебательных спектров ДНК с трубками следует сделать вывод об изменениях в структуре ДНК. Эти изменения можно интерпретировать как А-В переход и стабилизацию структуры. Одновременно наблюдаются участки структуры, которые трудно отнести к известным каноническим формам.

Полученные данные вполне могут описывать известную из литературы модель ДНК, накрученную на остов нанотрубки.

Литература

1. Guo Z., Sadler P. and Tsang S. C. Immobilization and visualization of DNA and proteins on carbon nanotubes // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 701.
2. Bordyuh A., Dovbeshko G. I., Andrievsky G. V., Klochkov V. K. Comparative analysis of two aqueous colloidal solution of C₆₀ fullerene // *Phys. Chem.* 2001. <http://preprint.chemweb.com/physchem/0107005>.
3. Dovbeshko G. I., Chegel V. I., Gridina N. Y., Repnytska O. P., Shirshov Y. M., Tryndiak V. P., Todor I. M., Solyanik G. I. Surface enhanced infrared absorption of nucleic acids from tumour cells: an FTIR reflectance study // *Biospectroscopy*. USA. 2002.
4. Dovbeshko G. I., Chegel V. I., Gridina N. Y., Repnytska O. P., Shirshov Y. M., Tryndiak V. P., Todor I. M. Surface enhanced infrared absorption of nucleic acids on gold substrate // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2001. Vol. 4, No. 3. P. 202–206.
5. Chan Y. et al. Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material // *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, No. 9. P. 1423–1431.

6. Schrader B. Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Application. Weinheim. New-York-Basel-Cambridge-Tokio, 1995. P. 765.
7. Liquier J., Akhebat A., Taillandier E., Ceolin F., Huynh Dinh T., Igolen J. Characterisation by FTIR spectroscopy of the oligoribonucleotide duplexes r (A-U)₆ and r (A-U)₈ // Spectrochimica Acta A. 1991. Vol. 47. Pp. 177-186.

STUDY OF CARBON-CONTAINING MATHERIALS AND THEIR INTERACTION WITH BIOLOGICAL MOLECULES

**E. Obraztsova¹, S. N. Bokova¹, G. I. Dovbeshko²,
O. P. Repnistka², Ya. V. Shtogun³**

¹Institute of General Physics, Leninski ave., 53, Moscow
117924, Russia; elobr@kapella.gpi.ru

²Institutue of Physics, National Academy of Science of Ukraine,
Nauki ave., 46, Kyiv, 03039, Ukraine; galyna@ukma.kiev.ua

³National Taras Shevchenko University, Vladimirovskaia str.,
64, Kyiv, 01033, Ukraine; slava_ua@mail.univ.kiev.ua

The presence of more intensive (3-7 times) and narrow (10-20 %) lines in IR spectra comparing to those of graphite has been shown. The presence of these lines was connected with existence C-N, C-C and C-H groups. Spectroscopic peculiarities of interaction of DNA with nanotubes have been studied. Observed changes in position and intensity of phosphate groups, sugars and chemical bases show the stabilisation of DNA structures and describe model of interaction DNA and nanotubes.

**ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ
И СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННОГО УГЛЕРОДА
В СОСТАВЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН**

**А. М. Сафонова¹, Л. Е. Шпилевская¹, А. И. Буря²,
О. В. Бежок¹**

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; safonova@igic.bas-net.by

²Днепропетровский государственный аграрный универси-
тет, Днепропетровск, Украина; bai@ua.fm

Показана перспективность использования метал-
лоуглеродных волокон, содержащих в своем со-
ставе высокодисперсные металлы подгруппы же-
леза и наноразмерный структурно
упорядоченный углерод, в качестве наполнителя
при получении термостойких полимерных мате-
риалов с высокими теплофизическими и триболо-
гическими характеристиками.

Известно, что ультрадисперсные частицы никеля, ко-
бальта, меди и других металлов, полученные термолизом
металлополимерных прекурсоров, являются эффективны-
ми противоизносными модификаторами пластичных сма-
зок и смазочных масел [1]. Низкоразмерные частицы ме-
таллов формируют разделительную пленку и «залечивают»
микродефекты на поверхностях трения. Высокий противо-
износный эффект получен при сочетании наночастиц ме-
таллов с дисперсными частицами сухих смазочных мате-
риалов (СМ) – графита, дисульфида молибдена, фторола-

ста. При трениях таких СМ формируется устойчивая пленка, снижающая уровень контактных напряжений и предотвращающая явления задира и микросхватывания поверхностей трения.

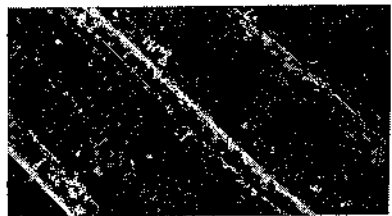
В ИОНХ НАН Беларуси разработаны металлоуглеродные волокна (Me-УВ), содержащие в своем составе 20-30 мас. % высокодисперсных металлов, в том числе никеля, кобальта, железа и/или их сплавов [2, 3], которые при температуре термической обработки 800–900 °С катализируют образование фазы наноразмерного структурно упорядоченного углерода, структурным элементом этого углерода являются графеновые слои. Такие Me-УВ содержат как высокодисперсные металлы, так и наноразмерный структурно упорядоченный углерод и поэтому представляют особый интерес для использования в качестве эффективных противоизносных модификаторов СМ и получения углепластиков (УП), применяемых для изготовления деталей, работающих в узлах трения.

Разработанный способ изготовления Me-УВ, включающий термическую обработку в инертной атмосфере гидратцеллюлозных (ГЦ) волокон, импрегнированных солями неорганических кислот, позволил получить широкий ассортимент Me-УВ, содержащих высокодисперсные частицы никеля, кобальта, железа и сплавы Co-Fe, Ni-Co, Co-Sm, Ni-Mn. Размер частиц металла составляет 3–20 нм в зависимости от анионного состава вводимых в ГЦ-солей и температурно-временного режима термической обработки системы ГЦ – соль.

Предложенные рядом авторов [4] механизмы роста упорядоченных углеродных наноструктур на поверхности металлических катализаторов характеризуются наличием

трех общих стадий: растворение углерода в металле, формирование углеродного зародыша на поверхности частиц металла и рост углеродного зародыша, приводящий к образованию тех или иных углеродных продуктов. Размер углеродного зародыша определяет тип углеродных отложений, формирующихся на поверхности каталитической частицы. В нашем случае на поверхности металлических частиц, находящихся в структуре Me-УВ, формируется турбостратный углерод с $d_{002} = 0,344$ нм и графитовые нановолокна, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах рефлексов с $d_{002} = 0,337$ нм (размер областей когерентного рассеяния по осям a и c составляет 3,3 и 0,8 нм соответственно). Так, например, рентгенофазовый анализ образцов Ni-УВ, полученных на основе ГЦ-NiCl₂, показал, что уже при температуре термической обработки (ТТО) 400 °С происходит восстановление продуктов термоллиза NiCl₂ до металлического никеля. На рентгенограмме данного образца фиксируются небольшие диффузные рефлексы при $2\theta \cong 44^{\circ}30'$, 52° , $76^{\circ}40'$, $93^{\circ}20'$, указывающие на высокую дисперсность фазы восстановленного никеля (размер частиц никеля, рассчитанный по уширению рентгеновских линий [5], составляет 3–4 нм). С увеличением ТТО рефлексы металлического никеля сужаются, а интенсивность их возрастает, что свидетельствует об уменьшении степени дисперсности металла. Так, размер частиц никеля в образце Ni-УВ с ТТО 900 °С составляет 20 нм (рис. 1). На рентгенограммах исследуемых образцов фиксируется также характерный для турбостратного углерода диффузный рефлекс при $2\theta \cong 24^{\circ}$ с $d_{002} = 0,37$ нм, интенсивность которого с повышением температуры возрастает. При температуре 800 °С на фоне этого рефлекса появляет-

ся небольшой рефлекс при $2\theta \cong 26^{\circ}10'$ с $d_{002} = 0,337$ нм (рис. 2). С увеличением ТТО его интенсивность возрастает. Появление новой фазы структурно упорядоченного углерода связано с каталитическим влиянием никеля на процесс структурирования углерода.



x5000

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок Ni-УВ с ТТО 900 °С

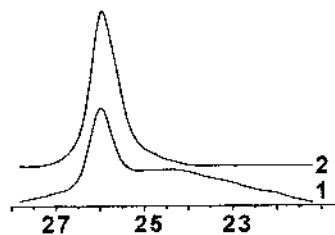


Рис. 2. Рентгенограммы: 1 – Ni-УВ с ТТО 800 °С; 2 – Ni-УВ с ТТО 900 °С

Наличие наноразмерного упорядоченного углерода и высокодисперсного металла в составе Me-УВ оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства. Введение данных волокон в состав полимеров позволяет придать им новый комплекс свойств. Оценка изменения физико-химических свойств полимеров при введении в них Me-УВ проведена на примере фенилона.

Выбор фенилона обусловлен тем, что изделия из него имеют высокую работоспособность в узлах трения машин, работающих со смазкой в жестких и экстремальных условиях эксплуатации. Однако при трении в сухом режиме они имеют высокий коэффициент трения, что ограничивает их нагрузочную способность.

В связи с этим для создания УП с улучшенным комплексом свойств, фенилон С-2 армировали Ni-углеродными волокнами длиной 3 мм, полученными в форме жгута или ленты. Композиции готовили методом сухого смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле, после чего перерабатывали в блочные изделия методом компрессионного прессования.

Результаты термических исследований свидетельствуют о том, что армирование фенилона С-2 указанными выше образцами Ni-УВ оказывает практически одинаковое влияние на повышение термостойкости УВ (в среднем на 30–40 град.). Влияние исследуемых образцов Ni-УВ на другие физико-химические свойства УП различно. Образец Ni-УВ-жгут оказывает существенное влияние на снижение (в 2 раза) удельной теплоемкости и уменьшение (в 1,3 раза) температурного коэффициента линейного расширения УП. В то же время образец Ni-УВ-лента обеспечивает увеличение коэффициентов тепло- и температуропроводности в среднем в 2,1–2,4 раза и существенно улучшает трибологические свойства УП. В частности установлено, что коэффициент трения УП в этом случае снижается в 3 раза, а износостойкость увеличивается более чем в 12 раз.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение Ni-УВ в фенилон С-2 позволяет существенно улучшить теплофизические и трибологические характеристики данного полимера. Изменяя свойства металлоуглеродных наполнителей, можно направленно регулировать те или иные физико-химические свойства разрабатываемых УП.

Следует отметить, что на Светлогорском РУП «СПО «Химволокно» налажен выпуск ряда Me-УВ, в том числе Ni-УВ; это открывает широкую возможность их практического использования для создания антифрикционных материалов, работающих в условиях высоких нагрузок и температур.

Литература

1. Волобуев Н. К., Данилов В. Д., Кузнецов А. А. Влияние ультрадисперсных порошков металлов на свойства смазочных материалов // Трение и износ. 1994. Т. 15, № 5. С. 871–875.
2. Сафонова А. М., Ермоленко И. Н., Апанасенок В. И. и др. Формирование структуры и свойств никель-углеродных волокон // ЖПХ. 1991. № 11. С. 2447–2450.
3. Сафонова А. М., Щуревич О. А., Батура С. В. Исследование процессов карбонизации Ni-Mn-содержащей гидратцеллюлозы и формирования структуры Ni-Mn-углеродных волокон // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 89–93.
4. Кузнецов В. Л., Усольцева А. Н., Мазов И. Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов // Рос. хим. журн. 2004. Т. 43, № 5. С. 37–45.
5. Маргынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров // Л.: Химия, 1972. С. 96.

**FORMATION OF HIGHLY DISPERSED METALS
AND STRUCTURE-ORDERED CARBON
IN METAL-CARBON FIBRES**

**A. M. Safonova ¹, L. E. Shpilevskaya ¹, A. I. Burya ²,
O. V. Bezhok ¹**

¹Institute of general and inorganic chemistry NAS of Belarus,
Minsk

²Dnepropetrovsk state agrarian university, Ukraine

It is shown that metal-carbon fibres which contain highly dispersed metals of ferrous subgroup and nanosized structure-ordered carbon are the perspective fillers for obtain of heat resistant polymer materials with high heat-physical and tribological characteristics.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Fe
С ДОБАВЛЕНИЕМ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀**

**Ю. В. Корнеева¹, А. А. Новакова¹, Г. П. Окатова²,
Н. А. Свидуневич³, В. С. Урбанович⁴, А. В. Чуевский⁴**

¹Московский государственный университет им.

М. В. Ломоносова, Москва, Россия; orneeva_july@mail.ru

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

Минск, Беларусь; grpo@mail.ru

³Белорусский государственный технологический универ-

ситет, Минск, Беларусь; grpo@mail.ru

⁴Институт физики твердого тела и полупроводников НАН

Беларуси, Минск, Беларусь; urban@ifftp.bas.net.by

Методами конверсионной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции проведено исследование структуры и фазового состава композиционного материала на основе железа и фуллеренов. Проанализировано количество углерода, участвующее в образовании железоуглеродных фаз, а также выявлена железоуглеродная аморфная фаза, которая является границей зерен сверхтвердой углеродной фазы.

После того как в сентябре 1985 г. Крото, Смоли и их коллеги получили стабильные углеродные кластеры – фуллерены [1], во всем мире происходит активное изучение и поиски применения этих уникальных материалов. Одно из наиболее перспективных направлений – создание

новых композиционных материалов на основе фуллеренов с хорошими трибологическими характеристиками.

В работах [2,3] с использованием высоких давлений и высоких температур получены нанокompозиты на основе углеродных наноструктур и железа с образованием сверхтвердых частиц аморфного углерода. Сообщалось [4] об образовании нанокompозитов на основе Fe с добавками фуллереновой сажи и нанотрубок с необычным для Fe – C-материалов структурным состоянием – нанокристаллическими элементами структуры и частицами сверхтвердой углеродной фазы серого цвета с микротвердостью > 30 ГПа.

Цель данной публикации – исследование структуры и фазового состава полученного композиционного материала на основе железа и фуллеренов методами рентгеноструктурного анализа и конверсионной мессбауэровской спектроскопии.

Экспериментальная часть

Образцы изготовлены в Институте физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси (г. Минск) методом интенсивной высокотемпературной пластической деформации [4] из порошков карбонильного железа и наноуглеродных материалов – фуллереновой сажи, нанотрубок и фуллеренов C₆₀ (эталонные образцы) в соотношении 97:3 мас. %. Для исследования выбран эталонный образец Fe – 3% C₆₀.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Cu – K_α-излучения и графитового монохроматора. Дифракционные максимумы анализировались с использованием картотеки JCPDS.

Анализ структурного состояния поверхности образцов проводился методом селективной по глубине конверсионной мессбауэровской спектроскопии. Суть этого неразрушающего метода заключается в том, что на мессбауэровском спектрометре в геометрии обратного рассеяния с помощью пропорционального газоплотного детектора регистрируется резонансное конверсионное рентгеновское излучение, дающее информацию о структуре слоя толщиной порядка 20 мкм. Мессбауэровские спектры снимались при $T = 300$ К. В качестве источника γ -излучения служил изотоп $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ активностью 50 мКи. Моделирование экспериментальных спектров осуществлялось с использованием программы обработки мессбауэровских спектров UnivemMS.

Результаты и обсуждение

Рентгенограмма нанокompозита представлена на рис.1. Практически во всей области малых углов дифракции наблюдаются пики, отвечающие различным типам фуллеренов. Расшифровка дифракционной картины показала, что в процессе приготовления нанокompозита под влиянием высокой температуры и давления произошел частичный распад фуллеренов с образованием аморфного углерода и других типов фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82}) [5, 6].

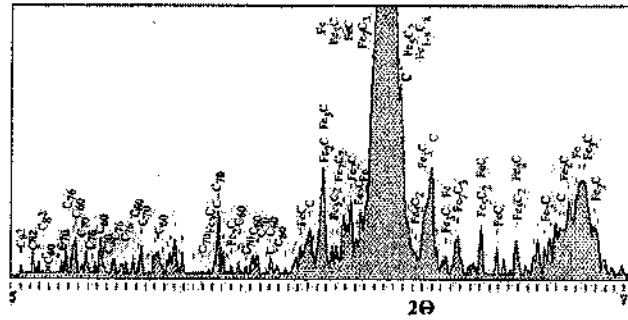


Рис.1. Рентгенограмма образца

Вышедший из структуры фуллеренов углерод активно провзаимодействовал с железом, что привело к образованию большого количества железоуглеродных фаз в образце. В центре дифракционной картины выделяется интенсивный пик, включающий в себя наиболее сильные дифракционные максимумы различных карбидов железа, а также пики α -Fe и углерода. Ряд твердых растворов, наблюдаемый на рентгенограмме $Fe_{1-x}C_x$ ($x = 0,055, 0,08, 0,09, 0,12, 0,14$), образует своеобразное гало вокруг этого максимума.

Второй очень размытый и интенсивный пик содержит в себе дифракционные максимумы карбидов и аморфного железа. Интенсивное гало вокруг этого пика свидетельствует о том, что в образце содержится некоторое количество аморфной фазы железа и углерода.

Так как проведенный рентгеновский анализ является качественным, то найти количественное соотношение фаз в образце и определить, сколько углерода вступило в реакцию с железом, не представляется возможным.

Использование порошка железа как основы для создания композиционного материала позволило эффективно применить структурно-чувствительный метод исследова-

ния наноструктурных материалов – мессбауэровскую спектроскопию.

Конверсионные мессбауэровские спектры чистого карбонильного α -Fe и полученного нанокompозита представлены на рис. 2. Параметры мессбауэровского спектра приводятся в табл. 1.

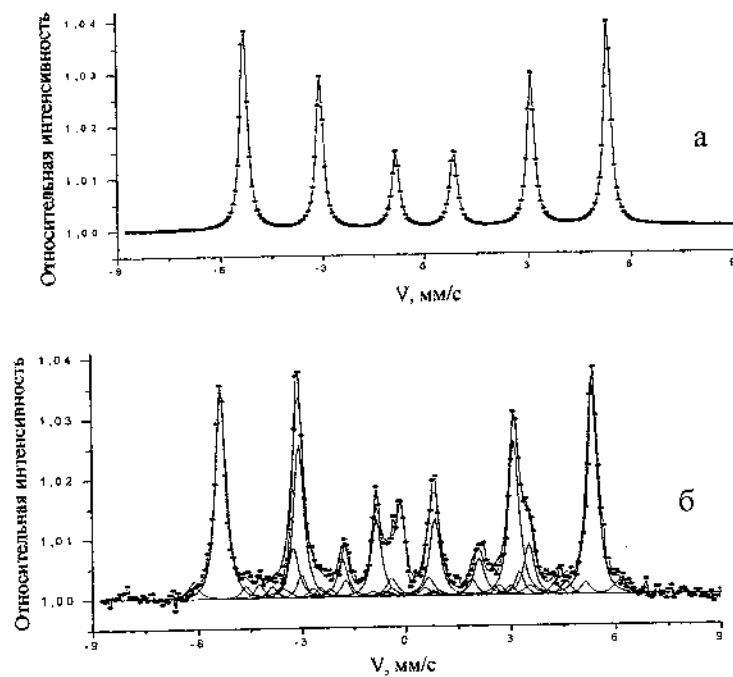


Рис.2. Мессбауэровские спектры чистого α -Fe (а) и исследуемого (б) образцов

Из сравнения этих спектров видно, что при формировании нанокompозита большое количество атомов железа прореагировало с углеродом. Как показывает анализ пара-

метров выделенных компонент мессбауэровского спектра, наиболее интенсивная компонента в спектре относится к фазе α -Fe. Изменения ширины линий (Γ) и значения напряженности магнитного поля ($H_{эфф}$) по сравнению со спектром чистого α -Fe (рис. 2, а), позволяют сделать вывод о том, что это мелкие частицы с небольшим количеством растворенного в них углерода (не более 3 ат. %).

Таблица 1

Параметры разложения мессбауэровского спектра образца

Структура	$H_{эфф}$, кЭ	δ , мм/с	Q, мм/с	Γ , мм/с	S, %
Аморфный Fe-C	379	0	0	0.40	4.51
α -Fe(C)	331	0	0	0.35	61.5
Fe ₈₄ C ₁₆	303	0.2	0.10	0.30	2.97
Fe ₈₁ C ₁₉	274	0.13	0.07	0.30	3.9
Fe ₇₈ C ₂₂	252	0.17	0.04	0.30	2.53
Fe ₃ C	210	0.13	0	0.35	13.9
Fe ₅ C ₂	194	0.09	0.04	0.30	5.9
γ -Fe		-0.13		0.30	4.9

Около 9,5 % от всей площади спектра составляет большое количество расширенных твердых растворов железа с углеродом – Fe_{1-x}C_x с различной взаимной концентрацией: x = 16, 19 и 22 [7].

Значительную часть спектра занимают компоненты карбидов железа – цементита Fe_3C и карбида Хегга Fe_5C_2 (около 20 %). При этом 5 % площади спектра составляет компонента, анализ параметров которой позволяет идентифицировать ее как фазу $\gamma\text{-Fe (C)}$.

Кроме того, в спектре образца наблюдается компонента, анализ ширины и параметров линии которой позволяет отнести ее к аморфному сплаву железа с углеродом. По-видимому, именно эта фаза является границей между металлическими наночастицами и сверхпрочной углеродной фазой, обнаруженной при исследовании данного образца с помощью микрорентгеноспектрального анализа и замера микротвердости [3].

Анализ площади каждой из компонент, а также процентного содержания углерода в каждой из наблюдаемых фаз позволяет сделать вывод о том, что около 73 % всего углерода связано с железом и около 27 % может образовывать сверхтвердую углеродную фазу.

Выводы

Исследование нанокompозита методами конверсионной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции позволило определить его фазовый состав.

Выявлено, что полученный нанокристаллический композит, представляет собой сложную смесь соединений. Часть фуллеренов под действием высокого давления и температуры распалась и выделившийся при этом углерод активно провзаимодействовал с железом. Это привело к образованию большого количества твердых растворов железа с углеродом, карбидов железа и аморфного соединения железа с углеродом.

Математическая обработка данных фазового анализа позволила рассчитать среднее количество углерода (около 27 % от исходного количества фуллеренов), не участвующего во взаимодействии с железом и образовавшего сверхтвердую углеродную фазу.

Литература

1. Kroto H. W., Heath Jr., Smalley R. E., et al. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. Vol. 318, No. 162.
2. Черногорова О. П., Дроздова Е. И., Блинов В. М., Мельник Н. Н. Термическая стабильность полученных из фуллеренов сверхтвердых частиц аморфного углерода в объеме металлической матрицы // Тез. докл. 1-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки». М., 2002. С. 204.
3. Банных О. А., Епанчинцев О. Г., Зубченко А. С. и др. Ударно-волновой синтез из фуллеренов и исследования алмазоподобной аморфной фазы // Докл. РАН. 1997. Т. 354, № 5. С. 628–631.
4. Свидинович Н. А., Окатова Г. П., Урбанович В. С. и др. Композиты на основе Fe с добавками фуллереновой сажи и нанотрубок с нанокристаллическими элементами структуры и частицами сверхтвердого углерода // Тез. докл. 4-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки». М., 2005. С. 40.
5. Kawada H., Fujii Y., Nakao H., Murakami Y., Watanuki T., Suematsu H. Structural aspects of C₈₂ and C₇₆ crystals studied by x-ray diffraction // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51, No. 14. Pp. 8723–8730.
6. Bauer-Grosse E., Caer G. Le // *Hyperfint Interaction*. 1986. Vol. 27. Pp. 297–300.

RESEARCH OF COMPOSITES ON THE BASIS OF FE WITH ADDITION OF A FULLERENE C₆₀

Yu. V. Korneeva¹, A. A. Novakova¹, G. P. Okatova²,
N. A. Svidunovich³, V. C. Urbanovich⁴, A. V. Chuevski⁴

¹M. V. Lomonosov state University, Moscow, Russia;

korneeva_july@mail.ru

²Institut of Powder Metallurgy of National Academy of Science of Republic of Belarus, Minsk, Belarus; gppo@mail.ru

³Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus;
gppo@mail.ru

⁴Institut of solid state and semiconductor physics of National Academy of Science of Republic of Belarus, Minsk, Belarus

By methods of conversion mossbauer spectroscopy and X-Ray diffraction it is carried out a research of structure and phase structure of a composite material on the basis of iron and fullerene.

The quantity of carbon participating in formation iron-carbon of phases is analyzed, and also the amorphous phase of iron-carbon which is border of grains of a superfirm carbon phase is revealed.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Fe-C₆₀

Э. М. Шпилевский¹, И. И. Васильев¹,
Н. А. Свидуневич², Г. П. Окатова³,
В. С. Урбанович⁴, А. В. Чуевский⁴

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: shpilevsky@itmo.by

²Белорусский государственный технологический универ-
ситет, г. Минск, Беларусь

³Институт порошковой металлургии БГ НПК ПМ НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, тел.(017)2213206

⁴ГНУ «Объединённый институт физики твёрдого тела и
полупроводников» НАН Беларуси, Минск, Беларусь;
e-mail: urban@ifftp.bas-net.by

В образцах, изготовленных из порошков карбо-
нильного железа и фуллеренсодержащей сажи
(Fe – (5–10) мас. % ФСС) спеканием под высоким
давлением выявлено образование трёх фаз. Микро-
твердость полученных сплавов составляет 5,8–6,7
ГПа. В пленочных образцах, изготовленных из по-
рошков карбонильного железа и фуллеренов C₆₀
(Fe–2 мас.% C₆₀) методом совместной конденсации
в вакууме, выявлено образование двух фаз. Нанот-
вердость таких сплавов составляет 9,2–10,1 ГПа.

Введение

Актуальной задачей современного материаловедения яв-
ляется поиск составов и разработка новых материалов, обла-
дающих физическими свойствами, обеспечивающими потребно-
сти современной техники. Использование новых углеродных
частиц (фуллеренов и углеродных нанотрубок) для сплавов на
основе железа особенно привлекательно, учитывая полученные

результаты по взаимодействию фуллеренов с другими металлами [1-3].

Методика эксперимента

Образцы для исследований приготавливали двумя способами. *Первый способ:* 1) из порошков карбонильного железа и фуллеренсодержащей сажи растиранием в яшмовой ступке с добавлением этилового спирта приготавливалась шихта (Fe – (5–10) мас. % ФСС), из которой под давлением около 1 ГПа прессовали цилиндрические заготовки диаметром 10 мм и высотой 2 мм. 2) Спекание производили на прессовой установке ДО 137А в устройстве высокого давления типа "наковальни с углублениями" при давлении 5 ГПа и температуре 2000 °С в течение 90 с. *Второй способ:* совместной конденсацией в вакууме на кремниевой подложке из атомно-молекулярного потока Fe и C₆₀. Для получения плёнок использовали два испарителя, что позволило обеспечить выбранные концентрации компонентов. Температура испарителей: для Fe – 1850 К и для C₆₀ – 720. Температура подложки при конденсации 473 К.

Исследование структуры проводилось с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM-5610 LV и LEO1455 VP. Микротвёрдость образцов, приготовленных спеканием под высоким давлением, определялась микротвердомером ПМТ-3, нанотвёрдость образцов, полученных методом совместной конденсации в вакууме, – нанотвердомером «Nano Indenter II».

Результаты эксперимента и их обсуждение

Структура шлифа и рентгенограмма образцов, изготовленных из порошков железа и фуллеренсодержащей сажи (Fe – (5–10) мас.% ФСС) спеканием под высоким давлением показаны на рис. 1, 2.



Рис. 1. Структура сплава Fe – фуллеренсодержащая сажа: общий вид с отдельными поликристаллическими включениями твердой фазы

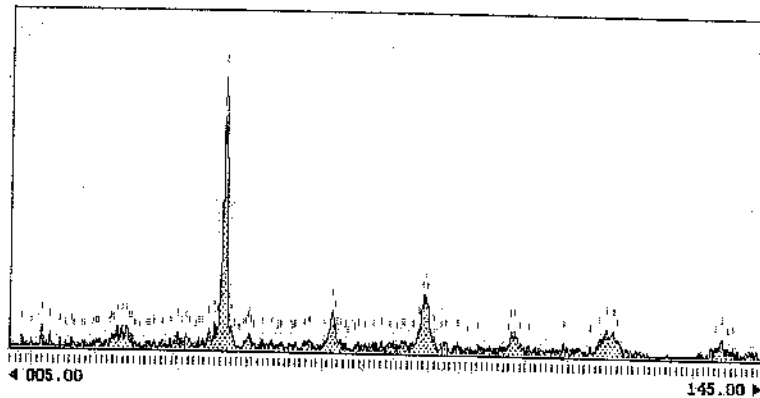


Рис. 2. Рентгенограмма композиционного сплава Fe – фуллеренсодержащая сажа

Анализ структур позволил выявить три фазы, содержащие разные доли углерода. Микротвердость полученного сплава 5,8–6,7 ГПа.

Исследование структуры пленочных образцов, изготовленных из порошка железа и фуллеренов C_{60} (Fe–2 мас. % C_{60}) методом совместной конденсации в вакууме, выявило образование двух фаз. На рис. 3 представлена структура одного из образцов. Нанотвердость полученных данным методом сплавов 9,2–10,1 ГПа.



Рис. 3. Изображение поверхности пленок Fe – C_{60} , полученное растровой электронной микроскопией

Таким образом, используя фуллерены можно получать сплавы на основе железа с высоким содержанием углерода.

Выводы

1. В образцах, изготовленных из порошков карбонильного железа и фуллеренсодержащей сажи (Fe – (5–10) мас. % ФСС), выявлено образование трёх фаз. Микротвердость сплавов 5,8–6,7 ГПа.

2. В пленочных образцах из порошков карбонильного железа и фуллеренов C₆₀ (Fe–2 мас. % C₆₀) методом совместной конденсации в вакууме обнаружены две фазы. Нанотвердость сплавов 9,2–10,1 ГПа.

Литература

1. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые плёнки: получение, свойства, применение // Алмазные плёнки и плёнки родственных материалов. Харьков: НИЦ ХФТИ, Констаната. 2003. С. 242–264.
2. Dmytrenko O. P., Kulish N. P., Prylutskyu Yu. I., Shpilevskiy E. M., Bely N. N., Gubanov V. A., Hietschold M., Schulze S., Ulanski J., Wojciechowski R., Kozanecki M. and Scharff P. Raman spectra and structure of thin Cu – C₆₀ films // Thin Solid Films. 2004. No. 59. Pp. 259–267.
3. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые материалы и структуры // Высокие технологии в промышленности России. М.: ОАО ЦНИТИ “ТЕХНОМАШ” 2005. С. 122–130.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF Fe-C₆₀ ALLOYS

E. M. Shpilevsky¹, I. I. Vasilev¹, N. A. Svidunovich²,
G. P. Okatova³, V. S. Urbanovich⁴, A. V. Chuevski⁴

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: shpilevsky@itmo.by

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

³State Scientific Institution "Powder Metallurgy Institute", National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, phone (017)2213206

⁴The Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: urban@ifttp.bas-net.by

Formation of three phases in specimens produced from powders of carbonyl iron and fullerene-containing soot (Fe-5÷10 mass % of fullerene-containing soot) by means of high temperature intensive plastic deformation method have been discovered. Microhardness of produced alloys is 5,8–5,7 GPa. Formation of two phases in film specimens produced from powders of carbonyl iron and fullerenes C₆₀ (Fe-2 mass % C₆₀) by means of combined condensation in vacuum method have been disclosed. Microhardness of produced alloys is 9,2–10,1 GPa.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА И ФУЛЛЕРЕНОВ

Э. М. Шпилевский¹, В. Ф. Стельмах¹, С. Мунхцэцэг¹,
Ч. Ганзориг², Р. Галбадрах³, Г. Шилагарди³, Х. Цоохуу³,
Л. Энхтур³, Ж. Ванчинхуу³, С. Эрдэнэбат³,
Г. Эрдэнэ-Очир³, Б. Дэлгэрцэцэг³

¹Белорусский государственный университет, г. Минск,
Беларусь; e-mail: eshpilevsky@rambler.ru

²Токийский технологический институт, Япония;
e-mail: ganzo@bio.titech.ac.jp

³Монгольский национальный университет, г. Улан-Батор,
Монголия; e-mail: gshilagardi@yahoo.com;
rgalaa@yahoo.com

Обнаружено необратимое тушение фотофлуоресценции композиционных плёнок органического полупроводника и фуллеренов ультрафиолетовым облучением с длиной волны 254 нм. Тушение сопровождалось исчезновением двух сильных краевых полос при 260 и 390 нм из спектра поглощения плёнок, что, возможно, связано с разложением комплексообразующих молекул полимера.

Введение

Для придания материалу требуемых физико-механических характеристик вводят наполнители различного состава и дисперсности. Введение в полимер высокодисперсных частиц может вызывать появление в полимере собственных зародышей структурообразования, которые, в

свою очередь, могут влиять на процессы формирования надмолекулярной структуры полимерной матрицы.

В представленной работе исследовалось влияние ультрафиолетового облучения на оптические спектры поглощения слоев органических полупроводников и фуллеренов C_{60} .

Эксперимент и его обсуждение

Исследовались структуры органический полупроводник – фуллерит (толщина слоёв 5–50 нм), размещенные между проводящими слоями оксида олова и алюминия на стеклянной подложке. В качестве полупроводниковых слоев выбраны полупроводник n-типа 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) и полупроводник p-типа N-diphenyl – 3-methylphenyl – 1,1-biphenyl – 4,4-diamine (TPD). Приготовление слоев осуществлялось по вакуумной технологии.

Для измерения оптических спектров поглощения однослойных и двухслойных плёнок порошки (Alq_3 и TPD) напылялись на кварцевую подложку сквозь прямоугольное отверстие подвижной маски. При начальном положении маски испаряется вещество x (например, TPD) и затем маска передвигается на вторую позицию без нарушения вакуума и испаряется вещество y (например, полимер Alq_3). В результате такого напыления на одной подложке получают три плёнки: x, y, x + y, позволяющие одновременное измерение их спектров поглощения. Толщина отдельных слоев (40 ± 10) нм.

При искусственном освещении свежеприготовленных образцов получали до 60 мВ фотоЭДС без внешней нагрузки и плотность тока короткого замыкания до 8 мкА/см². После 24 ч хранения в обычных условиях эти

показатели снижались в 2–4 раза. Для освещения использовался концентрированный, отфильтрованный от инфракрасной части свет от лампы накаливания в 300 Вт.

Спектры поглощения (оптической плотности) этих плёнок измерялись при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-16 в спектральной области 200–700 нм с разрешением не хуже 1–2 нм. Спектры свежеприготовленных плёнок показаны на рис.1.

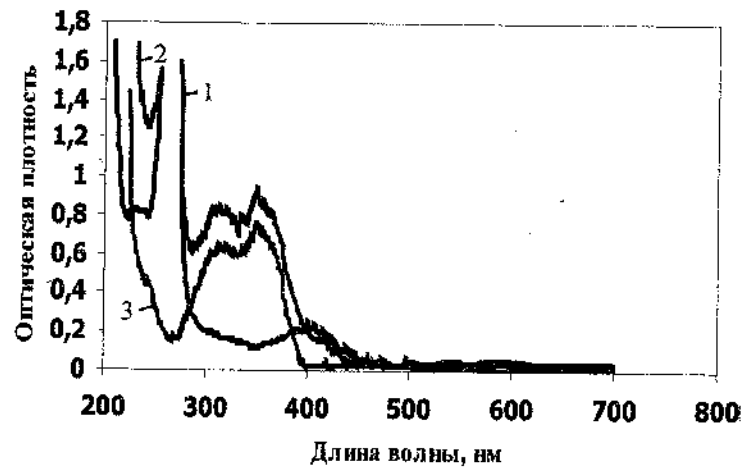


Рис. 1. Спектры поглощения свежеприготовленных плёнок, измеренные при обычных лабораторных условиях: 1 – Alq_3 ; 2 – TRD; 3 – $Alq_3 + TRD$

Данные спектры поглощения качественно совпадают со спектрами, полученными в [1, 2]. Край оптического поглощения полимера Alq_3 (рис.1) начинается от двух сильных полос с центрами при 260 и 390 нм. Возможно, эти полосы возникают в результате электронных перехо-

дов в комплексообразующих молекулы Alq_3 [2, 3]. Чтобы проверить такое предположение, проведены эксперименты с образцами, подвергнутыми ультрафиолетовому воздействию (от ртутной лампы со спектральным фильтром, пропускающим 7 мВт/см^2 в пределах резонансной линии ртути 254 нм).

В начале облучения наблюдается яркая фотофлуоресценция от всех образцов, при этом слой Alq_3 излучает зеленый цвет, TPD – синий, TPD + Alq_3 – голубовато-зеленый. С увеличением времени облучения интенсивность фотофлуоресценции постепенно ослабевает и становится незаметной в затемнённой комнате после 3–5 ч облучения. Тушение фотофлуоресценции не оставляет видимых признаков структурных деградаций и фотоокисления, т. е. после облучения цвет пленок не меняется и не возникает в них светорассеяние или помутнение. Однако данное тушение неоднозначно отражается в спектрах поглощений пленок: в пленке TPD край поглощения не меняется, а в облучённой пленке Alq_3 краевые полосы при 260 и 390 нм почти полностью исчезают из спектра (рис. 2).

Под воздействием ультрафиолетового облучения Alq_3 , по-видимому, переходит в другие зарядовые состояния. Как показано в [4], радикализация Alq_3 приводит к смещению и изменению интенсивности краевых полос, а не к их ликвидации. Поэтому данное резонансное тушение фотофлуоресценции Alq_3 можно связывать с разрушением молекулы Alq_3 .

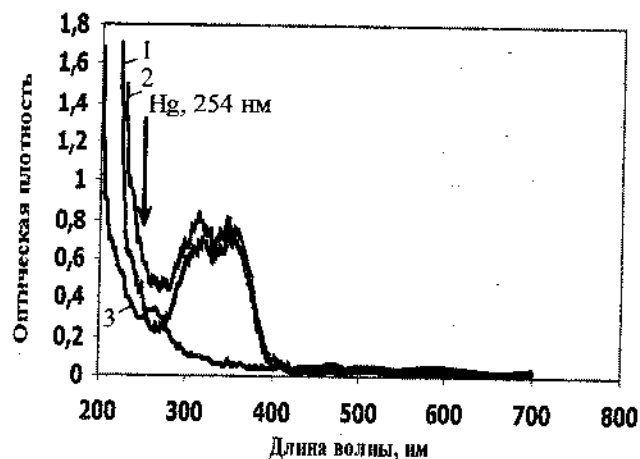


Рис. 2. Спектры поглощения облучённых пленок.
 Длина волны облучения 254 нм, мощность источника
 7 мВт/см^2 , время экспозиции 9 ч : 1 – Alq_3 ; 2 – TRP;
 3 – $\text{Alq}_3 + \text{TRP}$

Выводы

1. Обнаружено необратимое тушение фотофлуоресценции плёнок Alq_3 ультрафиолетовым облучением с длиной волны 254 нм.
2. Тушение сопровождалось исчезновением двух сильных краевых полос при 260 и 390 нм из спектра поглощения плёнок, что, вероятно, обусловлено разложением комплексообразующих молекулы полимера Alq_3 .

Литература

1. Ganzorig С., Fujihira М. A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81, No. 17. Pp. 3137–3139.

2. Aziz A., Narasimhan K. L. Optical absorption in Alq // Synthetic Metals. 2001. No. 122. Pp. 53–54 .
3. Ravi Kishore V. V. N., Aziz A., Narasimhan K. L., Periasamy N., Meenakshi P. S., Wategaonkar S. On the assignment of the absorption bands in optical spectrum of Alq₃ // Synthetic Metals. 2002. No. 126. Pp. 199–205.
4. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., Sironi A. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) // J. Am. Chem. Soc. 2000. No. 122. Pp. 5147–5157.

SPECTRA OF ABSORPTION OF THE ORGANIC SEMICONDUCTOR AND FULLERENES

**E. M. Shpilevsky¹, V. F. Stelmah¹, S. Munhtsetseg¹,
C. Ganzorig², R. Galbadrah³, G. Shilagardi³, H. Tsoohuu³,
L. Enhtur³, Z. Vanchinhuu³, S. Erdenebat³,
G. Erdene-Ochir³, B. Delgertsetseg³**

¹Belarus the state university, Minsk. Byelorus;
e-mail: eshpilevsky@rambler.ru

²Tokyo Institute of Technology, Japan;
e-mail: ganzo@bio.titech.ac.jp

³Mongolian national university. Ulaanbaatar, Mongolia;
e-mail: gshilagardi@yahoo.com

Irreversible suppression of photofluorescence composite
плёнок the organic semiconductor and fullerenes a ultra-violet
irradiation with length of a wave 254 nanometers is revealed.
Suppression is accompanied by disappearance of two strong
regional strips at 260 and 390 nanometers from a spectrum of
absorption films.

Именной указатель

Адашкевич С. В.	16	Векессер Н. А.	70
Адеев В. М.	319	Витязь П. А.	3
Адериха В. Н.	95, 102	Власукова Л. А.	56
Альварез-Зауко Е.	188, 195	Волков С. В.	148
Архангельский И. В.	285	Володин А. А.	292, 299
Байсюк Е. В.	188, 195	Воронова Е. И.	102
Байтингер Е. М.	70, 181	Вырко С. А.	260, 265
Баран Л. В.	219	Галбадрах Р.	364
Бежок О. В.	342	Галенчик В. О.	75
Бережная Л. Ш.	35	Ганзориг Ч.	364
Березовская Н. И.	188	Головин Ю. И.	115, 121, 127
Блинов С. В.	142	Головко Э. И.	319
Бокова С. Н.	333	Горина Е. А.	162
Борздов В. М.	75	Горленко Л. Е.	135
Борковская О. Ю.	188, 195	Гречихин Л. И.	155
Боровик Ф. Н.	312	Губайдуллин А. Т.	35
Бородина Т. И.	175	Губская В. П.	35, 41
Бубель О. Н.	260, 265	Дмитрук И. Н.	188
Бурлакова Т. В.	306	Дмитрук Н. Л.	188, 195
Буря А. И.	342	Довбешко Г. И.	333
Валендо А. Я.	102	Домрачев Г. А.	162
Ванчинхуу Ж.	364	Дэлгэрцэцэг Б.	364
Васильев И. И.	358		
Васильев Л. Л.	88, 201	Егоров А. В.	285
		Емельянова Г. И.	135

Ефимов О. Н.	292	Комарова В. И.	277
Ефремов Ю. Я.	35,	Конарев Д. В.	115,
	41		121
Жданок С. А.	3,	Кондратенко О. С.	188
	225	Корнеева Ю. В.	349
Жерноклетов Д. М.	175	Краснов А. П.	270
Жорник В. И.	81	Кречетов А. В.	285
Жук А. З.	169,	Кузнецова О. В.	162
	175	Кулаков А. Г.	201
Журавлёв А. С.	88	Кульбачинский В. А.	285
		Кущ С. Д.	277,
			306
Загинайченко С. Ю.	319	Куюнко Н. С.	306
Зверев В. В.	41	Кытин В. Г.	285
Ивахник А. В.	81	Литвинов А. Л.	115,
Исмаев И. Э.	35,		121
	41	Лопатин М. А.	162
		Лопатин Д. В.	115,
Казаков М. Е.	270		121,
Калакутская Л. В.	162		127
Канончик Л. Е.	201	Лунин В. В.	135
Карпович В. Б.	56	Луценко В. Г.	109,
Касумов Ю. А.	292,		213
	299	Лысюк Л. С.	148
Кетков С. Ю.	162	Любовская Р. Н.	115,
Кирина И. К.	56		121
Кисляков Е. Ф.	260,		
	265	Мавринский А. В.	181
Кленина С. Я.	245	Мамонтова И. Б.	188,
Ковтун В. А.	63		195
Козлов В. М.	245	Матвеева Л. А.	232
Комаров А. И.	277	Меметов Н. Р.	142
Комаров Ф. Ф.	56,	Милявский В. В.	169,
	75		175

Моздыков В. А.	175	Покропивный В. В.	23
Морозов В. И.	35	Помыткин А. П.	319
Муноз Э.	56	Пройдак Ю. С.	245
Мунхцэцэг С.	364		
Мухуров Н. И.	56	Рашкован И. А.	270
		Репницка О. П.	333
Настапова Н. В.	35, 41	Рогозинская А. А.	319
		Родаев В. В.	121
		Рожкова В. С.	135
Науменко Д. А.	188, 195	Рожкова Н. Н.	135
		Рутковский И. З.	16
Негров В. Л.	142		
Нелоба П. Л.	232	Самодуров А. А.	127
Никитин В. А.	270	Самойлович М. И.	48
Николаев Р. К.	127	Самохвалов П. С.	285
Новакова А. А.	349	Сафонова А. М.	342
Нодов К. Л.	41	Свидунович Н. А.	349, 358
Нолтинг Б.	181		
Нуретдинов И. А.	35, 41	Сибгатуллина Ф. Г.	35
		Скокан Е. В.	285
		Скороход В. В.	23
Образцова Е.	333	Соколов С. Н.	175
Объедков А. М.	162	Солнцев А. П.	95
Огенко В. М.	148	Стельмах В. Ф.	16, 364
Окатова Г. П.	349, 358	Столяров Р. А.	127
Пархоменко Н. И.	109	Талис А. Л.	48
Пасовец В. Н.	63	Тарасов Б. П.	292, 299, 306, 319
Пасынский А. А.	292		
Поденок С. Л.	253		
Поздняков Д. В.	75	Террадо Е.	56
Поклонский Н. А.	253, 260, 265	Тимофеева И. И.	319
		Титова С. Н.	162

Ткачев А. Г.	142	Штогун Я. В.	333
Турлаков Д. А.	142	Шувалова Н. И.	292
Умрихина М. А.	115	Шульга Ю. М.	292, 319
Урбанович В. С.	349, 358	Щербакова Л. Г.	319
Уткин А. В.	169	Щур Д. В.	319
Фазлеева Г. М.	41	Энхтур Л.	364
Федорук Г. Г.	16	Эрдэнэ-Очир Г.	364
Фортов В. Е.	169	Эрдэнэбат С.	364
Фурсиков П. В.	292, 299	Юхимчук В. А.	232
Хиврич В. И.	232	Якушев В. В.	169
Хищенко К. В.	169	Янилкин В. В.	35, 41
Хлынцев В. П.	245		
Ходос И. И.	299		
Хотыненко Н. Г.	319		
Цоохуу Х.	364		
Чуевский А. В.	349, 358		
Шаповалов В. А.	95, 102		
Шаповалов А. В.	88		
Шилагарди Г.	364		
Шпилевская Л. Е.	342		
Шпилевский Э. М.	3, 225, 232, 358, 364		

Содержание

Витязь П. А., Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Фуллеренсодержащие структуры для практических приложений.....	3
Адашкевич С. В., Рутковский И. З., Стельмах В. Ф., Федорук Г. Г. Многофотонные процессы в углеродных материалах с большими временами парамагнитной релаксации.....	16
Покропивный В. В., Скороход В. В. Классификация наноструктур по размерности и концепция инженерии формы поверхности в наноматериаловедении.....	23
Нуретдинов И. А., Губская В. П., Бережная Л. Ш., Сибгатуллина Ф. Г., Губайдуллин А. Т., Янилкин В. В., Настапова Н. В., Морозов В. И., Исмаев И. Э., Ефремов Ю. Я. Синтез новых функционально замещенных метанофуллеренов. Структура и свойства.....	35
Нодов К. Л., Фазлеева Г. М., Губская В. П., Янилкин В. В., Настапова Н. В., Исмаев И. Э., Ефремов Ю. Я., Зверев В. В., Нуретдинов И. А. Синтез новых фуллеропирролидинов на основе оксибензальдегидов. Структура и свойства.....	41
Самойлович М. И., Талис А. Л. Собираемые из геликоидов наноструктуры и конструкции алгебраической геометрии.....	48
Комаров Ф. Ф., Власукова Л. А., Муноз Э., Террадо Е., Мухуров Н. И., Карпович В. Б., Кирина И. К. Выращивание массивов углеродных нанотрубок CVD-методом на шаблонах из пористого оксида алюминия.....	56
Пасовец В. Н., Ковтун В. А. Исследование на-	

пряженно-деформированного состояния области взаимодействия компонентов порошковых систем медь - наноструктуры углерода.....	63
Векессер Н. А., Байтингер Е. М. Плазмоны в низкоразмерных углеродных структурах.....	70
Galenchik V. O., Pozdnyakov D. V., Komarov F. F., Borzdov V. M. Electron transport properties of armchair carbon nanotubes.....	75
Жорник В. И., Ивахник А. В. Влияние наноразмерных углеродных добавок на структуру пластичных смазок и износостойкость поверхностей трения.....	81
Васильев Л. Л., Журавлёв А. С., Шаповалов А. В. Теплообмен при испарении в порах капиллярного покрытия стенки мини-канала.....	88
Адериха В. Н., Шаповалов В. А., Солнцев А. П. Влияние ультрадисперсного углерода на износостойкость политетрафторэтилена.....	95
Валендо А. Я., Адериха В. Н., Воронова Е. И., Шаповалов В. А. Механические свойства композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полимеризационно наполненных ультрадисперсными алмазами.....	102
Луценко В. Г., Пархоменко Н. И. Композиционный материал наноуглерод-фрактальный кремний для Li-ионных аккумуляторов.....	109
Головин Ю. И., Лопатин Д. В., Умрихина М. А., Конарев Д. В., Литвинов А. Л., Любовская Р. Н. Радиационная проводимость донорно-акцепторных комплексов на основе фуллерена C ₆₀	115
Головин Ю. И., Лопатин Д. В., Родаев В. В., Конарев Д. В., Литвинов А. Л., Любовская Р. Н. Магнитно-полевые эффекты на фотопроводимости молекулярных комплексов на основе фуллеренов.....	121
Головин Ю. И., Лопатин Д. В., Николаев Р. К.,	

Самодуров А. А., Столяров Р. А. Термостимулированные токи и токи, ограниченные пространственным зарядом, в фуллерите C_{60}	127
Рожкова Н. Н., Рожкова В. С., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. В. Стабилизация водных дисперсий нанокластеров шунгитового углерода.....	135
Ткачев А. Г., Негров В. Л., Блинов С. В., Турлаков Д. А., Меметов Н. Р. Промышленное производство и применение наноструктурных углеродных материалов "таунит".....	142
Огенко В. М., Лысюк Л. С., Волков С. В. Формирование наноструктур углерода в электрическом поле.....	148
Гречихин Л. И. Аллотропия углерода.....	155
Титова С. Н., Горина Е. А., Калакутская Л. В., Домрачев Г. А., Обьедков А. М., Лопатин М. А., Кетков С. Ю., Кузнецова О. В. Синтез и свойства некоторых металлосодержащих производных фуллерена.....	162
Милявский В. В., Уткин А. В., Хищенко К. В., Якушев В. В., Жук А. З., Фортгов В. Е. Ударное сжатие и термодинамические свойства фуллерена C_{60} при высоких давлениях и температурах.....	169
Соколов С. Н., Милявский В. В., Бородин Т. И., Жерноклетов Д. М., Моздыков В. А., Жук А. З. Фазовые превращения фуллерена C_{70} с гексагональной плотноупакованной структурой при ударно-волновом нагружении в области давлений 8-19 ГПа.....	175
Байтингер Е. М., Нолтинг Б., Мавринский А. В. Температурная зависимость термоэдс полуметаллических углеродных нанотрубок.....	181
Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю., Мамонтова И. Б., Кондратенко О. С., Науменко Д. А., Байсюк	

Е. В., Альварез-Зауко Е., Березовская Н. И., Дмитрук И. Н. Оптические свойства химически и фотополимеризованных пленок фуллерена C_{60} на кремнии.....	188
Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю., Мамонтова И. Б., Науменко Д. А., Байсюк Е. В., Альварез-Зауко Е. Фотоэлектрические свойства диодных структур на основе кремния с химически и фотополимеризованными пленками фуллерена C_{60}	195
Васильев Л. Л., Канончик Л. Е., Кулаков А. Г. Активированный микропористый углерод как сорбент водорода.....	201
Луценко В. Г. Нанокристаллические покрытия на нитридных кристаллах карбида кремния.....	213
Баран Л. В. Структурно-фазовые изменения в пленках олово - фуллерит.....	219
Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Современные проблемы подготовки кадров, способных к разработке и реализации высоких технологий.....	225
Матвеева Л. А., Юхимчук В. А., Нелюба П. Л., Шпилевский Э. М., Хиврич В. И. Радиационная стойкость гетеросистем C_{60}/Si и $GeO_x/C_{60}/Si$	232
Кленина С. Я., Козлов В. М., Пройдак Ю. С., Хлынец В. П. Электроосаждение металл-фуллереновых покрытий из водных электролитов....	245
Поденок С. Л., Поклонский Н. А. Туннельный ток между двумя соосными одностенными углеродными нанотрубками.....	253
Поклонский Н. А., Кисляков Е. Ф., Бубель О. Н., Вырко С. А. Расчеты координации атома азота в решетке алмаза кластерным методом молекулярных орбиталей.....	260
Поклонский Н. А., Кисляков Е. Ф., Бубель О. Н., Вырко С. А. Характер чередования химических связей в углеродных нанотрубках.....	265

Рашкован И. А., Краснов А. П., Никитин В. А., Казаков М. Е. Влияние фуллероидов на прочностные и фрикционные свойства термопластов, армированных углеродными волокнами.....	270
Куц С. Д., Комарова В. И., Комаров А. И. Фуллереновая чернь как эффективная добавка в смазочные материалы.....	277
Егоров А. В., Кречетов А. В., Самохвалов П. С., Кытин В. Г., Скокан Е. В., Кульбачинский В. А., Архангельский И. В. Модифицированные фазы фуллерита C_{60} : синтез и свойства.....	285
Фурсиков П. В., Володин А. А., Касумов Ю. А., Шульга Ю. М., Шувалова Н. И., Ефимов О. Н., Пасынский А. А., Тарасов Б. П. Пиролитический синтез бамбукообразных углеродных нановолокон на серосодержащем Fe-Mo-катализаторе.....	292
Володин А. А., Фурсиков П. В., Касумов Ю. А., Ходос И. И., Тарасов Б. П. Корреляция между параметрами каталитического синтеза и структурой образующихся углеродных наноматериалов...	299
Куюнко Н. С., Куц С. Д., Бурлакова Т. В., Тарасов Б. П. Нанокластеры платины на рентгеноаморфном углероде как эффективные катализаторы гидрирования.....	306
Боровик Ф. Н. Структура трехкольцевых углеродных молекул и их ионов, содержащих четное число атомов.....	312
Шур Д. В., Хотыненко Н. Г., Щербакова Л. Г., Адеев В. М., Головки Э. И., Загинайченко С. Ю., Рогозинская А. А., Тимофеева И. И., Помыткин А. П., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М. Особенности выделения из растворов фуллеритов и их соединений методами электрохимии.....	319
Образцова Е., Бокова С. Н., Довбешко Г. И., Репницка О. П., Штогун Я. В. Изучение углерод-	

содержащих материалов и их взаимодействие с биологическими молекулами.....	333
Сафонова А. М., Шпилевская Л. Е., Бурия А. И., Бежок О. В. Формирование высокодисперсных металлов и структурно упорядоченного углерода в составе металлоуглеродных волокон.....	342
Корнеева Ю. В., Новакова А. А., Окатова Г. П., Свидуневич Н. А., Урбанович В. С., Чуевский А. В. Исследование композитов на основе Fe с добавлением фуллеренов C ₆₀	349
Шпилевский Э. М., Васильев И. И., Свидуневич Н. А., Окатова Г. П., Урбанович В. С., Чуевский А. В. Структура и свойства сплавов Fe-C ₆₀	358
Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф., Мунхцэцэг С., Ганзориг Ч., Галбадрах Р., Шилагарди Г., Цоохуу Х., Энхтур Л., Ванчинхуу Ж., Эрдэнэбат С., Эрдэнэ-Очир Г., Дэлгэрцэцэг Б. Спектры поглощения органического полупроводника и фуллеренов.....	364
Именной указатель.....	371

Научное издание

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Сборник научных трудов

Редактор Царькова Т. И.
Корректор Михалева Т. Г.

Подписано в печать 16.06.2006.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Усл. печ. л. 29,1. Уч.-изд. л. 15,7.
Тираж 300 экз. Заказ 64.

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.
220072, Минск, П. Бровки, 15.
ЛИ № 02330/0133066 от 30.04.2004 г.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. 220072, Минск, П. Бровки, 15.

